

УДК 678.01:53:678.(742+743)-13

**ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ
СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА
И ТРИФТОРПРОПИЛЕНА**

***Н. И. Макаревич, В. Н. Никитин, Н. И. Сушкин,
Ф. И. Дунтов***

В последнее время все большее практическое значение приобретает сополимеризация различных мономеров с целью получения полимеров с требуемыми свойствами. Широкое распространение получила сополимеризация этилена с другими мономерами под высоким давлением. К числу новых полимеров относятся сополимеры этилена с 3,3,3-трифторпропиленом (Э-ТФП) [1, 2]. ИК-спектры Э-ТФП в области 700—900 см^{-1} изучались Гольденбергом и др. [1].

Настоящая работа посвящена изучению молекулярной и надмолекулярной структуры синтезированных нами сополимеров Э-ТФП методами ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Синтез сополимеров проводили в присутствии динитрила изомасляной кислоты при 70° и давлении 1250 ат по методике, описанной ранее [2, 3]. В тех же условиях были синтезированы политрифторпропилен (ПТФП) и полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Состав сополимеров определяли по содержанию фтора.

Для получения ИК-спектров образцы готовили в виде пленок из растворов концентрации 8 мг/мл отливкой на стекло или КВг. Для сополимеров с содержанием ТФП от 3 до 32 мол. % в качестве растворителя использовали тетрахлорэтилен или циклогексан, при содержании ТФП 52 мол. % и для ПТФП — ацетон. Все пленки были получены при 50—60°.

ИК-спектры были записаны в области 400—3500 см^{-1} на двухлучевом ИК-спектрофотометре UR-10 с призмами КВг, NaCl и LiF при скорости развертки 50 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$, постоянной времени пера — 50 сек., щелевой программме 4; спектральную ширину щели в исследуемой области изменяли от 3 до 6 см^{-1} .

Рентгенограммы были получены на аппарате УРС-50ИМ в Си K_{α} -излучении с ионизационным счетчиком Гейгера — Мюллера и германиевым монохроматором. Для получения рентгенограмм были взяты переосажденные и высущенные при 50° образцы, которые далее не подвергали растворению и термической обработке.

Результаты и их обсуждение

Исследованы сополимеры Э-ТФП с содержанием ТФП 3; 5; 7,5; 10; 15; 22,6; 32 и 52 мол. %, а также ПТФП, ПЭВД и полиэтилен низкого давления (ПЭНД).

ИК-спектры поглощения исследуемых веществ приведены на рис. 1. В ИК-спектре сополимеров наряду с полосами, характерными для ПЭ, наблюдается ряд новых полос в области 1000—1400 см^{-1} , обусловленных наличием в молекулярной цепи сополимера звеньев ТФП—CH—CH₂—, ин-



тенсивность которых растет с увеличением содержания ТФП.

Наличие дублетной полосы при 720—730 см^{-1} , характерной для кристаллического состояния ПЭ [4], свидетельствует о существовании кристалличности ПЭ-типа в сополимерах с содержанием ТФП до 10 мол. %

