

УДК 541. 64

Сергій ІВАНЧЕВ

ПОЛІЕТИЛЕН І ЙОГО МІСЦЕ В СУЧАСНОМУ ПОЛІМЕРНОМУ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ

*Санкт-Петербурзький філіал інституту каталізу ім. Г.К. Борескова РАН,
Біржевий проїзд, 6/2, 199034 Санкт-Петербург, Росія,
e-mail: ivanchev@sm2270.spb.edu*

Досліджено залежність молекулярної архітектури (структури) поліетиленів від технологічних особливостей проведення полімеризації етилену. Особлива увага зосереджена на надвисокомолекулярний поліетилен (НВМПЕ) та можливості поліпшення його властивостей, які відповідають вимогам до інженерних полімерних матеріалів. Розглянуто можливості удосконалення методів переробки реактивних порошків (РП) НВМПЕ у твердому стані при температурі, нижчій від температури плавлення полімеру і показано можливість його реалізації за умови поліпшення морфологічних особливостей РП під час полімеризації. Простежено можливість одержання з реактивних порошків НВМПЕ надміцних і високомодульних стрічок та волоконних матеріалів спрощеним методом переробки в твердій фазі, без розчинення.

Ключові слова: поліетилен, структура, каталіз.

За тональністю виробництва серед полімерів в останні десятиліття особливі успіхи досягнуті для поліолефінів, зокрема, поліетилену – найпростішого полімеру за структурою, доступністю сировини та технологією одержання. За даними 2010 р. у загальному тонажі виробництва пластмас порядку 280 млн тон/рік на поліетилен припадає понад 90 млн тон/рік [1, 2].

Виявлення молекулярної архітектури поліетиленів, одержаних за різними технологіями, дало змогу керувати структурними особливостями та фізико-хімічними властивостями одержуваного матеріалу [3, 4].

На рис. 1 зображено макромолекулярну будову типів поліетиленів, яку отримали застосуванням різних технологій.

Поліетилен високого тиску (ПЕВТ) (рис. 1, а), отриманий методом радикальної полімеризації етилену, містить у макромолекулі довголанцюгові і коротколанцюгові розгалуження. Поліетилен низького тиску (ПЕНТ) (рис. 1, б), який одержали каталітичною полімеризацією етилену, є нерозгалуженим полімером (при молекулярній масі $MM > 10^6$ – це НВМПЕ). “Лінійний поліетилен” (рис. 1, в), який одержали каталітичною співполімеризацією етилену з невеликими кількостями α -олефінів. Четвертий тип структури (рис. 1, г) одержали порівняно недавно каталітичною полімеризацією чистого етилену в присутності постметалоценового каталізатора типу “версипол” (каталізатор на основі біс – імінних комплексів Pd, Ni [4]). За

цією технологією утворюються коротколанцюгові розгалуження обумовленні особливим механізмом росту ланцюга, який ускладнюється міграцією ростучого ланцюга на активному центрі каталізатора.

