

этилена на ванадиймагниевых катализаторах также имеет много общего с кинетикой полимеризации на VCl_3 [5, 6]. В частности, аналогично VCl_3 активность нанесенных ванадиймагниевых систем снижается в следующем ряду сокатализаторов: $Al(iso-Bu)_3 > AlEt_3 > AlEt_2Cl$. При увеличении концентрации алюминийорганического сокатализатора активность ванадиймагниевого катализатора снижается в основном за счет увеличения участка нестационарности на кинетических кривых (рис. 2). Аналогичное доведение каталитической системы VCl_3-AlR_3 , исследованной в работе [5], связывают сdezактивацией активных центров за счет восстановления V^{+3} до V^{+2} .

Таким образом, нанесение VCl_3 и $VOCl_3$ на высокодисперсный безводный хлорид магния позволяет получить высокоактивные и достаточно стабильные при 353 К катализаторы полимеризации этилена. Кинетические особенности процесса полимеризации и данные о составе катализаторов позволяют предполагать, что активным компонентом этих систем является высокодисперсный VCl_3 , стабилизированный на поверхности хлорида магния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980, с. 135.
2. Руководство по препаративной неорганической химии / Под ред. Брауэра Т. М.: Изд-во иностр. лит., 1956, с. 896.
3. Захаров В. А., Махтарулин С. И., Ермаков Ю. И., Никитин В. Е. А. с. 726702 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1980, № 29.
4. Bier G., Gumboldt A., Schleitze G. Makromolek. Chem., 1962, B. 58, S. 43.
5. Новокшонова Л. А., Берсенева Г. П., Цветкова В. И., Чирков Н. М. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 3, с. 562.
6. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976, с. 149.

Институт катализа СО АН СССР

Поступила в редакцию
7.1.1983

УДК 541.64:620.192.5

КРУПНОМАСШТАБНЫЕ РЕЛЬЕФЫ ПОВЕРХНОСТИ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ НАБУХАНИЯ СПИТЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Патрикеев Г. А., Буй Чыонг, Кондратов А. П.

Характерный «сетчатый узор», возникающий на поверхности набухающей в растворителе резины, впервые был обнаружен еще в 1918 г. и получил специальное название «ретикуляция» [1]. Ретикуляцию подробно изучали при набухании желатинового слоя фотопленок в воде [2]. Была разработана методика контрастирования поверхности набухающих эластомеров и оценены размеры отдельных элементов рельефа [3]. Новизна данного исследования состоит в применении метода «адгезионных структурных методов» [4], который позволил изучить особенности начальной стадии набухания спищих эластомеров в растворителях, ввести количественные характеристики рельефов набухающей поверхности и предложить классификацию крупномасштабных рельефов.

Изучали начальную стадию набухания модельных спищих эластомеров и резин промышленного изготовления на основе НК, СКИ-3, СКД, наирита, дивинилстирольного, дивинилнитрильного каучуков и бутилкаучука. В качестве растворителей использовали ряд жидкостей, перечисленных в таблице. Образцы вырубали из пластин

толщиной 0,1–8 мм. Для наблюдения и измерений применяли металлографический микроскоп при 20-кратном увеличении. Адгезионные метки на поверхность образцов наносили через 1–5 с после впитывания и испарения растворителя с помощью тампона, смоченного растворителем сажей (для светлых резин) или оксидом цинка (для темных резин). Важно отметить, что вследствие флокулляции контрастирующее вещество не проникает в малые углубления, между сомкнувшимися поверхностями, во впадины продольных бороздок и др.

