

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1980

УДК 541.64 : 539.2 : 547.31

О МОРФОЛОГИИ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ α -ОЛЕФИНОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА — НАТТА

Попов В. П., Литвинов И. А., Вольф Ю. И.

Методом растровой электронной микроскопии изучены полимерные композиции, полученные последовательной полимеризацией бутена-1 и этилена. Содержание полибутена в композициях варьировалось от 20 до 80 вес. %. Были исследованы как полимеризаты, полученные в ходе синтеза, так и образцы после удаления полибутена в кипящем гексане. В зависимости от порядка полимеризации мономеров и содержания фазы в композициях наблюдали два типа структур: ячеистую и глобулярную. На основе полученных в работе и литературных данных предложена схема формирования композиции в ходе последовательной полимеризации двух различных α -олефинов, приводящей к возникновению взаимопроникающих полимерных сеток.

В последние годы в области синтеза композиций на основе полиолефинов наметился существенный прогресс. Путем последовательной полимеризации различных α -олефинов были получены морозостойкие композиции на основе полипропилена ПП и ПЭ [1], композиции на основе полибутена ПБ и ПЭ [2], а также композиции из гомополимеров этилена различной молекулярной массы [3]. Реологическими исследованиями показано, что композиции, получаемые последовательной полимеризацией одного или нескольких мономеров, обладают очень высокой однородностью, которая не достигается другими известными способами [3].

В настоящей работе приведены результаты электронно-микроскопического исследования композиций, полученных путем последовательной полимеризации бутена-1 и этилена. Эти композиции — удобный модельный объект для исследования, так как один из компонентов композиции удается отделить от ПЭ. Так, например, в кипящем гексане ПБ полностью растворяется, а ПЭ практически нерастворим. По разнице морфологии полимеризатов, исследованных до экстракции растворителем и после нее, можно судить о распределении одного из компонентов в другом.

На примере композиции, полученной последовательной полимеризацией бутена и этилена, можно понять механизм образования других аналогичных композиций, так как все известные композиции получают в присутствии однотипной катализитической системы $TiCl_3-Al(C_2H_5)_2Cl$. Кроме того, морфология первичных кристаллических образований, возникающих в процессе синтеза, для различных полиолефинов одинакова. В итоге полимеризации одного из α -олефинов образуются агрегаты глобулярных или фибриллярных кристаллических субчастиц полимера, имеющих поперечник 0,4–0,7 мкм [4, 5].

При проведении полимеризации различных α -олефинов в две последовательные стадии на первой стадии следует ожидать образования субчастиц полимера (фаза I), аналогичных субчастицам, описанным в работах [4, 5]. На второй стадии новая фаза (фаза II) другого полимера образу-

ется на поверхности частиц катализатора в объеме субчастицы фазы I. Увеличиваясь в объеме, фаза II может деформировать и разрушать фазу I.

Композиции для исследования получали последовательной полимеризацией бутена-1 и этилена в автоклаве в среде *n*-бутана при 28° и интенсивном перемешивании. Использовали катализитическую систему $TiCl_3-Al(C_2H_5)_2Cl$ при соотношении $[Al] : [Ti] = 3 : 1$. Концентрация катализатора в пересчете на Ti составляла 2 г/л. Для получения композиций бутен-1 – этилен первым полимеризовали бутен-1 в течение 1–4 час. Затем удаляли мономер и вводили в реактор водород для обрыва «живых» цепей ПБ. Далее удаляли водород, добавляли смесь *n*-бутана, этилена и $Al(C_2H_5)_2Cl$ и вели полимеризацию этилена до получения заданного состава смеси. Полимеризат-порошок отмывали от остатков катализатора изопропиловым спиртом и сушили до постоянного веса.

Композицию этилен – бутен-1 получали в аналогичных условиях, но порядок полимеризации мономеров был обратным.

Состав композиции определяли методом ИК-спектроскопии. Измерения проводили на спектрофотометре UR-10. Содержание фазы ПБ оценивали по оптической плотности в максимуме полосы 770 cm^{-1} (колебание групп $-C_2H_5$). Калибровку полосы 770 cm^{-1} проводили на механических смесях ПБ и ПЭ. Аналитический участок спектра и способ проведения базисной линии приведен на рис. 1. Концентрацию ПБ рассчитывали по уравнению

$$c_{nB} = 0,455 D_{770/d},$$

где $D_{770} = \ln I_0/I$; I_0 и I – интенсивность луча с длиной волны 770 cm^{-1} , падающего и прошедшего через образец, d – толщина исследуемого образца в сантиметрах.

