

УДК 541.64:547 (313.1+256.1)

СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕН-КАОЛИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ЭТИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ КАОЛИНА, ОБРАБОТАННОГО АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

*Власова Н. Н., Сергеев В. И., Матковский П. Е.,
Ениколопян Н. С., Папоян А. Т., Восторгов Б. Е.,
Григоров Л. Н., Буканова С. А., Бунина Л. О.,
Когарко Н. С., Ткаченко Л. А., Смирнов В. В.*

Изучено влияние условий полимеризации на дисперсность, агломерацию частиц, реологические и физико механические свойства полимерных композитов, полученных полимеризацией этилена на поверхности каолина, обработанного алюминийорганическими соединениями.

Установлено [1, 2], что при полимеризации этилена на поверхности частиц дисперсных минеральных наполнителей — каолина, кальцита, гиббсита можно получать однородные по составу высоконаполненные композиты сверхвысокомолекулярного ПЭ, характеризующиеся высокими показателями физико-механических свойств. Катализаторами при этом служили комбинации ZrR_4 и AlR_3 , которые равномерно закреплялись на поверхности частиц наполнителей. В указанных работах [1, 2] отмечено, что материалы такого же типа образуются и при полимеризации этилена на поверхности частиц каолина, обработанного алюминийорганическими соединениями (АОС). Детальные сведения об этих процессах еще не опубликованы. Учитывая большое теоретическое и практическое значение выяснения механизма и характеристик полимеризации этилена на поверхности частиц каолина с использованием в качестве катализатора конституционных окислов переходных металлов, активированных АОС, и продолжая исследования по разработке методов полимеризационного получения полимерных композитов (ПЭКК) [3—5], детально изучено влияние условий полимеризации и других факторов на кинетические закономерности расходования этилена в процессе полимеризации [6] и на свойства получаемых по этому методу композитов. Некоторые результаты этих исследований составляют предмет настоящей работы.

Характеристики используемых в работе каолинов Глуховецкого (КГ) и Еленинского (КЕ) месторождений, методы подготовки и осушки исходного сырья, а также методика изучения кинетических закономерностей полимеризации этилена на поверхности частиц каолина, обработанного АОС, описаны в работе [6]. Каолин КГ осущен при 873 К. Плотность осущенного каолина равна 2,5—2,6 г/см³. Образующиеся в процессе полимеризации ПЭКК после завершения полимеризации выгружали из реактора, отделяли на фильтре от растворителя и сушили в вакуумном шкафу при температурах, не превышающих 353 К. Наполнение ПЭКК каолином (вес. %) определяли по расходу этилена, гравиметрически и по выходу золы после сжигания проб по стандартной методике. Массовое и численное распределение образцов ПЭКК и исходного каолина по эквивалентному диаметру частиц получали так же, как и в работе [6] на приборе «Malvern ST-1800». Сплошность покрытия поверхности частиц каолина ПЭ определяли методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) на приборе ЭС-2401. Препараты для исследований этим методом готовили путем фиксации порошков в индивидуальной подложке при давлениях, не превышающих 0,5 МПа.

Показатель текучести расплава образцов ПЭКК определяли на приборе для измерения индекса расплава термопластов ИИРТ при температуре 463 К и нагрузке 0,5 МПа.

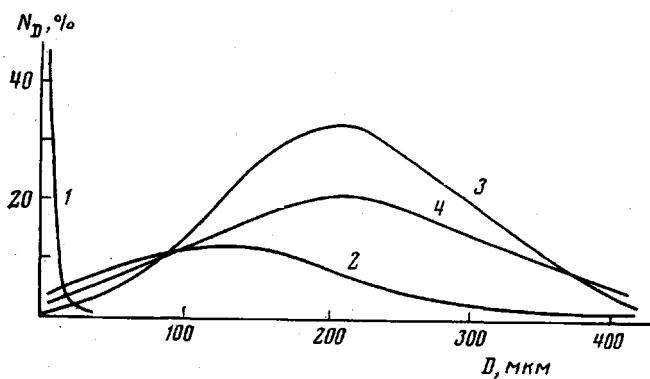


Рис. 1. Численное распределение по эквивалентному диаметру частиц каолина КГ (1) и ПЭКК, полученных в процессе сuspензионной полимеризации этилена (2-4). $[(изо-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}] = 0$ (1); 0,15 (2); 0,03 (3) и 0,0085 г/г каолина (4). Давление этилена 1,0 МПа, температура полимеризации 313 К, время 3 ч

