

Полимеризация этилена в *n*-гептане на катализаторе $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ в растворе и в гелях

Катализатор	Ti, вес.-%	Набухаемость в <i>n</i> -гептане, мг/г	T°	$k_p \cdot 10^4$, л/моль·с	E_p , ккал/моль	$\lg A$	[η], дл/г* (декалин, 135°)
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$, [Ti]=0,74 ммоль/л, Al/Ti=5,6,0,4 МПа	—	—	20,0	44,0	$11,3 \pm 0,5$	8,2	—
			30,0	87,0			
			41,5	131,0			
			50,0	204,0			
$\text{СКЭПТ} - \text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$, [ГКС]=22 г/л, Al/Ti=7,6,0,4 МПа	1,2	2,6	30,0	7,8	$5,7 \pm 0,5$	3,0	—
			50,0	14,0			
			90,0	32,0			
			—	—			
$\text{ПБ} - \text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$, [ГКС]=22 г/л, Al/Ti=7,6,0,4 МПа	2,7	4,5	10,5	2,0	$5,3 \pm 0,3$	2,5	—
			23,0	3,7			
			25,0	3,8			
			30,0	4,3			
			40,0	5,2			
			3,4	30,0			
			3,1	30,0			
			0,1	30,0			

* Продолжительность полимеризации 70 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Попов В. Г. Гелеобразные катализитические системы с иммобилизованными активными центрами для полимеризации этилена. — Докл. АН СССР, 1975, т. 225, с. 1377.
2. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Прудников А. И. Гель-иммобилизованные катализитические системы. — Химич. пром., 1979, № 11, с. 656.
3. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Попов В. Г., Мартынова М. А., Ульянова М. В. Гель-иммобилизованные металлокомплексные катализаторы полимеризации этилена. — Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 335.
4. Поляк Л. Я. Фотометрическое определение титана в сплавах на основе ниобия с применением диантгирилметана. — Ж. аналит. химии, 1964, т. 19, № 12, с. 1468.
5. Chien J. C. W. Kinetics of Ethylene Polymerization Catalyzed by Bis-(cyclopentadienyl) titanium Dichloride-Dimethylaluminum Chloride. — J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 86.
6. Waters J. A., Mortimer G. A. Titanium reduction in a soluble Ziegler — Natta Catalyst. — J. Organomet. Chem., 1974, v. 77, p. 231.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт органического синтеза

Поступила в редакцию
25.IV.1980

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ДЕФОРМИРОВАННОГО В АДСОРБИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ

Волынский А. Л., Логинов В. С., Бажеев Н. Ф.

В исследованиях последних лет установлено, что неупругая вынужденная эластическая деформация полимеров в адсорбционно-активных средах осуществляется путем их локализованного перехода в ориентированное состояние внутри специфических микротрещин [1—3]. Важной особенностью таких микротрещин является их специфическая структура, обладающая высокоразвитой межфазной поверхностью. Эта особенность полимеров, деформированных в адсорбционно-активных средах, придает им целый ряд необычных физико-механических свойств и позволяет их

рассматривать как специфические коллоидные системы [1, 4, 5]. В данной работе рассмотрены новые экспериментальные данные по исследованию структуры и свойств стеклообразного ПЭТФ, подвергнутого холодной вытяжке в жидких средах.

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 250 мкм. Образцы готовили в виде двухсторонних лопаток с размерами рабочей части 5×15 мм. Растижение образцов в жидкой адсорбционно-актив-

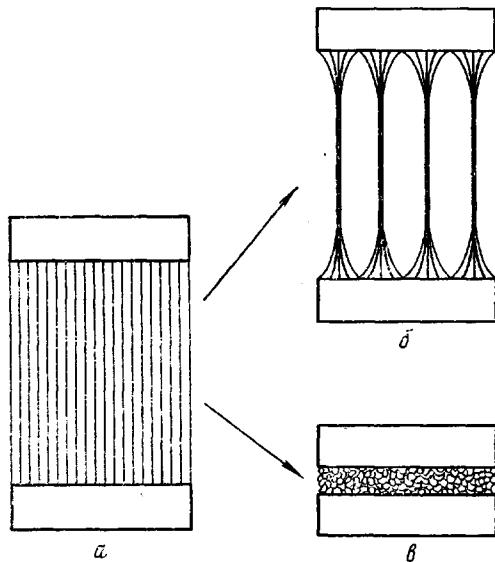


Рис. 1. Схема удаления адсорбционно-активной среды из образца полимера, растянутого в ней (а) и высущенного с фиксированными разме-рами (б) и в свободном состоянии (в)