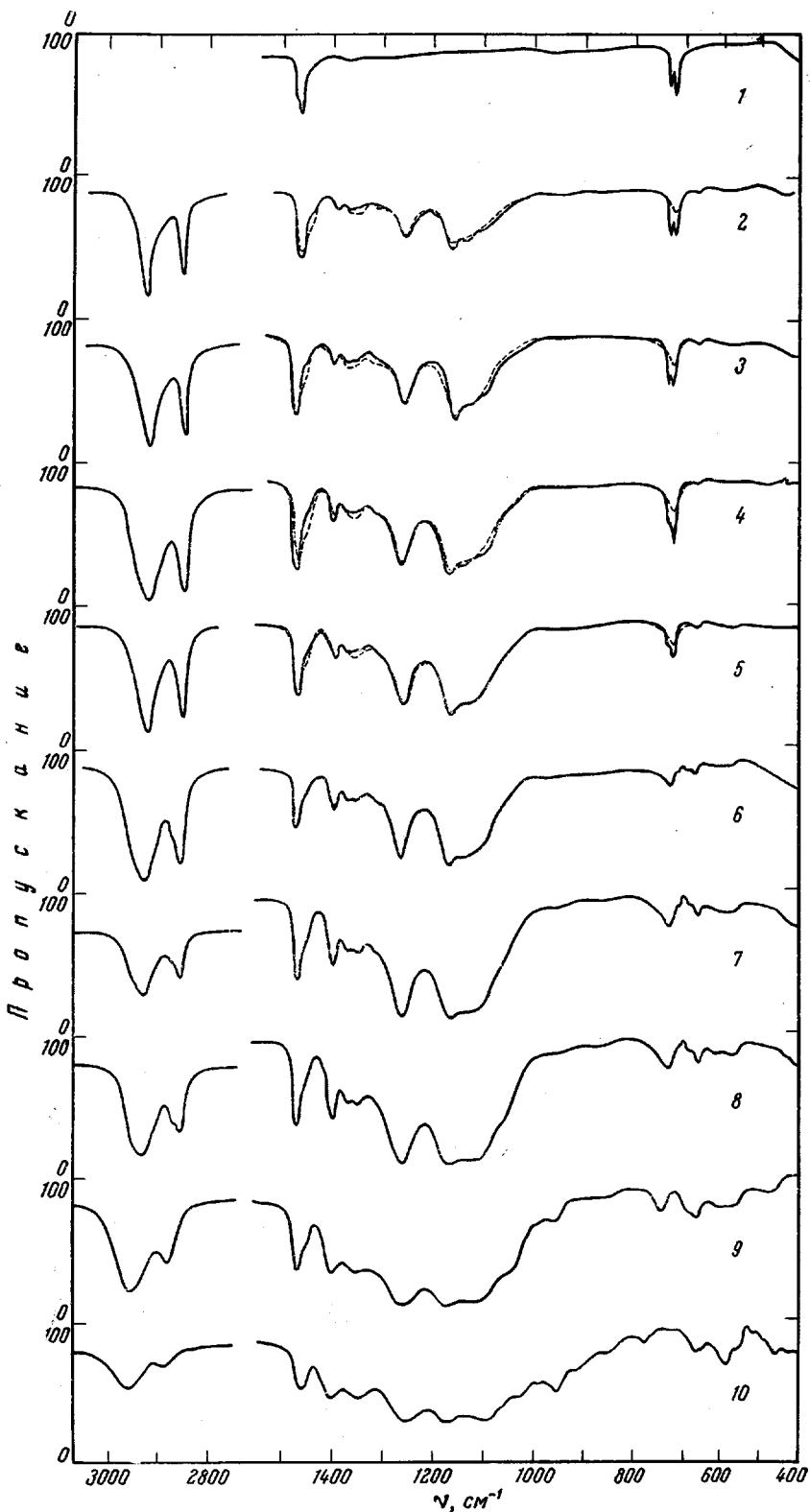


Рис. 1. ИК-спектры поглощения сополимеров Э-ТФП разного состава, снятые при комнатной температуре (сплошные кривые) и в расплаве (пунктирные кривые):

1 — ПЭВД; 2 — 3; 3 — 5; 4 — 7,5; 5 — 10; 6 — 15; 7 — 22,6; 8 — 32; 9 — 52 мол.% ТПФ; 10 — ПТФП