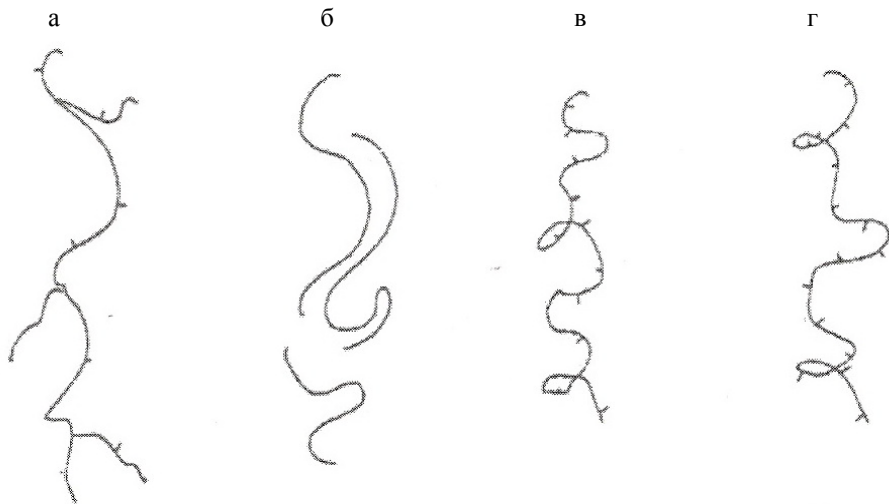


Рис. 1. Молекулярна архітектура поліетиленів, які одержали при високому тиску (*a*) та при низькому тиску (*б, в, г*) з використанням різних каталізаторів полімеризації: *a* – ПЕВТ, *б* – ПЕНТ, *в* – “лінійний поліетилен”, *г* – поліетилен одержаний у присутності “версиполу”.

Отож, на основі найпростішого мономера – етилену, користуючись різними каталітичними системами, можна одержувати полімери різного типу: лінійні, розгалужені, з короткими та довгими боковими ланцюгами, з різною молекулярною масою та молекулярно - масовим розподілом (ММР).

Це допомогло змінити наші уявлення про властивості та напрями використання поліетиленів різної молекулярної будови. Зауважимо, що, враховуючи особливості такої структури поліетиленів, можна отримувати на його основі пластики конструкційного та інженерного призначення [5–7].

У багатьох поліетиленів різної архітектури особливої уваги заслуговує надвисокомолекулярний поліетилен лінійної будови без розгалужень з молекулярною масою $MM > 10^6$. Виявилось, що НВМПЕ суттєво відрізняється від стандартного поліетилену високого тиску за реологією (рис. 2), що визначає їхні різні способи переробки.

НВМПЕ помітно виділяється серед поліетиленів та інших полімерних систем високими міцнісними та модульними характеристиками [6, 7], хімічною стійкістю, зносо- та морозостійкістю, тривкістю до розтріскування та до ударних навантажень, а також низьким коефіцієнтом тертя. До переваг НВМПЕ можна зачислити також ширший температурний діапазон експлуатації матеріалу – (-269 – +120 °С) та високі вібродемпферні властивості. Однак в армованих полімерних композитах їхнє використання обмежене у зв'язку з низькою енергією когезії волокон та енергією зв'язку між макроланцюгами. Крім того, суттєвою проблемою є також переробка НВМПЕ в матеріали та вироби для використання, особливо у волокна та

стрічки. Існуюча технологія переробки методом гель – формування у волокна, розроблена фірмою DSM, є занадто трудомісткою і повільною, потребує складного апаратурного оформлення [8].

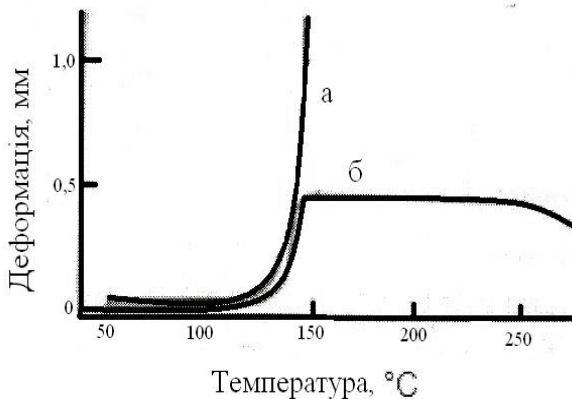


Рис. 2. Термомеханічні криві: *a* – стандартний ПВЕТ; *б* – НВМПЕ.

Цікаві результати досліджень пов'язаних з розробкою технологій одержання НВМПЕ та переробкою його у вироби спеціального призначення – надміцні волокна та канати, м'які та жорсткі балістичні захисні матеріали (бронезилети, каски), матеріали для малорозмірних літальних апаратів, ендопротезів, матеріалів для підводної техніки тощо.