Содержание ПБ, не связанного с ПЭ, определяли экстракцией кипящим гексаном из порошка-полимеризата. Площадь поверхности полимеризата оценивали методом низкотемпературной адсорбции аргона. Молекулярная масса – ПБ и ПЭ, определенная

Характеристика полимерных композиций

Опыт, №	Содержание ПБ (вес. %)		
	до экстракции	после экстракции	поверхность образцов после экстракции, m^2/g
1	80	1,0	8
2	50	1,6	13,7
3	30	1,8	11,3
4	20	1,3	–
5	20	3,0	–

П р и м е ч а н и е. Порядок синтеза из мономеров в опытах 1–4 бутен-1 – этилен, а в опыте 5 этилен – бутен-1.

по значению характеристической вязкости 0,1%-ного раствора полимера в декалине при 115 и 135°, составляла $3 \cdot 10^6$ и $1 \cdot 10^6$ соответственно.

В раствором электронном микроскопе исследовали поверхность частиц полимеризатов, предварительно напылив их слоем золота толщиной 100–200 Å. Для выявления распределения ПБ и ПЭ образцы подвергали экстракции в кипящем гексане в течение 10–12 час. После удаления ПБ проявлялся рельеф, по которому судили о взаимном распределении компонентов композиций. Для сравнения изучали поверхность гомополимеров ПБ и ПЭ.

В таблице приведены некоторые характеристики исследованных полимеризатов. Видно, что в результате 10–12 час экстракции удается удалить почти весь ПБ, что указывает на отсутствие химических связей между цепями ПЭ и ПБ. В результате удаления фазы ПБ площадь поверхности полимеризатов увеличивается в ~100 раз (образцы до экстракции имели поверхность $\sim 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$).

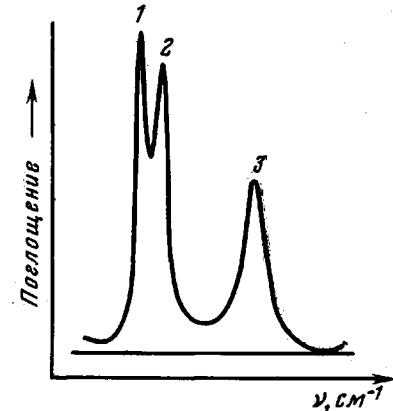


Рис. 1. Аналитический участок ИК-спектра композиции бутен-1 – этилен: 1 – 720, 2 – 730 и 3 – 770 cm^{-1}

На рис. 2, *а* и *б* представлены типичные поверхности полимеризатов ПЭ и ПБ. Частицы ПЭ состоят из агрегатов глобулярных образований размером 1–5 мкм (рис. 2, *а*), аналогичных глобулам, наблюдавшимся в работе [5].

Поверхность полимеризата ПБ (рис. 2, *б*) не имеет каких-либо четко выраженных морфологических образований. Можно предположить, что при полимеризации бутена-1 в результате локальных нагревов и давлений вблизи поверхности частиц катализатора имела место деформация обра-

