

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ
ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА**

B. A. Каргин, Г. С. Маркова, В. П. Ковалева

Исследование строения и свойств сополимеров этилена и пропилена обуславливается задачей получения сополимеров с хорошими механическими свойствами.

Сополимеры были получены в условиях, в которых этилен и пропилен полимеризуются регулярно. Полученные образцы представляют собой промежуточные вещества между регулярными полиэтиленом и полипропиленом. Из-за неупорядоченности в расположении этиленовых и пропиленовых звеньев в цепи сополимеры — вещества нерегулярные. Сначала нерегулярность возрастает по мере увеличения количества пропилена в исходной смеси, а затем (ближе к чистому полипропилену) уменьшается.

Интересно было выяснить, каковы свойства сополимеров, будут ли они вести себя, как кристаллические полимеры, какова в таком случае природа кристаллов и как структура сополимеров влияет на механические свойства?

В нашем распоряжении имелись следующие образцы: регулярный полиэтилен и полипропилен и сополимеры этилена и пропилена с содержанием пропилена в исходной смеси в количествах 4, 8, 10, 20, 54, 73, 6 вес. %. Для исследования объектов были применены методы, позволяющие оценить их структуру и свойства: электронография, спектроскопия, механические и термомеханические исследования.

Образцы для электронографических исследований приготавлялись в виде очень тонких пленок на поверхности горячей воды испарением растворителя из горячего кислотного раствора.

Съемка электронограмм производилась при помощи электронографа ЭМ-4 системы ГОИ с рабочим напряжением 40 кв и расстоянием от объекта до фотопластинки 360 м.м. Промер диаметра колец производился на горизонтальном компараторе ИЗА-2. Межплоскостные расстояния рассчитывались по формуле

$$d_n = D\lambda / r_n$$

Исследования показали, что электронограммы нерастянутых пленок полиэтилена и полипропилена соответствуют данным, имеющимся в литературе [1]. Сополимеры этилена и пропилена с содержанием 4, 8, 10, 20, 54 % пропилена в исходной смеси дают электронограмму, сходную с таковой для полиэтилена. Сополимер с содержанием 73,6 % пропилена дает наложение двух дифракционных картин — полиэтиленовой и полипропиленовой — с преобладанием первой.

Если бы пропилен полимеризовался независимо от этилена, то уже при небольшом содержании пропилена в исходной смеси на электронограмме можно было ожидать наложение двух дифракционных картин. Несмотря на нерегулярное строение сополимеров, электронографические исследования показали высокую степень кристаллизации изученных об-

разцов. По-видимому, вследствие большой подвижности цепи происходит отбор этиленовых и пропиленовых участков и пристраивание полимерной цепи по этим участкам с образованием областей полиэтиленового типа (в сополимерах до 54% пропилена в исходной смеси) и смеси участков полиэтиленового и полипропиленового типа (в сополимере с 73,6% пропилена).

С увеличением количества пропиленовых участков в цепи (для образцов, содержащих пропилен свыше 75% в исходной смеси) наблюдалось повышение интенсивности рефлексов, характерных для полипропилена.

Анализ полученных электронограмм дает возможность сделать вывод, что неупорядоченность пропиленовых и этиленовых звеньев в цепи сополимеров не вызывает напряжений в образующихся кристаллах. Полученные электронограммы характеризуются увеличением доли некогерентного рассеяния, что связано, по-видимому, с уменьшением степени кристалличности сополимеров.

В сополимерах этилена и пропилена по мере увеличения процента пропилена в исходной смеси увеличивается отношение количества CH_3 -групп к количеству CH_2 -групп в цепи.

Установлено [2], что между отношением числа CH_3 -групп к числу CH_2 -групп и отношением интенсивностей полос поглощения этих групп в инфракрасном спектре существует прямая зависимость, которая позволяет определить относительное возрастание числа CH_3 -групп в сополимерах этилена и пропилена по мере возрастания процентного содержания пропилена в исходной смеси.

Для определения относительного возрастания CH_3 -групп в сополимерах была использована область инфракрасного спектра от 1200 до 1530 см^{-1} . Спектры были получены на инфракрасном спектрометре фирмы Хильгер с призмой NaCl . На указанную область спектра приходятся полосы поглощения CH_3 -группы (1372 см^{-1}) и CH_2 -группы (1460 см^{-1}).

Образцы прессовались в виде прозрачных тонких пленок толщиной 50—60 μ в прессформе с электрическим обогревом при температуре 170—200° и давлении 40 kG/cm^2 .

Спектральный анализ показал, что в спектрах сополимеров по мере увеличения количества пропиленовых звеньев в цепи при повышении процента пропилена в исходной смеси относительная интенсивность полосы 1372 см^{-1} , характерной для CH_3 -группы, увеличивается приблизительно пропорционально увеличению процента вводимого в смесь пропилена.

Принимая во внимание результат электронографических исследований, можно сделать вывод, что на катализаторе типа Циглера смесь этилена с пропиленом дает сополимер.

Дальнейшая задача заключалась в исследовании влияния изменения структуры сополимеров, в зависимости от состава исходной смеси, на механические и термомеханические свойства.

Деформация полимеров непосредственно связана со структурой молекулы и является одной из характеристик кристаллического состояния полимеров.