Порівняльні характеристики міцності волокон із різних матеріалів подано у табл. 1.

Таблиця 1

Порівняльні показники міцності волокон

Матеріал	Розривна довжина, км	Розривне навантаження, т
НВМПЕ волокна Dyneema, DSM, Spectra, Allied Corp. ~CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ ~	336	54
Арамідні волокна Kevlar (1971, DuPont), Twaron (Akzo) 	193	31
Вуглецеві волокна	171	27
Поліамідні волокна	2	15
Скловолокно	76	12
Сталеві канати	37	6

Наведені у табл. 1 результати переконливо свідчать про переваги волокон із НВМПЕ над металевими та керамічними або одержаними з інших матеріалів. Це пояснюється особливостями полімерного стану за наявності наноструктур у полімерних структурах. Відомо, що фізико-механічні властивості полімерів визначаються не тільки молекулярною архітектурою або конфігурацією макромолекул. Здебільшого вони залежать від конформації макромолекул (розгорнутий або скручений стан), молекулярної упаковки макромолекул одна стосовно іншої і надмолекулярних структур, які виникають [5]. Ці фізичні особливості стану полімерної системи визначають фізико-механічні та експлуатаційні властивості полімерних систем. Варто пам'ятати, що виявлені в останні роки наноструктурні особливості систем також можуть внести свій вагомий вклад у поведінку полімерних систем.

Обсяг виробництва НВМПЕ в світі досягли понад 130 тисяч тон/рік. Найважливіше виробництво високоміцних ниток понад 15 тис. тон/рік, яке щорічно збільшується на 13–15 %. Головні виробники – Голландія фірма DSM, США фірма Allsed Signal, Японія фірма Mitsui.

Зауважимо, що нові економніші рішення переробки ЗВМПЕ можуть суттєво змінити наведені цифри.

Пошуки нових підходів до переробки реактивних порошків НВМПЕ проводили і проводять багато наукових колективів різних країн. Джейл [9], досліджуючи монокристали НВМПЕ, довів, що монокристали відповідних розмірів здатні легко деформуватися при температурі, нижчій від температури плавлення. Група Сміта [10–12], а дещо пізніше Бакеєва [13, 14] науково довели можливість “холодного формування” реактивних порошків НВМПЕ. Завдяки дослідженням структури та властивостей, деформованих при температурах нижче $T_{пл}$ зразків НВМПЕ, в матеріалах реалізуються умови гомогенізації реактивних порошків НВМПЕ під тиском з утворенням прозорої плівки полімеру, яку можна легко розрізати на вузькі стрічки, що після орієнтаційного витягування перетворюються у високоорієнтовані фібрилярні структури з високими модулями пружності та міцності. В [14] довели, що важливою умовою одержання високоорієнтованого та високоміцного матеріалу з реактивних порошків НВМПЕ є використання РП з особливою морфологією, яка забезпечує можливість формування оптимальної структури макромолекул НВМПЕ з потрібною кількістю вузлів зщеплень. Пізніше ці дані підтвердили корейські дослідники [15–17].

Суттєвих успіхів досягнуто в роботах по синтезу РП НВМПЕ з використанням нових постметалоценових каталізаторів полімеризації етилену на підставі функціалізованих оксиалільними групами біс – феноксиімінних титангаліодних комплексів загальної структури (рис. 3) [18–20].

Умови одержання реактивних порошків НВМПЕ подано в табл. 2.

Фізико-механічні властивості одержаних на підставі різних зразків реактивних порошків НВМПЕ стрічок вивчали в Московському інституті синтетичних полімерних матеріалів ім. Н.С. Єніколопова. РП компактували в прес-формі при кімнатній температурі та тиску $P_k = 100$ МПа протягом 30 хв. Монолітизацію зразків товщиною $h_0 \approx 1$ мм проводили також при кімнатній температурі у відкритому з двох сторін каналі до товщини $h_0/h=2,5$, де h – товщина зразка після монолітизації. Одновісну орієнтаційну витяжку монолітних зразків у вигляді двосторонніх лопаток розміром робочої частини $3,45 \times 10$ мм² проводили в термостаті в середовищі силіконового масла в температурному діапазоні 130–136 °С. Точну температуру

витагування підбирали окремо для кожного зразка РП, враховуючи дані досягнення максимального орієнтаційного витягування за певної швидкості розтягу (рис. 4).

