

УДК 539.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. НОВОКШОНОВА, Л. Н. РАСПОПОВ, К. Н. РУССИЯН,
О. И. КУДИНОВА, Т. А. МАКЛАКОВА, Ф. С. ДЯЧКОВСКИЙ

МАКРООБЛАСТИ ОРИЕНТАЦИИ В НАСЕНТНЫХ ЧАСТИЦАХ ПОЛИПРОПИЛЕНА

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 8 V 1975)

Известно (^{1, 2}), что при использовании гетерогенных катализаторов Циглера — Натта растущие полимерные цепи кристаллизуются на некотором удалении от поверхности катализатора с образованием фибрилл, складывающихся в более крупные, но изотропные структуры.

В данной работе в частицах насентного полипропилена, получаемого на катализаторе Натта, нанесенном на пористый носитель, мы обнаружили крупномасштабные области с ярко выраженной ориентацией по направлению нормали к поверхности подложки, простирающиеся от нее на значительные расстояния (порядка миллиметров).

Образующийся полипропилен содержал до 20% атактического продукта, который удаляли экстракцией кипящим *n*-гептаном. В изотактическом полипропилене содержались крупные белые и полупрозрачные частицы с отличающимися плотностями: 0,8 г/см³ — у первых и 0,9 г/см³ — у вторых (последняя величина приближается к плотности закристаллизованного из расплава изотактического полипропилена — 0,92). Степень кристалличности (³) обоих видов частиц была практически одинаковой и составляла около 0,50.

Для обнаружения ориентации макромолекул в полимерной частице были проделаны опыты по дифракции рентгеновских лучей на больших углах (излучение $\text{CuK}\alpha$, 40 кв, 7 ма). Типичные дифрактограммы, полученные от образцов, вырезанных по нормали к поверхности подложки, вместе с направлением, определяющим ориентацию осей макромолекул, показаны на рис. 1 (*a* — белые и *b* — полупрозрачные частицы полипропилена). Наличие на дифрактограммах рефлексов (*hk0*) и (*hk1*) означает, что большая часть молекулярных осей параллельна плоскости дифрактограммы. Дифрактограммы образцов в тангенциальном направлении представляют собой сплошные кольца. Такая картина, по существу, соответствует структуре ориентированного полипропиленового волокна, имеющего, по крайней мере, 4,5-кратную вытяжку (⁴), и степень ориентации (⁵), оцененную по азимутальной полуширине внешнего наиболее интенсивного рефлекса, — около 0,95. У полупрозрачных полимерных частиц, наряду с отмеченной выше ориентацией, наблюдается полная дезориентация незначительной части материала образца, на что указывают слабые сплошные дифракционные кольца (см. рис. 1б, вкл. к стр. 374).

Механизм образования полимера, ориентированного в ходе синтеза, по-видимому, можно представить следующим образом. Рост полимерных молекул на активных центрах происходит в замкнутом объеме пор носителя и здесь же в порах они укладываются в фибриллы (рис. 2). Примененная подложка имела внутреннюю поверхность 260 м²/г и объем пор 1,5 см³/г, поэтому величина пор была достаточна для образования фибриллы во внутреннем объеме поры. При этом поперечный размер фибриллы будет определяться диаметром поры. Вновь образующийся внутри поры полимер является движущей силой, способствующей выталкиванию уже

сформированной фибриллы в свободный объем над поверхностью носителя (незначительное изменение общей скорости полимеризации в ходе процесса указывает на то, что диффузия мономера к активным центрам при этом не затрудняется). Одновременное выталкивание приводит к кооперативному росту фибрилл, который в значительной мере исключает их дезориентацию в полимерной частице.

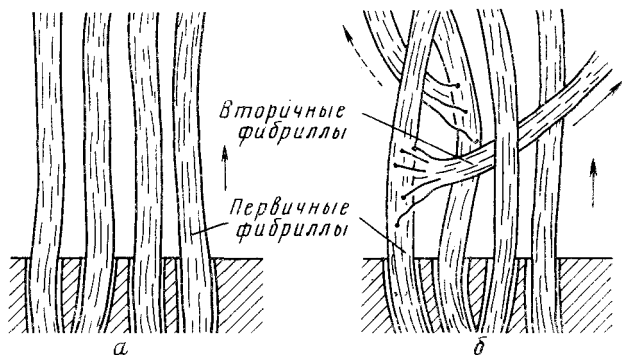


Рис. 2. Соответствующие дифрактограммам схемы кооперативного роста фибрилл в свободный объем (стрелками показано направление роста): *а* — белые частицы, *б* — полупрозрачные

Можно предполагать образование фибрилл как с выпрямленными, так и с общепринятыми в гетерогенном катализе складчатыми цепями (рис. 3). Хотя окончательного выбора между указанными фибриллами сделать в настоящее время нельзя, тем не менее можно отдать предпочтение первой схеме (рис. 3а), так как формирование ламелей и строгая упаковка их в фибрилле, а также ориентация в замкнутом объеме поры может быть затруднительна.