Образцы для определения физико-механических характеристик ПЭКК получали из пластин толщиной 1,5–2,0 мм, приготовленных горячим прессованием в форме закрытого типа. Удельное давление прессования составляло 10 МПа, температура прессования 463 К, время выдержки под давлением 30 мин, скорость охлаждения 10 град/мин. Физико-механические характеристики ПЭКК определяли на машине «Инстрон-1185». Скорость перемещения активного захвата машины при испытаниях материалов составляла 1 мин⁻¹.

В результате супензионной полимеризации этилена на поверхности частиц каолина, обработанного АОС, в относительно мягких условиях (температура 293–373 К, давление этилена 0,3–1,0 МПа) в течение 1–3 ч образуются ПЭКК со степенью наполнения от 90 до 25 вес.%. После выделения и осушки ПЭКК представляют собой сыпучие, неокрашенные (в случае каолина КГ) или бледно-розовые (в случае каолина КЕ) дисперсные продукты, характеризующиеся весьма широким массовым и численным распределением по эквивалентному диаметру частиц (рис. 1, табл. 1).

Обращает на себя внимание то, что среднечисленный эквивалентный диаметр \bar{D}_N частиц ПЭКК более чем на порядок превышает \bar{D}_N частиц исходного осущененного каолина. Несложные расчеты показывают, что в результате покрытия частиц каолина ПЭ при указанных в табл. 1 наполнениях \bar{D}_N должен был бы возрасти не более чем в 2–3 раза.

Сопоставление расчетных значений с экспериментальными значениями D_N позволяет сделать вывод о том, что насcentные частицы ПЭКК представляют собой агломераты более мелких частиц. Это заключение под-

Таблица 1
Характеристика распределения каолина и ПЭКК по эквивалентному диаметру частиц

Каолин	$T_{ок}$ К *	АОС	Дисперсионная среда	Наполнение, %	\bar{D}_N , мкм	γ **
КГ	293	—	Гептан	100	17,0	1,1
	873	—	»	100	14,0	1,0
КЕ	293	—	Гептан	100	29,0	1,0
	293	—	Этанол	100	9,0	1,1
КГ	873	$(изо-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$	Гептан	27,3	300	3,6
	873	»	»	38,9	248	4,3
	873	»	»	59,2	198	3,4
	873	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	»	44,7	293	3,0

* $T_{ок}$ — температура осушки каолина.

** γ — параметр, характеризующий ширину распределения.

тверждено нами экспериментально. В оптическом микроскопе при 50-кратном увеличении хорошо видно, что насcentные частицы ПЭКК диаметром 200–300 мкм представляют собой ассоциаты большого числа первичных частиц с эквивалентным диаметром от 10 до 50 мкм. Под действием этапа ассоциации ПЭКК, как и агломераты частиц каолина (табл. 1), частично дезагgregируют. Из этого следует, что первичные частицы ПЭКК в ассоциатах не связаны проходными цепями ПЭ. Степень агрегирования первичных частиц ПЭКК определяется природой и степенью осушки каолина, зависит от природы и концентрации АОС, от температуры полимеризации и от многих других не поддающихся учету факторов. В частности, в случае КЕ среднечисленный эквивалентный диаметр ассоциатов ПЭКК (1–3 мм) при прочих неизменных условиях на порядок превышает D_n ПЭКК, полученных на основе каолина КГ. Замечено также, что повышение концентрации $Al(iso-C_4H_9)_3$ (от 0,0085 до 0,15 г/г каолина) приводит к снижению D_n (от 300 до 200 мкм).

Известно [1], что обработка АОС сопровождается дезагрегированием частиц каолина. Поэтому есть основания предполагать, что ассоциация частиц в процессе полимеризационного получения ПЭКК обусловлена физическими процессами, протекание которых приводит к снижению свободной энергии развитой поверхности первичных частиц ПЭКК. Природа этого процесса пока не ясна.