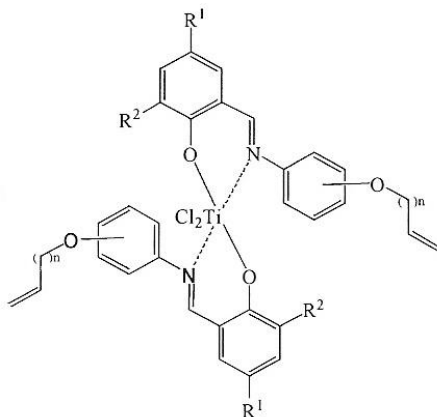


Рис. 3. Загальна структура функціоналізованих оксиалілітними групами біс-феноксимінних титангаліодних комплексів, компонентів каталізаторів полімеризації активованих МАО.

Таблиця 2

Характеристика отриманих зразків НВМПЕ залежно від умов полімеризації та каталізаторів

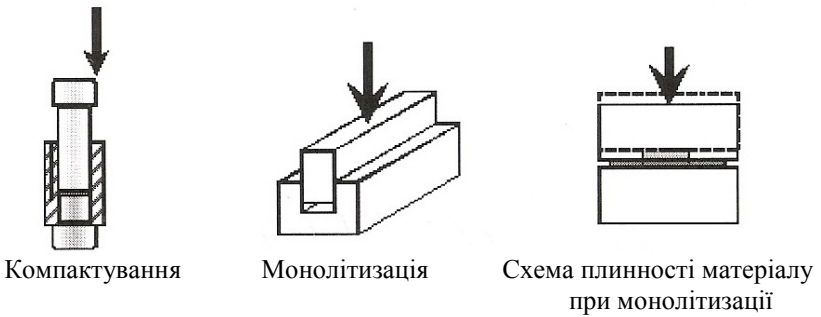
Комп-лекс	P_e , МПа	$Ti \cdot 10^{-5}$, г	$T_{пол.}$, °С	$\tau_{пол.}$, хв	Вихід, г	Активність, $кг_{пв}/г_{Ti} \cdot МПа \cdot год$	$M_n \cdot 10^{-6}$, дл/г	$T_{пл.}$, °С	Кристалічність, %
I	0,40	2,4	40	60	4,230	441	1,9	141,5	79
I	0,40	4,8	40	60	9,196	319	3,0	142,5	74
II*	0,40	19,0	40	60	12,442	164	6,2	142,9	78
II	0,40	4,8	40	25	4,600	575	2,6	142,2	80
III	0,20	4,8	20	60	2,720	283	1,7	141,1	75
IV**	0,30	21,0	40	60	21,440	340	5,9	144,5	78
IV**	0,40	21,0	30	60	32,900	391	4,0	142,9	78
IV**	0,25	19,5	40	60	20,500	420	4,5	142,2	82
V	0,40	2,3	60	60	8,950	973	2,6	142,4	76
VI	0,40	3,1	40	60	8,330	672	4,2	142,7	75
VII	0,40	2,4	40	60	4,630	482	2,7	141,2	81

*МАО/Ti = 100, **V толуолу = 300 мл/л

I. $R^1 = tBu$; $R^2 = -OCH_3$; $n = 1$ пара, **II.** $R^1 =$ куміл; $R^2 = -CH_3$; $n = 1$ пара, **III.** $R^1 = tBu$; $R^2 = tBu$; $n = 1$ пара, **IV.** $R^1 =$ куміл; $R^2 = H$; $n = 1$ пара, **V.** $R^1 =$ куміл; $R^2 =$ куміл; $n = 3$ пара, **VI.** $R^1 =$ куміл; $R^2 = H$; $n = 1$ мета, **VII.** $R^1 =$ куміл; $R^2 = H$; $n = 2$ мета.