Отсутствие крупномасштабных областей ориентации в нассентных частицах полимера, полученного на обычных гетерогенных катализаторах, характеризующихся отсутствием макропористости и открытой реакционной поверхностью, связано с индивидуальным, а не кооперативным (как в нашем случае) ростом фибрилл в свободный объем, где они подвержены гидродинамическому воздействию потоков реакционной среды и собственной неустойчивости.

Полную дезориентацию незначительной части материала образца, обнаруженную в полупрозрачных нассентных частицах изотактического полипропилена, можно объяснить (рис. 2б) образованием вторичных фибрилл на активных центрах, вынесенных в незначительном количестве вместе с первичными фибриллами за пределы пор подложки и хаотически расположенных в пространстве. Увеличение такого выноса частиц катализатора за пределы пор, а также возможное разрушение самой подложки должно приводить к еще большей дезориентации образующегося полимера. Появление между кооперативными первичными фибриллами дополнительного полимерного материала объясняет и более высокую плотность, и полупрозрачность таких частиц.

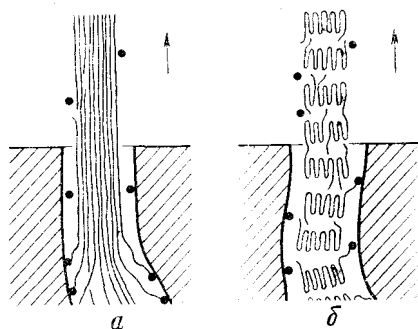


Рис. 3. Образование и рост фибрилл с выпрямленными (*а*) и складчатыми (*б*) цепями. Стрелками показано направление роста. Черные точки — активные центры полимеризации

Очевидно, что наблюдаемое впервые нами явление — образование макрообластей ориентации в нассентных частицах полипропилена, простирающихся на миллиметры от поверхности подложки, — может оказаться важным инструментом в понимании механизма фибриллообразования в ходе синтеза, роли катализатора и подложки в этом процессе.

Следует добавить, что описанное явление посит, по-видимому, общий характер, так как оно наблюдалось нами и в нассентных частицах полиэтилена, полученного аналогичным образом.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Blais, R. St. John Manley, J. Polym. Sci., A-1, 6, 291 (1968). ² J. Wristers, J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.), v. 11, 1601 (1973). ³ A. Weidinger, P. H. Hermans, Makromol. Chem., v. 50, 98 (1961). ⁴ И. Дячик, М. Ямбрих, Сб. Полипропилен, Л., «Химия», 1967. ⁵ В. А. Каргин, Н. В. Михайлов, ЖФХ, т. 14, 195 (1940).

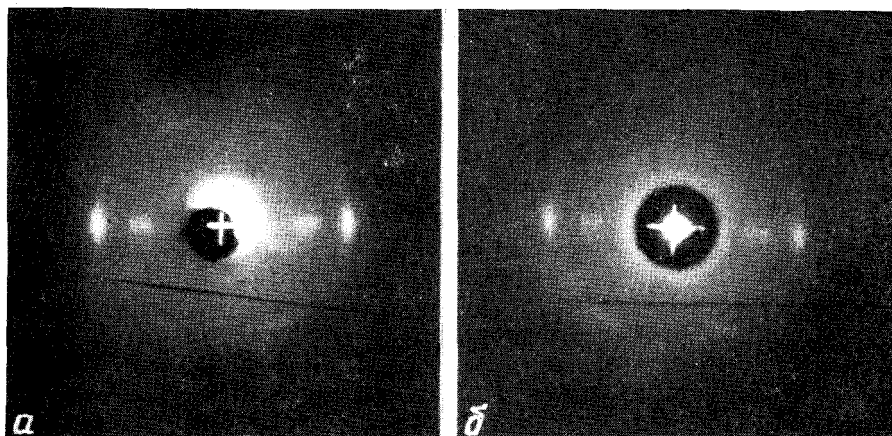


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: *a* — белые частицы, *б* — полупрозрачные. Нормаль к поверхности подложки вертикальна