Следует различать крупномасштабные рельефы поверхности набухающих спицых эластомеров четырех типов: рельефы типов А и В для недеформированных образцов и рельефы типов D_λ и E_λ для однооснорастянутых

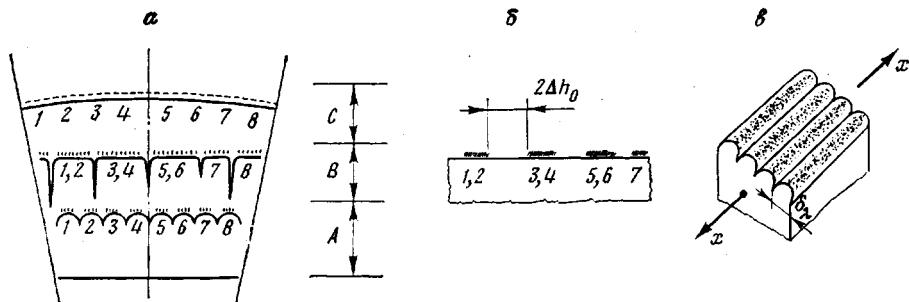


Рис. 1. Схемы поперечных сечений характерных рельефов поверхности спицых эластомеров в начальной стадии набухания в недеформированном состоянии (а), после полной десорбции растворителя (б), в растянутом состоянии (в). Цифры – условные обозначения выпукостей, точки – адгезионные метки

тих. Схемы поперечных сечений рельефов условно (без соблюдения масштабов) показаны на рис. 1. На рис. 2 приведена микрофотография набухающей поверхности резины в момент формирования рельефа В и микрофотография того же участка поверхности после полного испарения растворителя. В результате контрастирования набухающего рельефа методом структурных меток [4] поверхности смыкания остаются незакрашенными, что дает возможность при помощи измерительного микроскопа оценить их характерные поперечные размеры $2\Delta h_0$, косвенно отражающие глубину образующихся впадин (рис. 1, б).

Рельеф типа А формируется при кратковременном (10–30 с) контакте поверхности образца с растворителем и характеризуется хаотически расположеными выпуклостями и впадинами, конфигурация и размеры которых существенно зависят от типа спицового эластомера, толщина образца, рецептурно-технологических факторов, степени или продолжительности набухания и др.

Влияние растворителей на формирование рельефов поверхности в начальной стадии набухания ненаполненной резины из НК

Растворитель	Тип рельефа					Предельная степень набухания, об. %
	А	В	С	D _λ	E _λ	
Хлороформ	+	+	+	+	+	520
Тетрахлорид углерода	+	+	+	+	+	500
Бензол	+	+	+	+	+	440
μ-Ксиол	+	—	+	+	—	430
Толуол	+	—	+	+	—	380
Бензин «галоша»	+ *	—	+	+	—	260
κ-Гексан	—	—	+	+ *	—	230
1,2-Дихлорэтан	—	—	+	—	—	210

* Несовершенный рельеф.

Примечание. Толщина образцов ~2 мм; при определении рельефов D_λ относительное удлинение 300%. Знаки + и — указывают на наличие или отсутствие рельефа.

Сорбция растворителя образцом в течение нескольких минут приводит к смыканию боковых поверхностей впадин, т. е. к образованию рельефа типа В (рис. 1). Переход рельефа А в рельеф В сопровождается «распадом» наиболее мелких образований, т. е. укрупнением рельефа А. Это обозначено на схеме *a* как устраниние впадин между элементами рельефа: 1–2, 3–4, 5–6. Впадины между элементами 7 и 8, а также 2 и 3 увеличиваются в размерах и под воздействием давления набухания смыкаются, сдавливаются в поперечном направлении. Для уравновешивания давления