ной среде (*n*-пропаноле марки х.ч.) и измерение внутренних напряжений, возникающих при удалении из полимера растворителя, проводили с помощью специально сконструированного динамометра, описанного ранее [6]. Малоугловые рентгенограммы были получены на установке УРС-55 по стандартной методике [7]. Время экспозиции 30–60 мин. Морфологию деформированных в адсорбционно-активной среде образцов ПЭТФ изучали в сканирующем электронном микроскопе НСМ-2А. Образцы для электронно-микроскопических исследований получали методом хрупких сколов при температуре жидкого азота; скол осуществляли параллельно оси растяжения. Далее образцы обрабатывали по стандартной методике (оттеняли золотом).

Одним из наиболее интересных свойств полимеров, деформированных в адсорбционно-активных средах, является их способность к большим обратимым деформациям неэнтропийного характера [1]. Ранее было показано, что эти обратимые деформации обусловлены сокращением высокоразвитой межфазной поверхности, характерной для структуры полимера, деформированного в адсорбционно-активной среде. Другими словами, большие обратимые деформации полимеров, деформированных в жидких средах, являются макроскопическим проявлением коагуляции гибких и очень тонких (~10 нм) структурных элементов, возникающих при вытяжке полимера — фибрилл. Такая неупорядоченная коагуляция структурных элементов микротрешин приводит к возникновению достаточно плотной структуры, содержащей, однако, большое количество микропустот, хаотически ориентированных в пространстве.

Если же удаление активной жидкости из объема микротрешин проводить в условиях, когда усадка полимера предотвращена, например, в зажимах растягивающего устройства, то коагуляция соседних фибрилл происходит их боковыми поверхностями таким образом, что возникает большое количество микропустот, расположенных достаточно упорядоченно относительно оси растяжения полимера. Схематически такие структурные переходы представлены на рис. 1.

Высокодисперсная система, возникающая при деформации полимера в адсорбционно-активной среде, может коагулировать и непосредственно

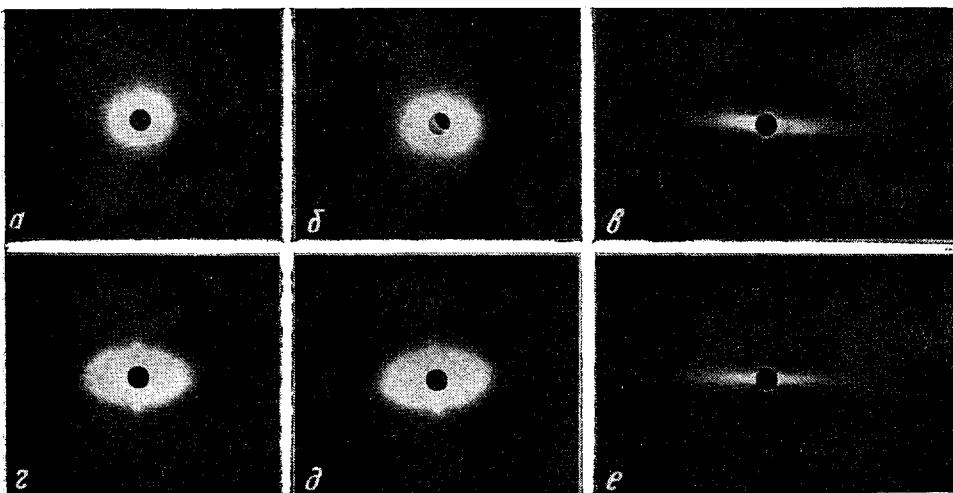


Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы образцов ПЭТФ, растянутых в адсорбционно-активных средах на 50 (а, г), 150 (б, д) и 300% (в, е) и высущенных в свободном состоянии (а–в) и с фиксированными размерами (г–е)

в жидкой среде. Это происходит в тех случаях, когда деформацию полимера ведут до высоких значений удлинения. При высоких значениях деформации происходит коллапс структурных элементов, что приводит к возникновению более плотной высокодисперсной структуры. Более подробно морфологические особенности такого структурного перехода были рассмотрены ранее [8].

