

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XXIV

1982

№ 5

УДК 541.64:539.3

СОПОСТАВЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
БЕССТРУКТУРНОГО И ФИБРИЛЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА,
СИНТЕЗИРУЕМОГО НА ОБЫЧНОМ И НАНЕСЕННОМ
ЦИГЛЕРОВСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Баулин А. А., Гольдман А. Я., Фрейдин А. Б.,
Селихова В. И., Зубов Ю. А., Иванчев С. С.

Ранее [1, 2] нами была выявлена возможность изменения характера морфологии ПЭ в процессе его синтеза на высокоэффективных нанесенных металлоорганических катализаторах циглеровского типа выбором носителя соответствующей структуры. В частности, было показано, что если в качестве носителя катализатора использовать образцы окиси магния, характеризующиеся минимальными значениями параметра рентгеновского спектра, связанного с размерами рассеивающих кристаллитов в образце поликристалла [2], то образующийся ПЭ обладает ярко выраженной фибрillлярной структурой [1]. Величина разрушающего напряжения при растяжении у этого ПЭ выше, чем у «обычного» ПЭ низкого давления [1]. Однако в работе [1] сравниваются образцы обычного и фибрillлярного ПЭ, значительно различающиеся по своей молекулярной массе. Это не позволяет, строго говоря, объяснить различие их прочностных свойств только различием характера их надмолекулярной структуры.

Цель настоящей работы — более детальное изучение и сопоставление механических свойств вышеуказанных «обычного» и фибрillлярного ПЭ приблизительно одинаковой молекулярной массы.

Использовали методики синтеза ПЭ, описанные в работах [2, 3], исследования его молекулярных характеристик — в работе [4]. Условия полимеризации: растворитель *n*-гептан (0,1 л), концентрация компонентов каталитической системы $[Al(C_2H_5)_3]=0,2$ г/л (в обоих опытах), $[TiCl_4]=0,1$ г/л, $[TiCl_4/MgO]=0,1$ г/л, температура 343 К, общее давление в опыте на катализаторе $TiCl_4$ равно 0,29 МПа, а в опыте на катализаторе $TiCl_4/MgO$ — 0,69 МПа; в последнем опыте в реакционную зону вводили 20 об.% водорода. Характеристическую вязкость $[\eta]$ ПЭ определяли при 408 К в декалине, соответствующие ей значения средневзвешенной молекулярной массы \bar{M}_w ПЭ рассчитывали по формуле Генри [5] для ПЭ, синтезированного на классической циглеровской системе, и формуле, указанной в работе [6] для ПЭ, полученного на нанесенной каталитической системе.

С целью исследования механических свойств ПЭ испытывали образцы в виде лопаток (ГОСТ 11262-76), вырубленных из пластин толщиной 0,001 м, полученных при однократном прессовании порошка полимера при температуре 458 К, удельном давлении 9 МПа и времени выдержки под давлением 15 мин. Зависимости напряжений σ от деформаций ε изучали при скорости деформирования 0,1 м/мин и температуре 293 К. Кривые релаксации напряжений определяли при заданном уровне деформаций ($\sim 2,2\%$). Исследования вели на динамометре фирмы «Цвик». Ошибка при определении нагрузки составляла 1 Н. Деформации при растяжении вплоть до разрушения определяли по расстоянию между зажимами динамометра, в которых закреплялся образец. При исследовании релаксации напряжений деформации определяли и задавали с помощью датчика удлинения с ошибкой до 0,01%. Запись процесса релаксации напряжений проводили в течение 1800 с с изменяющимся масштабом времени.

Температуру плавления ПЭ определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2, плотность ПЭ измеряли в градиентных трубках толуол – хлорбензол при 298 К. Электронно-микроскопические снимки с порошкообразных образцов ПЭ получены¹ на растровом микроскопе JSM-2.

В таблице представлены молекулярные характеристики и некоторые свойства ПЭ, синтезированного на нанесенной каталитической системе

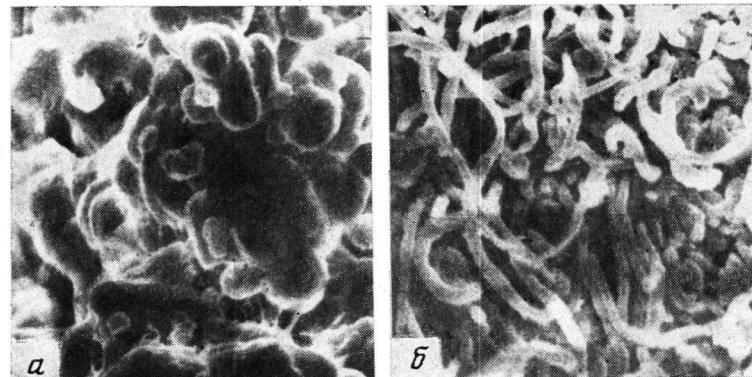


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии порошков ПЭ, синтезированного на каталитической системе $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$ (а) и $TiCl_4/MgO - Al(C_2H_5)_3$ (б) ($\times 27\,000$)

$TiCl_4/MgO - Al(C_2H_5)_3$ согласно [2] и «обычного» ПЭ, полученного на исходной системе (без носителя) $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$. Условия полимеризации при этом были подобраны такими, чтобы значения M_v ПЭ, синтезированного на обоих системах, были близкими.