Сопоставительный анализ гистограмм распределения частиц каолина и ПЭКК по эквивалентному диаметру (рис. 1) свидетельствует о том, что практически все частицы каолина при степенях наполнения до 60 вес. % покрываются ПЭ. Это заключение подтверждено методом электронной спектроскопии. В результате сравнения интенсивности линий кремния, алюминия и кислорода в электронных спектрах образцов осущенного каолина и ПЭКК найдено, что доля поверхности частиц каолина, не покрытая ПЭ, при степенях наполнения до 60 вес. % не превышает 2–5 %. Из данных по влиянию степени наполнения ПЭКК каолином КГ на полноту покрытия поверхности частиц каолина ПЭ видно, что даже при степенях наполнения ПЭКК, равных 70–90 вес. %, поверхность частиц каолина покрыта ПЭ на 50–75 %.

Наполнение, вес. %	54,7	40,0	87,8	88,3	89,9
Полнота покрытия, %	97	98	75,5	69,8	54,7

В образцах ПЭКК со степенью наполнения до 60 вес. % не связанный с каолином ПЭ и частицы непокрытого каолина методом градиентных труб, обнаружены не были.

С другой стороны, в тонких пленках ПЭКК, полученных методом горячего прессования при 470–480 К, кластеры частиц каолина при степенях наполнения 25–30 вес. % в оптическом микроскопе при 50-кратном увеличении не наблюдаются.

Эти результаты свидетельствуют о том, что в процессе полимеризации этилена на поверхности частиц каолина, обработанного АОС с использованием в качестве основы комплексного катализатора конституционных окислов титана, ванадия и(или) хрома, образуются ПЭКК с практически идеальным (т. е. равномерным и сплошным) покрытием частиц каолина.

Показатель текучести расплава ПЭКК в стандартных условиях (463 К, нагрузка 2,0 МПа) при всех степенях наполнения равен нулю, что обусловлено чрезвычайно высокой молекулярной массой ПЭ, образующегося на поверхности частиц каолина. Характеристическая вязкость растворимой в декалине при 408 К фракции ПЭ превышает 20 дл/г. Это существенно сужает области применения ПЭКК, получаемых рассматриваемым методом, так как они могут перерабатываться только прессованием.

С целью выяснения возможности регулирования показателя текучести расплава ПЭКК (т. е. ММ и разветвленности цепи ПЭ) изучена полимеризация этилена на поверхности частиц каолина, обработанного триизобутилалюминием в присутствии водорода или 1-бутена. Влияние парциального давления водорода и 1-бутена на кинетику расходования этилена в процессе полимеризации приведено на рис. 2. В обоих случаях введение

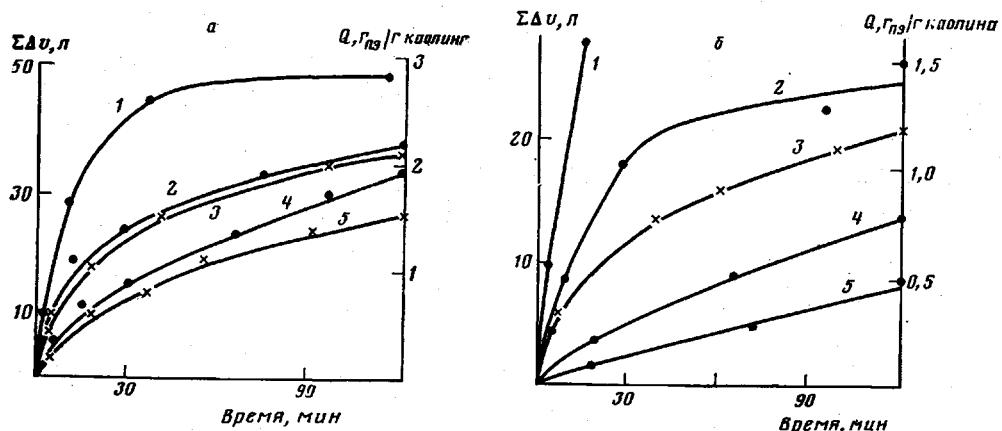


Рис. 2. Влияние парциального давления водорода (а) и 1-бутена (б) на кинетику расходования этилена в процессе полимеризации его на поверхности частиц каолина КГ, осущенного при 873 К и активированного триизобутилалюминием (3 ммоля) в среде гептана. Давление водорода 0 (1); 0,13 (2); 0,3 (3); 0,6 (4) и 1,1 МПа (5); давление 1-бутена 0 (1); 0,15 (2); 0,2 (3); 0,3 (4) и 0,4 МПа (5); температура полимеризации 353 К, каолин 20 г, гептан 0,2 л, давление этилена 1,0 МПа