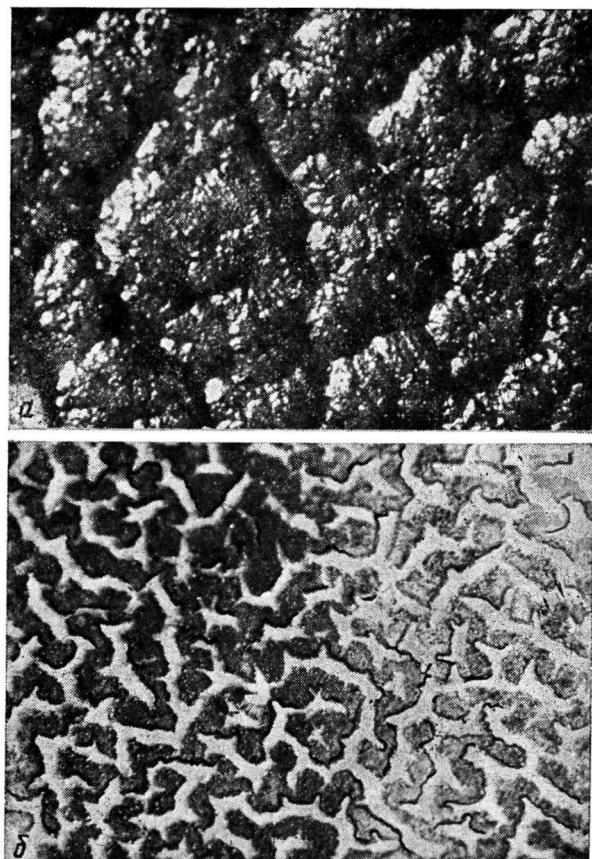


Рис. 2. Микрофотографии рельефа типа В. Ненаполненная резина из НК; контрастирование сажей в момент впитывания растворителя (*a*), вид того же образца после полной десорбции растворителя (*b*). Светлые полосы образуются в местах «смыкания поверхностей» (фотографии соответствуют схемам *a* и *b* на рис. 1)

набухания «по высоте», глубокие и узкие впадины, сформировавшиеся на набухающей поверхности образца, должны сохранять связь с ненабухшей частью спицового эластомера, т. е. устья впадин должны примыкать к внутренним напряженным локализованным ненабухшим частям образца. Поперечные размеры таких наблюдаемых визуально устьев впадин так малы, что даже при 50-кратном увеличении измерены быть не могут. При длительном контакте с растворителем поверхность спицовых эластомеров полностью выравнивается, так как ненабухшая сердцевина образца, удаляясь от поверхности, полностью теряет связь с устьями впадин, что при-

водит к устранению локальных внутренних напряжений и к «распаду» сформировавшегося рельефа. Такое состояние набухшей поверхности обозначено на схеме и в таблице буквой С.

Роль ненабухшей сердцевины образца особенно отчетливо проявляется в зависимости максимального значения глубины сомкнувшихся впадин рельефа В от толщины образца. Отметим, что при этом рельеф укрупняется, а число выпуклостей резко уменьшается. На рис. 3 приведены средние значения величины Δh_0 , косвенно характеризующей глубину сомкнувшихся впадин.

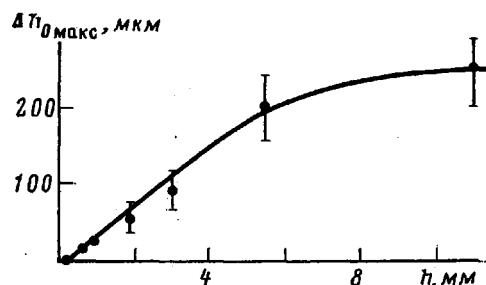


Рис. 3. Зависимость максимальной величины сомкнувшихся впадин рельефа типа В от начальной толщины образцов (ненаполненная резина из НК; набухание в тетрахлориде углерода; контрастирование сажей в момент достижения максимальной величины Δh_0 через несколько минут для тонких образцов и через десятки минут для толстых образцов)

эластомера. Сформулированное предположение согласуется с представлениями о крайней неоднородности — гетерогенности структуры реальных резин [5, 6].

Правомерно предположить, что кинетические особенности набухания спицтых эластомеров, типичные для гетерогенных систем, связаны с локальной неоднородностью равновесного набухания, поэтому определяемые экспериментально средние значения пределов набухания макроскопических образцов недостаточно полно характеризуют реальные структуры спицтых эластомеров. Неоднородность набухания особенно ярко проявляется у деформированных образцов. Рельеф поверхности однооснорастянутых образцов, находящихся в кратковременном контакте с растворителем (10–30 с), образован поперечно сжатыми давлением набухания продольными бороздками, которые отчетливо видны в микроскоп при боковом освещении, но только в течение нескольких секунд после впитывания жидкости в образец. Процесс образования бороздок показан на рис. 4, а. В нижней части снимка пленка растворителя, не впитавшегося в резину, закрывает рельеф. Контрастирование позволяет «закрепить» рельеф в момент максимального проявления (рис. 4, б) и определить размеры основных его элементов. В поперечном направлении продольные бороздки представляют собой чередующиеся упорядоченные выпуклости и впадины, схематично изображенные на рис. 1. При увеличении длительности набухания, рельеф D_1 переходит в рельеф E_1 — аналог рельефа В.