Электронно-микроскопические фотографии порошков сравниваемых типов ПЭ представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка и таблицы,

Характеристики ПЭ, синтезированного на классической и нанесенной каталитических системах

Характеристики ПЭ	Каталитическая система	
	$TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$	$TiCl_4/MgO - Al(C_2H_5)_3$ (содержит 0,5 вес.% Ti)
$[\eta]$, м ³ /кг	1,22	0,96
$M_v \cdot 10^{-6}$	1,465	1,404
Количество двойных связей на 1000 атомов углерода	0,30	0,04
Количество CH_3 -групп на 100 атомов углерода	0,40	0,05
Плотность, кг/м ³	957	963
Температура плавления, К	409	412
Значения предела текучести и разрушающего напряжения		
σ_t/σ_p , МПа	23,8/43,6	25,5/50,9
Разрывное удлинение, %	470	356

характер морфологии ПЭ (бесструктурного в случае синтеза на классической системе и обладающего фибрillярной структурой при использовании нанесенной каталитической системы) находит отражение и в ряде его свойств. Действительно, данные таблицы показывают, что при приблизительно одинаковой ММ полимер, синтезированный на нанесенной системе, характеризуется более высокой плотностью и температурой плавления, чем полученный на типичной циглеровской каталитической системе.

¹ Авторы выражают благодарность С. Г. Прутченко за помощь при получении электронно-микроскопических снимков.

Результаты сравнительного исследования механических свойств ПЭ, полученного соответственно на классической и нанесенной катализитической системах приведены на рис. 2, 3 и в таблице. Из сравнения значений разрушающих напряжений σ_p видно, что использование нанесенной системы при синтезе ПЭ позволяет получать более высокопрочные по сравнению с обычными образцы, причем величина σ_p достигает 50 МПа. При этом значения предела текучести σ_t практически не меняются, а разрывная дефор-

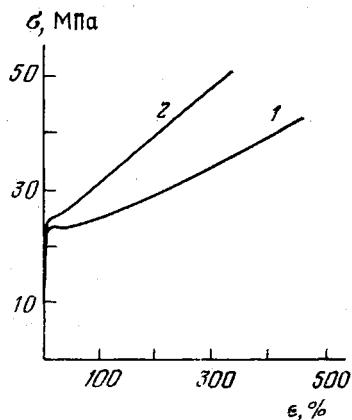


Рис. 2

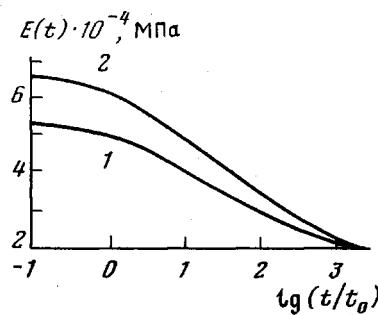


Рис. 3

Рис. 2. Диаграммы деформирования ПЭ, полученного на классической (1) и нанесенной (2) катализитических системах

Рис. 3. Кривые релаксации напряжений для образцов, полученных на классической (1) и нанесенной (2) катализитических системах. $E(t) = \sigma(t)/\epsilon_0$ — релаксационный модуль; ϵ_0 — фиксированная деформация, при которой исследовалась релаксация; t — время (с); $t_0 = 1$ с

мация ϵ_p уменьшается. У образцов ПЭ, полученных на нанесенной катализитической системе значительно сильнее проявляются эффекты упрочнения после достижения σ_t , чем у «обычного» ПЭ.

Релаксация напряжений у образцов ПЭ, полученных на нанесенной катализитической системе, происходит несколько быстрее, чем у образцов ПЭ, синтезированного на классической катализитической системе. Сопоставление этих результатов с электронно-микроскопическими фотографиями исходных порошков ПЭ (рис. 1) позволяет предположить, что выявленные различия их деформационных и прочностных свойств связаны с фибрillярной структурой полимера, синтезированного на нанесенной катализитической системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ужинова Л. Д., Баулин А. А., Платэ Н. А., Иванчев С. С., Андреева И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 4, с. 73.
2. Баулин А. А., Иванчев С. С., Ужинова Л. Д., Платэ Н. А., Андреева И. Н., Машкова Л. В. А. с. № 614115 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1978, № 25, с. 103.
3. Баулин А. А., Семенова А. С., Стефанович Л. Г., Чирков Н. М., Стадеев А. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 12, с. 2688.
4. Пармонков Е. Я., Лейтман М. И., Коробова Н. М., Баулин А. А., Стефанович Л. Г., Семенова А. С., Наливайко Е. И., Андреева И. Н. Пласт. массы, 1973, № 5, с. 3.
5. Непту Р. М. J. Polym Sci., 1959, v. 36, № 130, p. 3.
6. Баулин А. А., Соколов В. Н., Семенова А. С., Чирков Н. М., Шалаева Л. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 46.

Охтинское
научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
26.XI.1980