Характер описанных выше структурных переходов можно хорошо проиллюстрировать, анализируя данные малоуглового рентгеновского рассеяния. На рис. 2 представлены малоугловые рентгенограммы, полученные от образцов ПЭТФ, растянутых на 50, 150 и 300% в *n*-пропаноле и высущенных в свободном состоянии, т. е. в условиях, когда наблюдаются большие обратимые деформации (а–в); и с фиксированными размерами (г–е). Хорошо видно, что образцы ПЭТФ, высушенные после растяжения в жидких средах, в свободном состоянии дают практически симметричную картину рассеяния рентгеновых лучей, что свидетельствует о неупорядоченном расположении микропустот в структуре полимера. В то же время образцы, высушенные с фиксированными размерами, дают картину рассеяния с двумя взаимно перпендикулярными диффузными рефлексами. Экваториальный рефлекс характеризует сконцентрировавшиеся фибриллярные элементы структуры, сохранившие свою ориентацию в направлении оси растяжения, а меридиональный рефлекс связан с рентгеновским рассеянием на фазовых границах, расположенных перпендикулярно оси вытяжки, т. е. с рассеянием от степок микротреции (рис. 1).

В то же время хорошо видно, что в случае образцов, растянутых в адсорбционно-активной среде до высоких значений удлинения (300% и более), структура полимера практически не зависит от того, в каких условиях происходит удаление жидкости из объема микротреции: с фиксированными размерами или в свободном состоянии. Рентгеноструктурные данные свидетельствуют о том, что в этом случае структура полимера представляет собой агрегат фибриллярных элементов, ориентированных вдоль направления оси растяжения. Хорошо видно, что при этом исчезает меридиональный рефлекс, что свидетельствует о практическом полном переходе полимера в ориентированное состояние, в связи с чем неориентированных участков между микротрециями не остается.

Еще более наглядно структуру полимера, вытянутого в адсорбционно-активной среде, позволяют охарактеризовать данные сканирующей элект-

ронной микроскопии, представленные на рис. 3. Хорошо видно (рис. 3, а), что внутри развитых микротрещин возникает структура, содержащая большое количество микропустот, ориентированных в направлении оси вытяжки, а также агрегаты сконцентрировавших фибрill полимера. Как видно из представленных данных получаемые при вытяжке в жидкостях средах образцы полимеров содержат значительное количество внутренних микропустот. Однако эти микропустоты оказываются изолированными от окружающего пространства из-за весьма плотной упаковки сконцентрировавших фибрill в поверхностном слое. Подробное исследование не

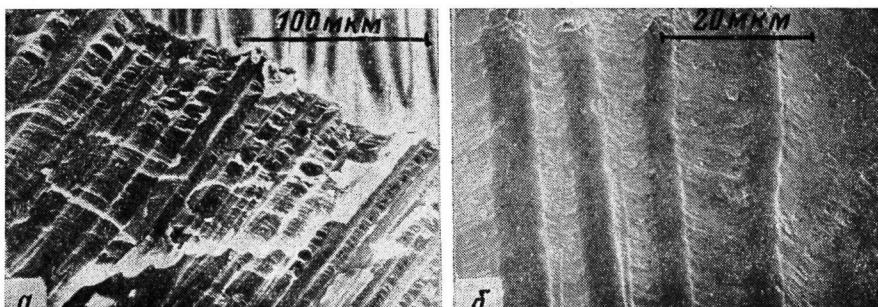


Рис. 3. Сканирующие электронные микрофотоснимки образца ПЭТФ, деформированные в адсорбционно-активных средах на 100% и высушенные с фиксированными размерами: а – вид со стороны скола; б – вид внешней поверхности образца

позволило обнаружить открытых пор или заметных нарушений в поверхностном слое микротрещин, образованном сконцентрировавшими фибрillами полимера (рис. 3, б). Такого рода уникальная структура, которая фактически представляет собой изолированные внутренние микропоры, не сообщающиеся с окружающим пространством, придает полимеру весьма необычные свойства. Например, образец ПЭТФ, растянутый на 100–150% в *n*-пропаноле и высушенный с фиксированными размерами, не тонет в воде, хотя плотность блочного исходного ПЭТФ составляет 1,35–1,40 г/см³.