Поперечные размеры бороздок δ_1 (рис. 1) могут быть измерены только по адгезионным меткам (рис. 4, б) после полной десорбции растворителя. Средние значения δ_1 (из 100–150 измерений) для ненаполненных и латексных резин составляют 70–80 мкм, а для резин, содержащих сажу, 40–60 мкм¹.

¹ Курилович В. П. для δ_1 установил логарифмически-нормальный закон распределения.

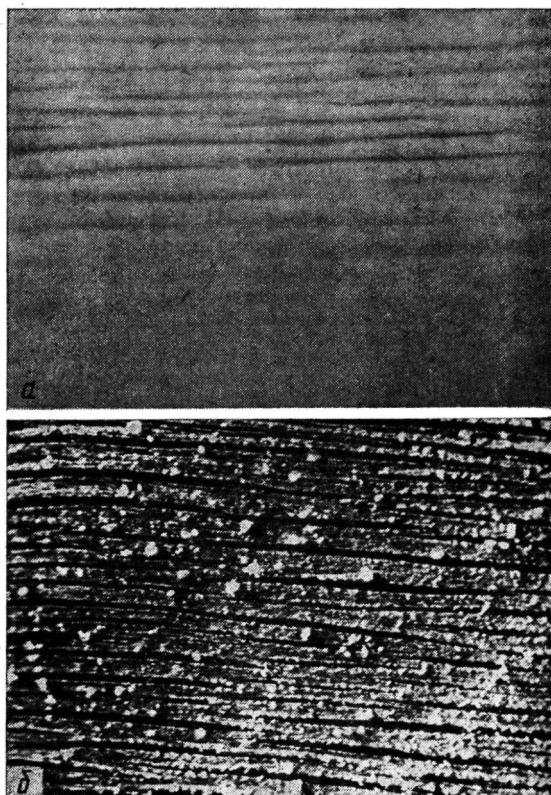


Рис. 4. Микрофотографии рельефа типа Д. Растворение 300%; растворитель — тетрахлорид углерода; продолжительность набухания 30 с; толщина образцов ~ 2 мм. а — ненаполненная резина из НК; фотографирование при косом освещении без контрастирования; б — резина из НК, содержащая 50 вес. ч. сажи. Контрастирование оксидом цинка

Рельефы типа В и Е_λ образуются только при контакте с жидкостями, вызывающими значительное и быстрое набухание спицых эластомеров (таблица), причем существует минимальная толщина образцов, на поверхности которых могут образовываться крупномасштабные рельефы. Для рельефов типа А и D_λ толщина образца должна превышать 0,2 мм, а для рельефов В и Е_λ — 0,6 мм. Существование нижней масштабной границы проявления неоднородного набухания поверхности спицых эластомеров соответствует кинетической природе описываемого явления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sheppard S. E., Elliot F. A. Industr. Engng Chem., 1918, v. 10, № 5, p. 727.
2. Tojo E., Miura T., Nagao K., Nagatomo S. Photographic Gelatin / Ed. by Cox R. J. L.—N. Y.: Acad. Press, 1972, p. 49.
3. Хардин А. П., Огрель А. М., Кирюхин Н. Н. А. с. 324561 (СССР).—Опубл. в Открытия, изобретения, промышл. образцы, товарные знаки, 1972, № 2, с. 139; Кирюхин Н. Н., Огрель А. М., Пучков А. Ф., Хардин А. П. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1913; Огрель А. М., Кирюхин Н. Н., Каблов В. Ф. Механика полимеров, 1976, № 4, с. 731.
4. Ковлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2232.
5. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 30.
6. Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Каучук и резина, 1977, № 11, с. 56.

Поступила в редакцию
10.I.1983