Для всіх зразків РП визначали можливість досягнення модульних та міцнісних характеристик реактивних порошків НВМПЕ. Кращими за фізико-механічними показниками являються реактивні порошки НВМПЕ, одержані в присутності каталізатора на основі комплексу біс-[2-[(4-алілоксіфенілімінно)метил]-6-кумілфеноксі]титан(IV) дихлорид (комплекс IV), для якого середнє значення модуля пруж-

ності досягає 71–85 ГПа, розривної міцності 2,5–2,93 ГПа, розривного видовження 3,0–4,1 %, напісної густини РП 0,065 г/см³ (табл. 3).



Неперервна схема переробки реактивного порошку НВМПЕ

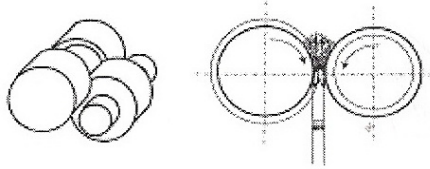


Рис. 4. Схема одержання монолітного матеріалу з НВМПЕ.

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості зразків стрічок НВМПЕ, які переробили без розчинення при температурі нижче $T_{пл}$

Комплекс	$M_n \cdot 10^{-6}$, г/моль	$T_{пл}$, °C	Кристалічність, %	E, ГПа	σ , ГПа	ε , %	Напісна густина, г/см ³
IV	5,9	144,5	78	85,0	2,50	3,0	0,066
IV	4,0	142,9	78	71,1	2,52	3,8	0,064
IV	4,5	142,2	82	84,0	2,93	4,1	0,065

Співставлення міцнісних і модульних характеристик одержаних нами плівок із реактивних порошків НВМПЕ з властивостями волокон одержаних з НВМПЕ, які піддавалися гель-формуванню (табл. 4), показує, що методом холодної переробки з'являється можливість досягнути прогнозованих властивостей.

Таблиця 4

Фізико-механічні властивості волокон НВМПЕ фірми DSM, які одержали гель-формуванням

Марка волокон	Міцність, ГПа	E, ГПа
SK60	2,7	89
SK76	3,6	116

Аналогічні успіхи спрощеної переробки реактивних порошків НВМПЕ у надміцні і надвисокомодульні стрічки, досягнуті практично одночасно з нами в роботах S. Rastogi і співробітників [15] з використанням каталітичної системи синтезованої групою T. Fujita на основі біс-феноксіімінних перфторованих титангаліодних комплексів загальної структури, показаної на рис. 5, активованих MAO.

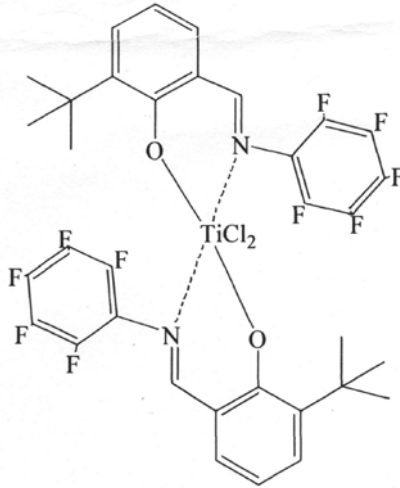


Рис. 5. Структура перфторованого у фенольному радикалі, зв'язаному із імінним азотом феноксіімінного титангаліодного комплексу, який використовувався S. Rastogi для одержання НВМПЕ.

Авторами запропонована схема утворення впорядкованої наноструктурної упаковки макромолекул, які формуються в оптимальних умовах полімеризації, що дозволяють реалізувати переробку НВМПЕ в стрічки або волокна без розчинника при температурах нижче температури плавлення.