Очевидно, что получаемые при вытяжке полимеров в адсорбционно-активных средах материалы являются высокодисперсными коллоидными системами, для которых характерны многие свойства, присущие типичным коллоидным системам. Ранее [9], было отмечено, что такие материалы способны к пептизации структурных элементов, сконцентрировавших при удалении жидкости из объема микротрещин. Это предположение было основано на появлении больших обратимых деформаций у материалов, получаемых при их высушивании после растяжения в адсорбционно-активной среде с фиксированными размерами. Для этого необходимо было выдержать полученные образцы в поверхностью-активной жидкости, после чего при повторной сушке наблюдали большие усадки материалов.

Рассмотрим подробнее это явление. На рис. 4 представлены зависимости изменения веса образцов ПЭТФ, растянутых в адсорбционно-активной среде и высушенных с фиксированными размерами (а) и в свободном состоянии (б) и помещенных в *n*-пропанол, от времени их контакта с *n*-пропанолом. Первое, что следует отметить, это способность полученных материалов поглощать значительные количества *n*-пропанола. Действительно, во времени происходит значительное увеличение веса образцов, достигающее в отдельных случаях 40% от веса исходного материала. Этот факт может показаться неожиданным, поскольку весовым методом, использованным в данной работе, не удается зарегистрировать заметное поглощение *n*-пропанола при выдерживании в нем блочного недеформированного ПЭТФ даже в течение одного месяца. Однако наблюдаемое яв-

ление легко понять, если рассматривать его как процесс цептизации (разобщения) сконгелировавших структурных элементов с последующим заполнением жидкой средой имеющихся микропустот без (в общепринятом смысле) набухания блочного полимера.

Об этом же свидетельствуют и сильные различия в количестве поглощенной жидкости образцами, высушеными с фиксированными размерами и в свободном состоянии (рис. 4). Обнаруженное различие обусловлено разным объемом микропустот в образцах двух видов. Объем микропустот в ПЭТФ, высушенному после растяжения в адсорбционно-активной среде, в свободном состоянии существенно меньше, чем у соответствующих образцов, высушенных с фиксированными размерами, поскольку в процессе усадки сближаются противоположные стенки микротрешин (рис. 1).

В настоящее время в литературе известны полимерные коллоидные системы, способные сорбировать значительные количества жидкого компонента по механизму иному, чем истинное, объемное набухание: это — впервые описанные Владавцом и Ребиндером криптогетерогенные полимерные системы [10]. Такие системы возникают при расслаивании растворов полимеров путем осаждения [11] или химической модификации растворенного полимера [12]. Удаление растворителя из образованного таким образом пористого полимерного каркаса приводит к резкому уменьшению (в 2–8 раз) его размеров, в результате чего образуется прозрачный и, на первый взгляд, монолитный материал. Однако такой материал «помнит» свою предысторию благодаря запасенным внутренним напряжениям. Если полученный «монолит» поместить в среду растворителя, то он под действием запасенных внутренних напряжений резко увеличит свои размеры и восстановит исходную пористую структуру, включив в нее большое количество растворителя. Как видно, рассмотренные в данной работе материалы имеют определенное сходство с описанными выше криптогетерогенными системами Владавца — Ребиндера. Однако между ними есть и существенное различие, заключающееся в том, что поглощение жидкости полимером, вытянутым в адсорбционно-активной среде и после этого высушенным, происходит без заметных изменений его геометрических размеров, а обусловлено заполнением уже имеющихся в материале внутренних микропустот. Другими словами, получаемая при высушивании полимера, деформированного в жидких средах, коллоидная система является не криптогетерогенной, а истинно гетерогенной. Тем не менее неясным остается сильное различие количества поглощенного *n*-пропанола образцами, деформированными в адсорбционно-активных средах до различных степеней удлинения (рис. 4, *a*). Возможно, что, как и в случае криптогетерогенных систем, это связано с запасанием внутренних напряжений при формировании структуры. В нашем случае эти напряжения легко охарактеризовать, высушивая после растяжения в жидких средах образцы ПЭТФ непосредственно в зажимах растягивающего устройства, позволяющего фиксировать возникающие напряжения.