регулятора в реактор сопровождается снижением скорости расходования этилена в процессе полимеризации и предельного покрытия частиц каолина ПЭ, что особенно заметно проявляется в случае 1-бутена.

Из табл. 2 видно, что с повышением парциального давления водорода в зоне реакции показатель текучести расплава, как и следовало ожидать, монотонно возрастает. В противоположность этому 1-бутен практически не влияет на него. Резкое уменьшение относительного удлинения в ПЭКК, полученных в присутствии 1-бутена, указывает на то, что он также является агентом передачи цепи, однако менее эффективным, чем водород. Полученные в опытах с водородом результаты свидетельствуют о возможности получения ПЭКК литьевых и экструзионных марок.

Одним из существенных преимуществ полимеризационного метода получения композиционных материалов является возможность получения высоконаполненных композитов с равномерным распределением полимера. Особенно справедливо это по отношению к композитам на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ, характеризующегося чрезмерно высокой вязкостью расплава. Смесевые композиты сверхвысокомолекулярного ПЭ и каолина даже при степенях наполнения 20–30 вес. % являются неоднородными и хрупкими [1, 2].

По данным табл. 3, ПЭКК, полученные полимеризационным методом с использованием в качестве основы комплексного катализатора полимери-

Таблица 2

Влияние парциального давления водорода и 1-бутена на показатель текучести расплава и физико-механические свойства ПЭКК, полученных полимеризацией этилена на поверхности частиц каолина, обработанного триизобутилалюминием в гептане при 353 К и давлении этилена 1,0 МПа
(Каолин – 20 г, гептан – 0,2 л)

Условия полимеризации			Свойства ПЭКК					
[(iзо-C ₄ H ₉) ₂ Al], ммоля	P _{H₂} , МПа	P _{C₄H₈} , МПа	наполнение, вес. %	ПТР, г/10 мин	σ _t , МПа	σ _p , МПа	ε, %	E, ГПа
3,0	–	–	53	0	21	29,0	360	–
3,0	6	–	62,5	0,033	–	–	–	1,53
1,5	6	–	53	0,066	–	23,0	2	3,60
3,0	11	–	57	0,160	–	20,5	1	3,80
3,0	–	3,0	58	0	–	20,0	2	–
3,0	–	1,5	46	0	–	20,0	6	–
3,0	–	2,0	47	0	–	20,6	6	–

зации этилена конституционных окислов переходных металлов, со степенями наполнения до 55 вес.% характеризуются высокой прочностью на разрыв, значительным относительным удлинением ϵ и высокими значениями модуля упругости E и твердости. Из приведенных в табл. 3 данных видно, что повышение содержания каолина в ПЭКК до 55 вес.% практически не изменяет предел текучести материала σ_t (при достижении 10%-ной деформации), но сопровождается некоторым снижением прочности и относительного удлинения при разрыве. При дальнейшем увеличении содержания каолина в ПЭКК (от 55 до 70 вес.%) наблюдается резкое снижение всех основных показателей физико-механических свойств при весьма неблагодарительной воспроизводимости результатов от образца к образцу.

Именно при этих степенях наполнения в образцах ПЭКК методом ЭСХА обнаруживаются непокрытые ПЭ-частицы каолина. В результате сопоставительного анализа тонких срезов материала непосредственно в месте разрыва и в близлежащем слое методом микрофотометрии обнаружено, что локальная концентрация наполнителя в месте разрыва в 2–4 раза превышает концентрацию наполнителя в близлежащем слое. Это позволяет предположить, что резкое снижение физико-механических свойств ПЭКК при степенях наполнения >55 вес.% обусловлено заметной микронеоднородностью этих композитов.