Механические испытания проводились при комнатной температуре на динамометре маятникового типа [3]. Образцы готовились в виде пленок от 1 до 2 μ толщиной горячим прессованием при температуре 180—200° и давлении 15 kG/cm^2 . Результаты испытания пленок полиэтилена, сополимеров и полипропилена на динамометре представлены на рис. 1, 2.

На рис. 1 взяты начальные участки кривых зависимости удлинения в процентах от нагрузки в kG/cm^2 . Из рис. 1 видно, что с увеличением нерегулярности в цепи происходит аморфизация образцов. Если сополимер с содержанием 4% пропилена в исходной смеси имеет ход кривой зависимости удлинения от нагрузки, характерный для регулярного полиэтилена, то для сополимера с 73,6% пропилена мы имеем кривую, характерную для аморфных полимеров.

На рис. 2 изображено падение напряжения рекристаллизации с увеличением нерегулярности цепи. Полученная кривая проходит через минимум. Образцы полиэтилена и полипропилена, а также их механическая смесь, полученная совместным растворением и высаживанием из раствора, характеризуются высокими значениями напряжения рекристаллизации.

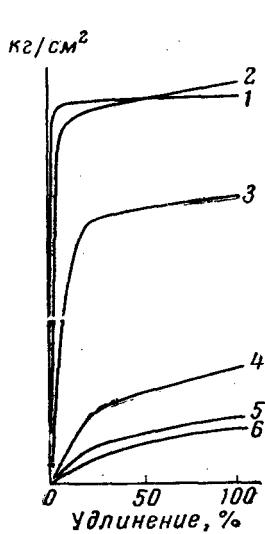


Рис. 1

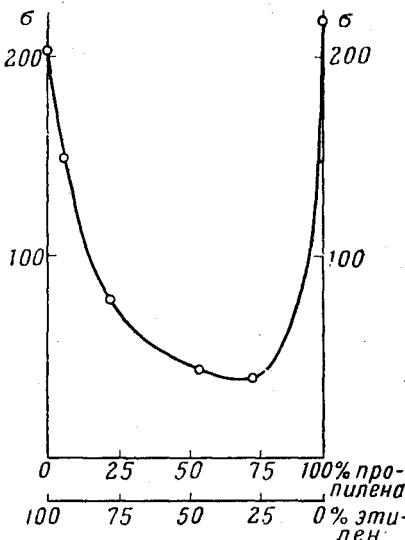


Рис. 2

Рис. 1. Начальные участки кривых зависимости удлинения от нагрузки:

1 — полиэтилен; 2,3,4,5,6 — сополимеры этилена и пропилена с содержанием пропилена в исходной смеси в количестве: 2—4%; 3—8%; 4—20%; 5—54%; 6—73,6%.

Рис. 2. Зависимость напряжения рекристаллизации в сополимерах от соотношения пропилена и этилена в исходной смеси

Следует ожидать, что дальнейшее увеличение пропилена в исходной смеси (выше 75 %) будет давать увеличение напряжения рекристаллизации за счет уменьшения нерегулярности в полимерной цепи.

Таким образом, несмотря на наличие в исследуемых сополимерах кристаллов, их степень совершенства снижается, а напряжение, необходимое для разрушения кристаллов, падает с увеличением нерегулярности.

Термомеханические исследования проводились на весах Каргина. Увеличение нерегулярности в цепи сопровождалось падением температуры перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Выводы

1. Сополимеры имеют кристаллическую структуру, но с увеличением нерегулярности в цепи степень совершенства кристаллических областей снижается.
2. Картинны дифракций от кристаллических участков структурно аналогичны картинам рассеяния от полиэтилена или от полипропилена. Какие-либо промежуточные структуры или изменения параметров, свидетельствующие о возникновении напряжения в кристаллах, отсутствуют.
3. С увеличением содержания пропилена в исходной смеси количество CH_3 -групп в цепи возрастает, что дает повышение в спектрах сополимеров относительной интенсивности поглощения полосы 1372 cm^{-1} .

4. Увеличение нерегулярности в цепи сополимеров этилена и пропилена сопровождается снижением напряжения рекристаллизации.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
17 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К аргин, Г. С. Маркова, Ж. физ. химии, 29, 1273, 1955.
2. А. В. Т о п ч и е в, Успехи химии, 25, 930, 1956.
3. В. А. К аргин, Т. И. С оголова, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1953.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMERS

V. A. Kargin, G. S. Markova, V. P. Kovaleva

S u m m a r y

Electron diffraction, spectral, dynamometric and thermomechanical methods have been used to investigate the structure and properties of regular polyethylene, regular polypropylene and of ethylene-propylene copolymers. The copolymers were found to possess a crystalline structure, but the degree of perfectness of the crystalline regions falls with increase in irregularity in the chain. The diffraction picture of the crystalline regions is structurally similar to that of polyethylene or polypropylene. There are no intermediate structures or changes in the parameters that would bear witness to the arising of stresses in the crystals. The amount of CH₃ groups in the chain increases with increasing propylene content of the initial mixture, enhancing the relative absorption intensity of the 1372 cm⁻¹ band in the copolymer spectra. Increase in irregularity of the ethylene-propylene copolymer chain is accompanied by a fall in recrystallization stress.