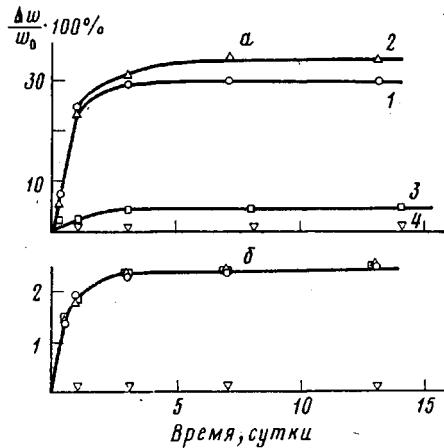


Рис. 4. Зависимость относительного изменения веса образцов ПЭТФ $\Delta w/w_0 \cdot 100\%$, растянутых в адсорбционно-активных средах на 50 (1), 150 (2), 200 (3) и 300% (4) и высушенных с фиксированными размерами (*a*) и в свободном состоянии (*b*), от времени их выдерживания в *n*-пропаноле

На рис. 5 проведено сопоставление внутренних напряжений с соответствующими количествами поглощенного этими образцами *n*-пропанола. Хорошо видно, что количество жидкости, проникающей в поры полимера, отчетливо коррелирует с величиной напряжений, которые запасает образец при удалении из его структуры поверхностно-активной жидкости,

в которой вели деформацию. Эти результаты свидетельствуют о важной роли внутренних напряжений и еще раз подчеркивают принципиальное отличие обнаруженного в данной работе явления поглощения низкомолекулярной жидкости полимером от известного явления набухания полимеров.

На основании представленных экспериментальных данных можно заключить, что при деформации полимера в адсорбционно-активных средах происходит образование высокодисперсных структур, для которых характерны многие особенности, присущие типичным коллоидным системам. Специфи-

Рис. 5. Зависимость внутренних напряжений σ , возникающих в образцах ПЭТФ в процессе их высушивания (1), и относительное количество *n*-пропанола $\Delta w/w_0 \cdot 100\%$, поглощенное теми же образцами (2), от степени растяжения полимера в адсорбционно-активных средах λ

ческой особенностью таких материалов является нестабильность их свойств и геометрических размеров, связанная с процессами коагуляции и пептизации структурных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. О природе больших обратимых деформаций в стеклообразных полимерах.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
2. Алекскеров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. О форме кривой растяжения полиэтилентерефталата в жидких адсорбционно-активных средах.— Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 218.
3. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Заварова Т. Б., Скоробогатова А. Е., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф. Влияние адсорбционно-активных сред и каучукового наполнителя на механическое поведение стеклообразного поливинилхлорида.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 845.
4. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Самопроизвольное удлинение кристаллизующихся полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 201.
5. Гроховская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Низкотемпературная усадка аморфных стеклообразных полимеров, ориентированных в адсорбционно-активной среде.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2112.
6. Волынский А. Л., Смирнов В. Д., Сточес Р. Н., Герасимов В. И., Алекскеров А. Г., Бакеев Н. Ф. Динамометр для исследования механических свойств полимеров в активных жидких средах.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 940.
7. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. Рентгеновская камера для получения рентгенограмм в больших и малых углах.— Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, с. 204.
8. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. Особенности механического поведения стеклообразного полиэтилентерефталата, деформированного в жидких адсорбционно-активных средах.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2114.
9. Волынский А. Л., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Механические свойства стеклообразного полиэтилентерефталата, предварительно деформированного в адсорбционно-активных средах.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2461.
10. Синицына Г. М., Владавец И. Н., Ребиндер П. А. К характеристике некоторых криптохетерогенных материалов.— Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 2, с. 399.
11. Ребиндер П. А., Владавец И. Н. Физико-химическая механика волокнистых и пористых дисперсных структур.— В кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Рига: Зиннатне, 1967, с. 5.
12. Даванков В. А., Рогожин С. В., Цюрупа М. П. Новый подход к созданию равномерно сплетенных макросетчатых полистирольных структур.— Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 6, с. 463.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28.IV.1980