Деформация образцов ПЭКК со степенями наполнения от 40 до 55 вес.% протекает с образованием шейки и ярко выраженным участком ориентационного упрочнения, угол наклона которого возрастает по мере увеличения содержания каолина, а его протяженность уменьшается. Это по существу отвечает ходу зависимости предельных параметров материала при разрушении от степени наполнения — снижению разрывного удлинения и незначительному уменьшению прочности. Модуль упругости материала по мере увеличения содержания наполнителя в полимерной матрице закономерно возрастает.

Сопоставление результатов, приведенных в табл. 2, 3, указывает на то, что снижение ММ полиэтилена в ПЭКК при одинаковых степенях наполнения приводит к существенному снижению эластичности материала. Изменение условий полимеризации этилена на поверхности частиц каолина, обработанного АОС, позволяет и в отсутствие специально вводимых регуляторов изменять свойства получаемых ПЭКК в широких пределах. Из табл. 4 видно, что ПЭКК на основе каолина КГ характеризуются более высокими показателями физико-механических свойств по сравнению с ПЭКК такого же состава на основе каолина КЕ. Для ПЭКК на основе каолина КЕ прослеживаются те же тенденции в зависимости свойств от степени наполнителя, однако резкое снижение показателей физико-меха-

Таблица 3

Влияние степени наполнения ПЭКК каолином КГ на его физико-механические свойства

(Режим полимеризации: $[(изо-C_4H_9)_3Al]=0,02$ г/г каолина, $P_{C_2H_4}=1$ МПа, 313 К; каолин 100 г; бензин 1 л)

Наполнение, вес. %	σ_t	σ_p	$\epsilon, \%$	$E, ГПа$	Твердость, МПа
	МПа	МПа			
0 *	25	25	600	1,30	—
0 **	22	44	450	1,60	—
39,8	20,0	32,5	265	—	—
42,3	20,5	28,5	260	3,05	—
45,3	21,0	29,0	240	3,10	66
53,0	19,5	22,0	140	3,60	—
55,3	22,0	23,5	150	4,15	78
55,5	19,0	18,5	10	—	86
66,8	16,5	16,5	10	3,75	—
69,0	—	12,0	5	—	—

* ПЭ с $M_n \sim 500\ 000$; ** $\sim 4\ 000\ 000$.

нических свойств наблюдается при более высоком содержании каолина в области наполнений от 66 до 75 вес. %. Указанные различия можно связать с характеристиками распределения наполнителя по дисперсности частиц: чем выше дисперсность наполнителя и чем уже распределение его по эквивалентному диаметру частиц в области $D_N < 20$ мкм, тем при более низких степенях наполнения и в более узком диапазоне наполнений происходит резкое уменьшение эластичности материала. В соответствии с этим заключением (которое пока следует рассматривать в качестве рабочей гипотезы) композиты ПЭ – силикагель, полученные таким же способом, как и ПЭКК, на основе $\text{SiO}_2 - LS$ (поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_N \sim 1$ мкм), уже при степени наполнения 31,5 вес. % характеризуются $\sigma_p = 27,9 \text{ МПа}$ и $\epsilon = 9\%$ (при степени наполнения 55 вес. % $\sigma_p = 18 \text{ МПа}$ и $\epsilon = 4\%$).

Природа АОС при прочих одинаковых условиях слабо влияет на свойства ПЭКК (табл. 4). Но учитывая характер изменения стабильности ПЭКК при хранении материала и эксплуатации изделий, а также коррозионную активность композитов при переработке, предпочтительнее АОС, не содержащие атомов хлора. Расход их при получении ПЭКК с желаемой степенью наполнения изменяется в пределах от 1,5 до 3,0 вес. % в расчете на каолин.

В заключение отметим, что результаты, приведенные в работе [6] и в настоящем сообщении, подтверждают возможность получения синтетических композиционных материалов желаемой степени наполнения с комплексом высоких физико-механических свойств в результате катализа полимеризации этилена активированными АОС конституционными окислами титана, ванадия и (или) хрома в мягких, технологически благоприятных условиях.