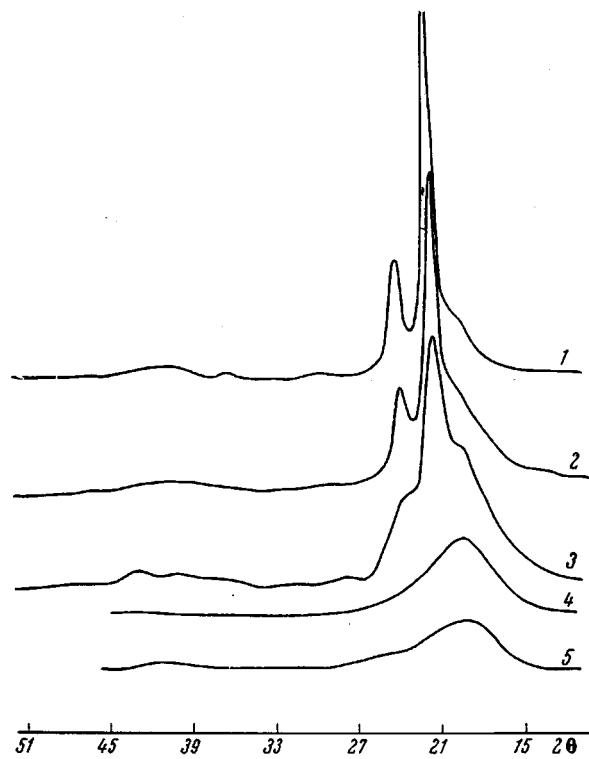


Рис. 2. Кривые рентгеновского рассеяния ПЭНД (1) и сополимеров Э-ТФП различного состава: 2—5, 3—10, 4—15 и 5—52 мол. % ТФП

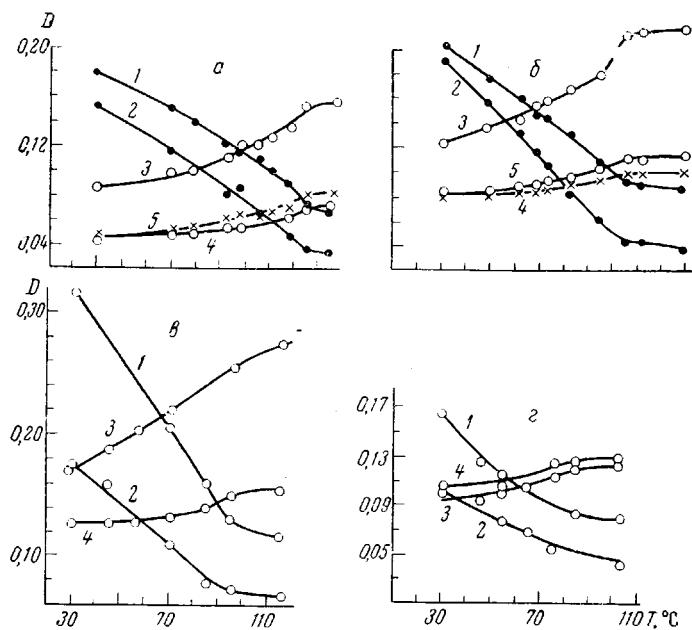


Рис. 3. Температурная зависимость кристаллических и аморфных полос в ИК-спектрах поглощения сополимеров Э-ТФП: а—3, б—5, в—7,5, г—10 мол. % ТФП. Полоса поглощения: 1—720; 2—730; 3—1450; 4—1354; 5—1305 cm^{-1}

(рис. 1). Спектры расплавов кристаллических образцов сополимеров (кривые 2—5) идентичны спектру сополимера с 15 мол. % ТФП (кривая 6): исчезает полоса при 730 см^{-1} , увеличивается поглощение в области 1305, 1350—1360 и 1450 см^{-1} , при этом три последних полосы характерны для ПЭ, находящегося в аморфном состоянии. Таким образом, сополимеры Э-ТФП, содержащие 15 мол. % ТФП и более, являются полностью аморфными. Этот вывод согласуется с рентгенографическими данными.

На кривых рентгеновского рассеяния сополимеров Э-ТФП (рис. 2) наблюдаются два резких рефлекса при 2θ примерно равных $21^{\circ}30'$ и $24^{\circ}50'$, соответствующих кристаллическим рефлексам ПЭ (110) и (200) [5]. Рефлексы при больших углах почти не заметны. По мере увеличения некристаллизующегося компонента, т. е. ТФП, интенсивность кристаллических рефлексов падает, а интенсивность аморфного гало растет. При 10 мол. % ТФП рефлекс (200) почти полностью исчезает. Для образцов, содержащих 15 мол. % ТФП и выше, кристаллические рефлексы отсутствуют. Максимум наблюдаемого аморфного гало лежит примерно при $2\theta = 19^{\circ}19'$. Поскольку из кривых рентгеновского рассеяния для аморфных образцов сополимеров известны положение и форма аморфного гало, была возможность произвести разделение кристаллических рефлексов и аморфного гало для кристаллических образцов, рассчитать их степень кристалличности (C_k'') [6] и сравнить полученные значения с C_k' , найденными из данных ИК-спектров.