На жаль, в роботі [15] не приведені конкретні результати визначення міцнісних та модульних характеристик одержаних стрічок.

Таким чином, ми бачимо, що не дивлячись на більш як 50-річні дослідження технології полімеризації етилену і одержання на його основі полімерних виробів, ресурси цього полімеру не вичерпані і ми можемо сподіватися на нові досягнення практичного використання цих матеріалів.

Висновки

Для всіх зразків РП визначена можливість досягнення модульних і міцнісних характеристик реактивних порошків НВМПЕ. Ліпшими за фізико-механічними показниками є реактивні порошки НВМПЕ, які одержали в присутності каталізатора на основі комплексу біс(2-[(4-алілоксифеніл)імінно]метил]-6-кумілфеноксі)титан(IV) ди-хлорид, для якого середнє значення модуля пружності досягає 71–85 ГПа, розривної міцності 2,5–2,93 ГПа, розривного видовження 3,0–4,1 %, насипної густини РП 0,065 г/см³.

ЛІТЕРАТУРА

1. Handbook of Polyolefins Second Edition edited by Cornelia Vasile, Marcel Dekker, Ink. – New York.:Basel, 2000. – 1014 p.
2. *Vasile C, Pascu M.* Guide to Polyethylene. – Rapra Technology Ltd, 2005. – 176 p.
3. *Иванчев С.С.* Катализаторы и прогресс технологии производства полиолефинов // Кат. в промышл. – 2002. – №6. С. 15–26.
4. *Иванчев С.С.* Успехи в создании новых катализаторов полимеризации этилена и альфа-олефинов // Усп. Хим. – 2007. – Т. 76, Вып. 7. – С. 669–690.
5. *Иванчев С.С., Озерин А.Н.* Наноструктуры в полимерных системах // Высокомогл. Соед. Б. – 2006. – Т. 48, №8. – С. 1531–1544.
6. *Kurtz S.M.* The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in total Joint Replacement // El series Academic Press. – 2004. – P. 379.
7. *Stein H.L.* Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) // Engineered Materials Handbook ASM Int. – 1999. – P. 167–171.
8. *Smith P. Lemstra* Process for making polymer filaments which have a high tensile strength and a high modulus. US Patent 4344908. 1982.
9. *Джейл Ф.Х.* Полимерные монокристаллы. – Л.: Химия, 1968. – С. 26.
10. *Ivancheva N.I., Malinskaya M.Yu., Oleinik I.I., Khaikin S.Ya., Ivanchev S.S., Tolstikov G.A.* Features of self-immobilization of titanium phenoxyimine complexes in ethylene polymerization // Dokl. Phys. Chem. – 2007. – Vol. 417, №1. – P. 301–303.
11. *Селихова В.И., Зубов Ю.А., Синевич Е.А., Чвалун С.Н., Иванчева Н.И., Смольянова О.В., Иванчев С.С., Бакеев Н.Ф.* Структура и термодинамические характеристики высокомолекулярного полиэтилена, полученного растяжением монолитизированных реакторных порошков // Высокомогл. Соед. А. – 1992. – Т. 34, № 2. – С. 92–101.
12. *Синевич Е.А., Аулов В.А., Бакеев Н.Ф.* Формирование межзеренных связей различных типов при компактировании реакторных порошков сверхвысоко-молекулярного полиэтилена // Высокомогл. Соед. А. – 2008. – Т. 50, № 8. – С. 1515–1523.
13. *Chanzy H., Rotzinger B., Smith P.* High strength polyolefins. US Pat. 4769433. 1988.
14. *Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.R.* Properties of Polymers // Polymer. – 1989. – Vol. 30. – P. 1814–1819.
15. *Rastogi S., Yao Y., Ronca S., Bos J., Van der Eem J.* Unprecedented High-Modulus High-Strength Tapes and Films of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene via Solvent-Free Route // Macromolecules. – 2011. – Vol. 44. – P. 5558–5568.
16. *Joo Y.L., Han O.H., Lee H.-K., Song J.K.* Characterization of ultra high molecular weight polyethylene nascent reactor powders by X-ray diffraction and solid state NMR // Polymer. – 2000. – Vol. 41. – P.1355–1368.
17. *Matsui M., Saito J., Ishii S. et al.* Metal Catalysts in Olefin Polymerization // Chem. Rec. – 2004. – Vol. 4. – P. 137–140.
18. *Иванчев С.С., Васильева М.Ю., Иванчева Н.И. и др.* Особенности полимеризации этилена на самоиммобилизующихся бис(феноксиминных) каталитических системах // Высокомогл. Соед. Б. – 2009. – Т. 51, № 8. – С. 1538–1545.
19. *Олейник И.И., Олейник И.В., Иванчев С.С., Толстиков Г.А.* Дизайн постметаллоценовых каталитических систем арилиминного типа для полимеризации олефинов // Журн. Орган. Химии. – 2010. – Т. 46. – С. 751–757.
20. *Иванчева Н.И., Бабаев В.К., Свиридова Е.В., Николаев Д.А., Олейник И.В., Иванчев С.С.* Особенности полимеризации этилена на самоиммобилизующихся каталитических системах на основе бис- (феноксиминных) комплексов титана // Ж. Прикл. Хим. – 2011. – Т. 84, Вып. 1. – С. 118–123.