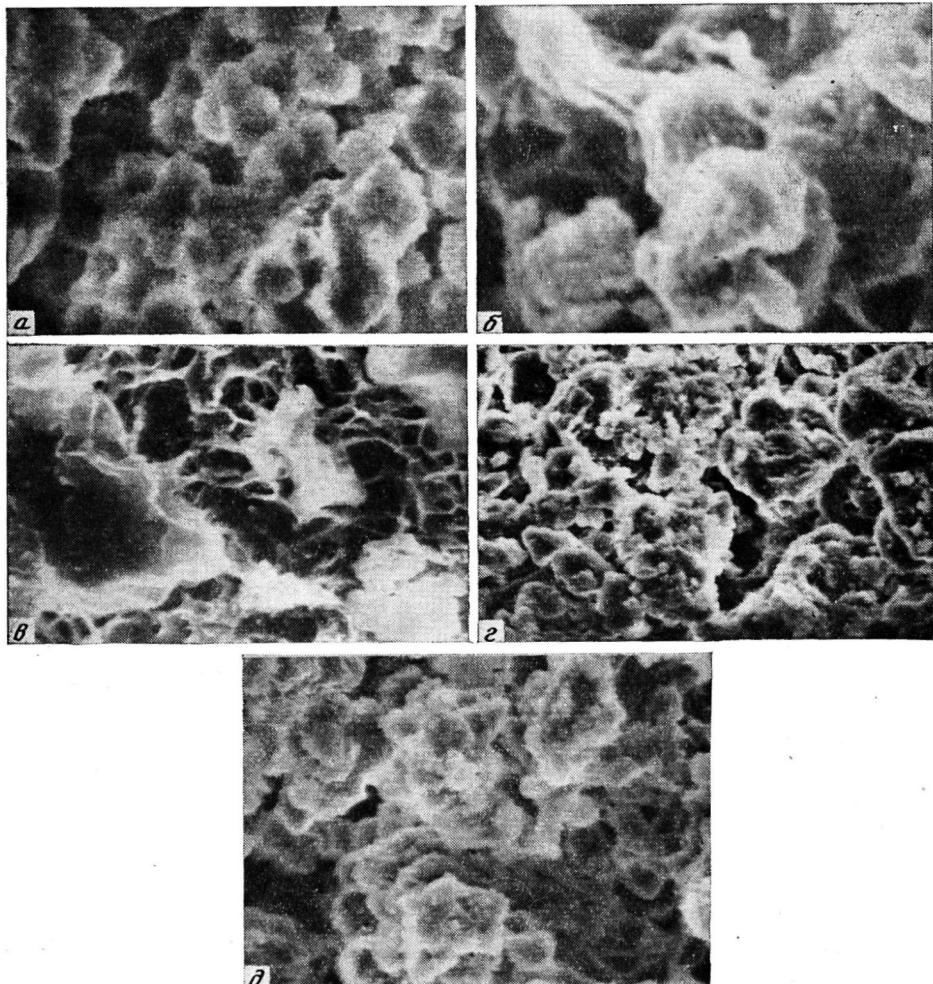


Рис. 2. Морфология поверхности частиц:

а — ПБ; *б* — ПЭ; *в* — бутен-1 — этилен (80% ПБ и 20% ПЭ), *г* — этилен — бутен-1 (80% ПЭ и 20% НБ) и *д* — бутен-1 — этилен (20% ПБ и 80% ПЭ) после экстракции ПБ

зовавшегося полимера. В итоге не наблюдается четких морфологических элементов структуры: площадь поверхности ПБ составляет величину менее 0,1 м²/г.

На рис. 2, *в* показана поверхность полимеризата бутен-1 — этилен, содержащего 80% фазы ПБ (таблица, опыт 1) после экстракции гексаном. Отчетливо видны крупные включения ПЭ (5–10 мкм) и ячеистая структура между ними с размером ячеек от долей микрона до нескольких микрон и толщиной стенок ячеек 0,1–0,3 мкм. Вероятно, при полимеризации фаза ПЭ увеличивалась в объеме, разрушала фазу ПБ, проникала в зоны

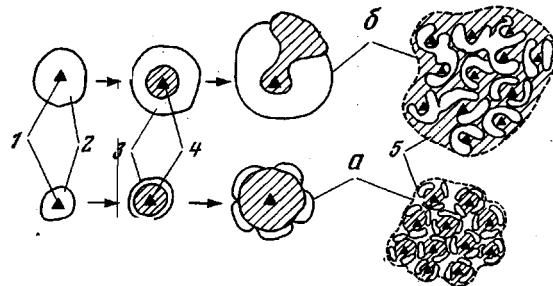
физических границ между отдельными субчастицами ПБ, заполняла пустоты и поры в частице полимеризата, повторяя их форму.