Содержание ТФП, мол. %	0	3	5	7,5	10
C_k'	65	51	40	36	21,7
C_k''	66	53,7	45,2	33	25

Изучение температурной зависимости аморфных и кристаллических полос в спектрах сополимеров показало, что изменение оптической плотности (D) полос имеет вид типичных для сополимеров S-образных кривых с широким температурным интервалом плавления кристаллитов (рис. 3). На рис. 4 представлены экспериментальные и теоретические кривые зависимости степени кристалличности образца от температуры при различном содержании ТФП. Теоретические кривые были рассчитаны в соответствии с теорией Флори [7, 8] по формуле:

$$w_k = \frac{X_A}{p} (1-p)^2 p^{\xi^*} \{ p(1-p)^{-2} - e^{-\theta} (1-e^{-\theta})^{-2} + \\ + \xi^* [(1-p)^{-1} - (1-e^{-\theta})^{-1}] \},$$

где w_k — доля CH_2 -групп, включенных в кристаллы;

$$\xi^* = \frac{-\{\ln(d \cdot X_A/p) + 2 \ln[(1-p)/(1-e^{-\theta})]\}}{\theta + \ln p}$$

и

$$\theta = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл}} \right).$$

T — температура, для которой рассчитывается w_k , $T_{пл}$ — температура плавления ПЭ, равная $411,7^\circ\text{K}$; $\Delta H_m = 970 \text{ кал/моль}$, CH_2 — энталпия

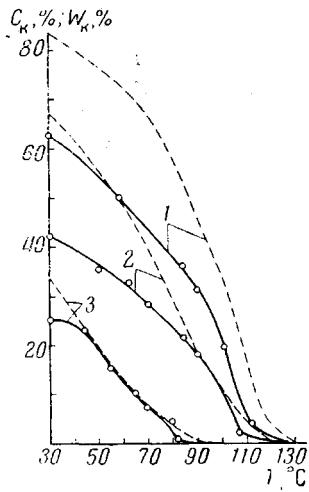


Рис. 4. Кривые плавления Э-ТФП, полученные из ИК-данных (сплошные кривые) и теоретические (пунктирные кривые): 1 — 3, 2 — 5, 3 — 10 мол. % ТФП

плавления на звено $-\text{CH}_2-$; X_A — мольная доля этиленовых звеньев в сополимере; p — вероятность образования сплошных последовательностей этиленовых звеньев. Для статических сополимеров $p = X_A$. Параметры $T_{\text{пл}}$, ΔH_m и $\ln d$ брались одинаковыми для всех сополимеров, причем параметр $\ln d$ был подобран равным -12 .

Экспериментальные кривые были получены вычислением степени кристалличности по интенсивности аморфного поглощения [9] при 1450 см^{-1} для различных температур. (На аморфные полосы при 1305 и 1354 см^{-1} накладывается поглощение, обусловленное звеньями ТФП, что затрудняет их использование для расчета степени кристалличности). Имеется некоторое несоответствие по абсолютной величине наблюдаемой степени кристалличности и теоретической, что можно объяснить пространственными ограничениями.

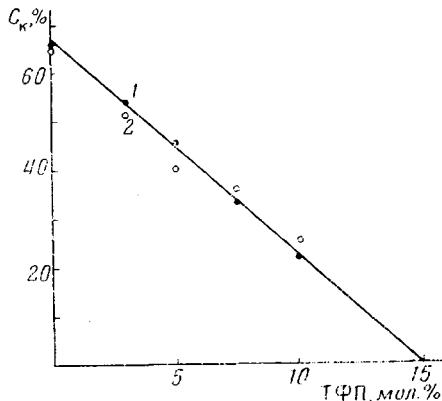


Рис. 5

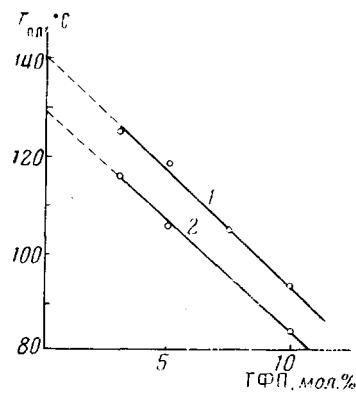


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость степени кристалличности сополимеров от их состава. Данные получены из кривых рентгеновского рассеяния (1) и из ИК-спектров поглощения (2)

Рис. 6. Зависимость температуры плавления от состава сополимера: 1 — теоретическая и 2 — экспериментальная кривые

ничениями, которые налагаются на макромолекулы в реальных системах и которые не принимались в расчет в используемой теории [8]. Однако ход теоретических и экспериментальных кривых одинаков. Этот факт еще раз подтверждает правильность отнесения аморфных полос в ИК-спектре поглощения как обусловленных аморфным состоянием полимера и правоочность их использования при оценке кристалличности образцов.