Робота підтримана грантом ФФІ 2011–2012 р.

Автор висловлює подяку всім співробітникам філіалу та ІСПМ, які внесли значний вклад у експериментальні дослідження синтезу каталізатора, полімеризації та фізико-хімічних властивостей ЗВМПЕ.

SUMMARY

Sergey IVANCHEV

POLYETHYLENE AND ITS PLACE IN NOWADAYS POLYMERIC MATERIAL SCIENCE

*St-Petersburg division of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,
Birzhevoj drive, 6/2, 199034 St-Petersburg, Russia*

It has been analysed dependence of molecular architecture (structure) of polyethylenes from the technological features of realization ethylene polymerization. The special attention was sent to UHMWPE (ultra high molecular weight polyethylene) and possibility improvements of its properties, which answer requirements to engineering polymeric materials. It was considered possibilities improvement methods of processing reactive powders of the UHMWPE in the solid state at a the temperature lower than temperature of the polymer melting and it was shown possibility of its realization in the case of improvement morphological features of the RP during polymerization. It was shown possibility of getting from RP UHMWPE hight-hard and high-modulus ribbons and fiber materials by the method of processing in a solid phase, without dissolution.

Keywords: polyethylene, structure, catalysis.

РЕЗЮМЕ

Сергей ИВАНЧЕВ

ПОЛИЭТИЛЕН И ЕГО МЕСТО В СОВРЕМЕННОМ ПОЛИМЕРНОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

*Санкт-Петербургский филиал института катализа им. Г.К. Борескова РАН,
Биржевой проезд, 6/2, 199034 Санкт-Петербург, Россия*

Проанализировано зависимость молекулярной структуры полиэтиленов от технологических особенностей проведения полимеризации этилена. Особое внимание обращено на СВМПЭ (сверхвысокомолекулярный полиэтилен) и возможности улучшения свойств, которые отвечают требованиям к инженерным полимерным материалам. Рассмотрено возможности усовершенствования методов переработки реактивных порошков СВМПЭ в твердом состоянии при температуре ниже температуры плавления полимера и показана возможность его реализации при условии улучшения морфологических особенностей РП. Показано возможность получения с реактивных порошков СВМПЭ сверхпрочных и высококомодульных лент и волоконных материалов упрощенным методом переработки в твердом состоянии, без растворения.

Ключевые слова: полиэтилен, структура, катализ.

Надійшла 09.11.2012.

Після доопрацювання 24.12.2012.

Прийнята до друку 20.02.2013.