На рис. 2, г показана морфология поверхности композиции этилен — бутен-1 (таблица, опыт 5) после удаления ПБ. В опыте 5 (в противоположность опыту 1) на первой стадии синтезировали 80% ПЭ, а на второй 20% ПБ. Здесь фаза ПБ прорастала через достаточно толстый слой фазы ПЭ. На снимке видны зерна неправильной формы размером 1–10 мкм. Зерна ПЭ отделены друг от друга пустотами. Статистическая обработка микрофотографий показала, что средний размер зерен ПЭ в композиции этилен — бутен-1 (опыт 5) меньше, чем размер глобул в исходном ПЭ. На основании полученных данных можно предположить, что в результате развития фазы ПБ произошло частичное или полное разрушение глобул ПЭ и заполнение пустот между разрушенными глобулами фазой ПБ. Удаление ПБ привело к выявлению границ раздела между зернами ПЭ. Таким образом, механизм прорастания фазы ПБ через фазу ПЭ в опыте 5 аналогичен механизму прорастания ПЭ через ПБ в опыте 1, а наблюдаемая морфологическая картина в опыте 5 для каждого из компонентов композиции обратна морфологической картине опыта 1.

В рассмотренных случаях (опыты 1 и 5) исследовали вариант образования композиций, когда фаза I образовала на поверхности катализатора достаточно толстый и прочный слой, мешающий развитию фазы II. Под действием давления, развивающегося в ходе роста фазы II, фаза I разрывается в наиболее слабых местах и фаза II выдавливается в образовавшиеся трещины.

В том случае, когда слой фазы I достаточно мал, наблюдается иная картина. При развитии фазы II образующийся полимер легко деформирует тонкий слой так, что глобулярная частица фазы II развивается внутри оболочки из фазы I. Пример образования такой композиции приведен на рис. 2, д (таблица, опыт 4). Первоначальное содержание фазы ПБ составляло 20%, т. е. масса ПБ была в 4 раза меньше, чем в опыте 1. Из рисунка видно, что субчастицы ПЭ — глобулярные образования размером 2–8 мкм, разделенные пустотами, которые наблюдаются после удаления ПБ.

На основании вышеизложенного и данных работ [4, 5] можно представить в самых общих чертах следующую схему образования композиции в ходе последовательной полимеризации.



На первой стадии синтеза каждая частичка катализатора (1), имеющая активный центр или центры, покрывается слоем из полимера фазы I, образуя глобулярные субчастицы полимера размером 1–10 мкм (2). Последние, контактируя между собой, объединяются в агрегаты размером 0,05–1 мм и образуют пористую систему, доступную для полимеризующегося мономера.

На второй стадии синтеза в объеме субчастиц фазы I (3) с поверхности катализатора развивается фаза II (4). При этом возможны два случая. В первом случае (а) фаза I образует тонкий слой вокруг частицы катализатора. Фаза II, развиваясь внутри фазы I, деформирует и разрушает ее, вытесняя фазу I на границы глобулярных частиц. Во втором слу-

чае (б), когда фаза I образует достаточно толстый слой, давление, возникающее в результате роста фазы II, приводит к разрушению фазы I в наиболее слабых местах, и фаза II выдавливается через образовавшиеся трещины, заполняя пространство между субчастицами фазы I.

В обоих случаях возникает система взаимопроникающих полимерных сеток, что и обусловливает, вероятно, высокую однородность полимерных композиций, получаемых последовательной полимеризацией α -олефинов.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
4 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Хем. Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 132.
2. Пат. США, № 3660530.
3. Пат. США № 3392213.
4. J. Wristers, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1601, 1973.
5. R. J. L. Graff, G. Kortleve, C. G. Vonk, J. Polymer Sci., B8, 734, 1970.

ON MORPHOLOGY OF POLYOLEFINE COMPOSITIONS PRODUCED BY SUCCESSIVE POLYMERIZATION OF α -OLEFINES ON THE ZIEGLER — NATTA CATALYSTS

Popov V. P., Litvinov I. A., Vol'f Yu. I.

Summary

Polymer compositions obtained by successive polymerization of butene-1 and ethylene, have been studied using the scanning electron microscopy technique. The content of the polybutadiene in the compositions was varied from 20 to 80 weight %. Both the polymerizates obtained during the synthesis course, and the specimens after removal of polybutadiene in boiling hexane, were studied. In dependence on the order of the monomer polymerization and on the phase content in compositions, two types of structure, cellular and globular ones, were observed. On the basis of the data known from literature and obtained in the present work, a scheme of formation of the composition during successive polymerization course for two different α -olefines, was proposed that leading to the appearance of interpenetrating polymeric networks.