Степень кристалличности пленок сополимеров очень сильно зависит от условий их получения, т. е. от температуры, скорости охлаждения и скорости испарения растворителя. При очень медленном охлаждении (отжиге) можно получить образцы с большой для сополимеров степенью кристалличности порядка 60 — 68% (для образцов с 3 мол. % ТФП). При закалке (закаливание нагретых до 130° образцов производили в воде при 0°) степень кристалличности того же самого образца была порядка 10% . Поэтому для определения зависимости степени кристалличности сополимеров от их состава, образцы для ИК-исследований получали в строго определенных условиях.

Выше были приведены результаты определения кристалличности сополимеров различного состава, полученные из ИК-данных и кривых рентгеновского рассеяния. (Следует отметить, что данные обоих методов хорошо совпадают. Зависимость степени кристалличности сополимера от содержания ТФП линейна (рис. 5).)

Температуры плавления кристаллических образцов сополимеров различного состава были определены из S-образных кривых [8] соответствующих кристаллических и аморфных полос; при этом нагревание проводили со

скоростью 0,5°/мин. После достижения определенной температуры образцы выдерживали при данной температуре перед записью ИК-спектра в течение 20 мин. Полученные результаты представлены на рис. 6 в виде зависимости температуры плавления от содержания ТФП. На этом же рисунке приведена теоретическая зависимость температуры плавления от состава, причем температура плавления была вычислена по формуле [7, 8]:

$$\frac{1}{T_{\text{пп}}} - \frac{1}{T_{\text{пп}}^{\circ}} = \frac{p}{\Delta H_m} \ln X_A.$$

Обе зависимости имеют вид прямых линий. Пересечение этих линий с осью ординат дает соответствующие значения температуры плавления ПЭ: теоретической и экспериментальной, $D_{\text{приб}}$ наблюдавшейся при достаточно больших скоростях нагрева образца, используемых в данном эксперименте.

Полученные результаты по степени кристалличности сополимеров разного состава и их температурам плавления было бы интересно рассмотреть с точки зрения микроструктуры цепи сополимера.

Известно [10], что положение полосы поглощения маятникового колебания $-\text{CH}_2-$ -групп зависит от длины последовательности $(-\text{CH}_2-)_n$. С увеличением числа CH_2 -групп эта полоса поглощения смещается в сторону низких частот вплоть до 722 cm^{-1} при $n \geq 5$. Для $n = 1$ $\nu = 815$, для $n = 2 - 752$, для $n = 3 - 753$, для $n = 4 - 726 \text{ cm}^{-1}$.

В данной работе было изучено положение маятникового колебания $-\text{CH}_2$ -групп в исследуемых образцах, при этом кристаллические образцы исследовали в расплавленном состоянии. Для наглядности оптические плотности наблюдаемых полос были приведены к единице в максимуме их поглощения (рис. 7).

Для образцов с 3 и 5 мол. % ТФП максимум исследуемой полосы лежит при $720-722 \text{ cm}^{-1}$ и наблюдается более медленное снижение интенсивности полосы со стороны высоких частот. Можно считать, что для этих образцов группы $-\text{CH}_2-$ находятся в основном в длинных последовательностях, хотя имеется некоторое количество и более коротких ($n < 5$) последовательностей. С увеличением содержания ТФП максимум полосы поглощения маятниковых $-\text{CH}_2-$ колебаний смещается в сторону больших частот. Одновременно на высокочастотной стороне полосы все отчетливей становятся выступы, соответствующие коротким последовательностям групп $-\text{CH}_2-$. Такое постепенное смещение максимума рассматриваемой полосы обусловлено тем, что все большая доля поглощения приходится на полосы, соответствующие последовательностям с $n < 5$. Так, при 15 моль. % ТФП ($\nu_{\text{макс}} = 725 \text{ cm}^{-1}$) большая часть группы $-\text{CH}_2-$ заключена в последовательности с $n = 4$. При 32 моль. % ТФП ($\nu_{\text{макс}} = 729 \text{ cm}^{-1}$) основная доля CH_2 -групп находится в последовательностях с $n = 4$ и $n = 3$. Образцу эквимольного состава соответствует полоса с максимумом при 744 cm^{-1} , что соответствует промежуточному значению положения полос с $n = 2$ и 3 , т. е. в данном случае группы $-\text{CH}_2-$ заключены в основном в последовательности из двух и трех групп. Из рисунка видно, что при 52 мол. % ТФП практически отсутствуют последовательности с $n \geq 4$.