Таблица 4

Влияние условий полимеризации этилена на поверхности частиц каолина на степень наполнения и физико-механические свойства ПЭКК
 (Каолин (осушен при 873 К в течение 5 ч) – 20 г, гексан – 0,2 л;
 продолжительность полимеризации – 2 ч)

АОС	[AOS], ммоля	T, K	$P_{C_2H_4}$, МПа	Наполнение, вес. %	Свойства ПЭКК		
					σ_T	σ_p	$\epsilon, \%$
					МПа		

Каолин КГ

(C_2H_5) ₂ AlCl	3,0	313	1,0	38	20,0	28,0	240
	3,0	313	0,5	44,7	17,2	28,5	218
	3,0	313	0,3	58,4	18,0	23,5	210
(<i>iso</i> - C_4H_9) ₃ Al	1,5	313	1,0	44	20,0	24	240
	3,0	313	1,0	39,8	20,0	32,5	265
	6,0	313	1,0	54,7	18,5	29,0	245
	9,0	313	1,0	62,5	–	16,5	6,5
(<i>iso</i> - C_4H_9) ₃ Al	12,0	313	2,0	42,3	20,7	28,5	260
	12,0	313	2,0	45,3	21,0	29,0	210
	12,0	313	1,0	53,0	19,5	22,0	140
	12,0	313	1,0	55,3	22,0	23,5	150
	12,0	313	1,0	66,8	16,2	16,4	9
	6,0	313	0,5	69,0	–	12,0	5

Каолин KE

(C_2H_5) ₂ AlCl	3,0	313	1,0	41,6	18,2	24,0	105
	3,0	293	1,0	54,7	17,0	18,5	45
	10,0	333	1,0	60,0	16,5	17,0	21
	3,0	353	1,0	63,7	17,5	18,5	45
	6,0	333	1,0	66,6	17,0	18,0	28
	3,0	333	1,0	75,3	–	15,0	10

ЛИТЕРАТУРА

1. Howard E. G., Lipscomb R. D., MacDonald R. N., Glazar B. L., Tullok C. W., Collette J. W. Industr. and Engng Chem. Product and Development, 1981, v. 20, № 3, p. 429.
2. Howard E. G., Glazar B. L., Collette J. W. Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 1981, v. 20, № 3, p. 429.
3. Ениколопян Н. С., Дьячковский Ф. С., Черная Л. И., Матковский П. Е., Колесников Ю. Н., Белов Г. П., Бокий Н. Н. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 3, с. 633.
4. Черная Л. И., Матковский П. Е., Стунжас М. Г., Колесников Ю. Н., Брикенштейн Х.-М. А., Толстов Г. П., Шишлов С. С. Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, сб. 9, с. 33.
5. Ениколопян Н. С., Колесников Ю. Н., Дьячковский Ф. С., Евсюков Е. И., Брикенштейн Х.-М. А., Махинько А. И., Шевцова Л. К., Шишлов С. С., Толстов Г. П., Новокшонова Л. А., Белов Г. П., Матковский П. Е., Рудаков В. М., Герасина М. П., Айвазян Ф. Н., Гоменюк В. Я. А. с. 1004407 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1983, № 10, с. 110.
6. Власова Н. Н., Матковский П. Е., Ениколопян Н. С., Папоян А. Т., Восторгов Б. Е., Сергеев В. И. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 24, № 10, с. 2120.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
6.III.1984

PROPERTIES OF POLYETHYLENE — KAOLIN COMPOSITIONS SYNTHESIZED BY POLYMERIZATION OF ETHYLENE ON THE SURFACE OF KAOLIN PARTICLES TREATED BY ORGANOALUMINIUM COMPOUNDS

Vlasova N. N., Sergeev V. I., Matkovskii P. Ye.,
Yenikolopyan N. S., Papoyan A. T., Vostorgov B. Ye.,
Grigorov L. N., Bukanova S. A., Bunina L. O.,
Kogarko N. S., Tkachenko L. A., Smirnov V. V.

Summary

The influence of conditions of polymerization on dispersity, agglomeration of particles, rheological and physico-mechanical properties of polyethylene — kaolin compositions synthesized by polymerization of ethylene on the surface of kaolin treated by organoaluminium compounds has been studied.