Отметим, что в работе [1] поглощение при 850 cm^{-1} в спектре сополи-

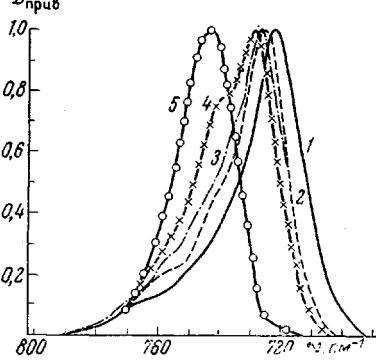


Рис. 7. Положение полосы маятникового колебания CH_2 -групп в сополимере Э-ТФП различного состава:

1 — 5; 2 — 15; 3 — 22,6; 4 — 32 и 5 — 52 мол. % ТФП

мера Э-ТФП отнесено к маятниковым колебаниям одиночных (CH_2)₁-групп. Из литературы известно, что полоса поглощения одиночных (CH_2)₁-групп лежит в некотором интервале частот в зависимости от соединения. Так, в работе [10] при рассмотрении спектра атактического полипропилена к маятниковым колебаниям (CH_2)₁-групп отнесено поглощение 812 см^{-1} , а в случае 1,4-транс-полибутадиена к этому колебанию отнесена полоса 773 см^{-1} [11]. В спектре ПТФП, для которого (CH_2)-группы заключены, вероятнее всего, в последовательности с $n = 1$, в соответствующем интервале частот наблюдается две полосы 850 и 780 см^{-1} (рис. 1, кривая 10).

В сополимерах Э-ТФП (CH_2)₁-группы образуются в случае присоединения подряд, по крайней мере, двух звеньев ТФП по принципу «голова — хвост». Для сополимеров Э-ТФП эквимольного состава такому присоединению звеньев ТФП должно соответствовать присоединение подряд двух и более звеньев этилена, т. е. должно наблюдаться соответствующее количество (CH_2)-групп, заключенных в последовательности с $n \geq 4$.

Как отмечено выше, в спектре сополимера Э-ТФП эквимольного состава не наблюдается заметного поглощения, обусловленного последовательностями с $n \geq 4$. Вероятно, не должно в таком случае наблюдаться и заметного поглощения соответствующих (CH_2)₁-групп. В спектре сополимеров Э-ТФП эквимольного состава полоса 850 см^{-1} проявляется достаточно отчетливо, тогда как поглощение при 780 см^{-1} фактически отсутствует (рис. 1, кривая 9). Исходя из изложенного выше, нам кажется, что отнесение частоты 850 см^{-1} к маятниковым колебаниям одиночных (CH_2)-групп, сделанное в [1], нельзя считать однозначным.

Полученные данные по микроструктуре цепи сополимеров позволяют объяснить результаты исследования кристалличности сополимеров. Отсутствие способности к кристаллизации у сополимеров с 15 мол. % ТФП и выше находит свое объяснение в том, что для этих сополимеров основная часть способных к кристаллизации звеньев $-\text{CH}_2-$ находится в виде коротких последовательностей с $n < 5$.

Постепенное увеличение доли коротких ($n < 5$) последовательностей групп $-\text{CH}_2-$ с увеличением содержания ТФП в кристаллических сополимерах обуславливает тот факт, что способных к кристаллизации длинных последовательностей становится все меньше и сами они должны быть все короче. Таким образом, с увеличением содержания ТФП участвует в кристаллизации все меньшая доля групп $-\text{CH}_2-$, и размеры образующихся кристаллов также уменьшаются. Уменьшение размеров кристалли-

Зависимость межплоскостных расстояний сополимеров
от содержания ТФП

Образец	$2\theta_1$	$d_1, \text{ \AA}$	$2\theta_2$	$d_2, \text{ \AA}$
ПЭНД	$21^\circ 40'$	4,096	$24^\circ 6'$	3,688
Сополимеры				
Э-ТФП, содер- жащие ТФП (мол. %)				
3	$21^\circ 30'$	4,126	$23^\circ 53'$	3,723
5	$21^\circ 27'$	4,140	$23^\circ 50'$	3,729
7,5	$21^\circ 26'$	4,140	$23^\circ 47'$	3,734
10	$21^\circ 22'$	4,153		
15	$19^\circ 19'$			
52	$19^\circ 18'$			

тов приводит к тому, что разупорядочение в переходной (кристалл — аморфная фаза) зоне увеличивает расстройку идеального кристаллического строения в самом кристаллите, т. е. увеличивает дефектность кристаллита.

Увеличение дефектности кристаллитов подтверждается увеличением межплоскостных расстояний с ростом содержания ТФП (таблица). Одновременно происходит уширение кристаллических рефлексов (рис. 2), что также связано с уменьшением размеров и увеличением дефектности кристаллитов [12].

Следовательно, уменьшение температуры плавления сополимеров с увеличением доли ТФП находит объяснение в изменении микроструктуры цепи сополимеров, в результате которого образуются более мелкие и более дефектные кристаллиты.

Авторы выражают большую благодарность Н. А. Борисевичу за постоянный интерес к работе и Е. М. Гололобову за помощь при получении рентгенограмм.

Выводы

1. Изучение молекулярной и кристаллической структур сополимеров этилена и трифторметилена показало, что сополимеры, содержащие менее 15 мол. % ТФП, обнаруживают кристалличность полиэтиленового типа, сополимеры с 15 мол. % ТФП и выше — аморфны.

2. Степень кристалличности и температура плавления сополимеров Э-ТФП линейно убывают с увеличением содержания ТФП в сополимере, что связано с уменьшением размеров кристаллитов и увеличением их дефектности.

3. По частотной характеристике CH_2 -маятникового колебания проведена оценка длины последовательностей $(-\text{CH}_2-)_n$ в сополимерах исследованного ряда. Уменьшение степени кристалличности сополимеров при увеличении содержания ТФП связывается с уменьшением длинных $(-\text{CH}_2-)_n$ последовательностей.

Институт физики
АН БССР

Поступила в редакцию
23 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Гольденберг, М. А. Литвинова, Ф. И. Дунтов, Высокомолек. соед., **A9**, 2553, 1967.
2. Ф. И. Дунтов, Б. Л. Ерусламский, Высокомолек. соед., **7**, 1075, 1965.
3. Ф. И. Дунтов, А. Л. Гольденберг, М. А. Литвинова, Б. Л. Ерусламский, Высокомолек. соед., **A9**, 1920, 1967.
4. S. Krimm, C. Liang, G. Sutherland, J. Chem. Phys., **25**, 549, 1956.
5. J. L. Matthews, H. S. Peiser, R. B. Richards, Acta Crystallogr., **2**, 85, 1949.
6. Р. Н. Негман, Materie plastische, 1963, № 5, 464.
7. Р. J. Flory, Trans. Faraday Soc., **51**, 848, 1955.
8. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
9. В. Н. Никитин, Е. И. Покровский, Докл. АН СССР, **95**, 109, 1954.
10. G. Schnell, Berichte der Bunsen Gesellschaft für phys. Chem., **70**, 297, 1966.
11. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, ЖВХО, им. Д. И. Менделеева, **6**, 374, 1961.
12. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.

MOLECULAR AND SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF COPOLYMERS OF ETHYLENE AND TRIFLUOROPROPYLENE

**N. I. Makarevich, V. N. Nikitin, N. I. Sushko,
F. I. Duntov**

Summary

Crystallization of ethylene-trifluoropropylene copolymers has been studies in wide range of the composition. The copolymers containing less than 15 mol. % of TFP show crystallinity of PE type, the other are amorphous. As shown by studies of the chain microstructure, lowering of crystallinity at higher TFP content is related to decrease of the long $(-\text{CH}_2-)$ sequences.