

УДК 678.01:(53+54):678.742-13

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА
С ПОЛЯРНЫМИ МОНОМЕРАМИ**

***P. A. Тертерян, M. B. Константинопольская,
З. Я. Берестнева, [B. A. Каргин]***

Одним из эффективных способов модификации свойств полиолефинов и, в частности, полиэтилена (ПЭ) является метод статистической сополимеризации этилена. Наряду с такими уже весьма распространенными и довольно подробно изученными сополимерами, как сополимеры этилена с пропиленом, в последнее время все больший интерес приобретают сополимеры этилена с различными полярными мономерами, получаемыми в процессе радикальной полимеризации под высоким давлением. Широкий круг мономеров различной природы, вовлекаемый в этот случае в сополимеризацию с этиленом, обусловливает образование продуктов, обладающих различным сочетанием свойств и, следовательно, различной структурой. В связи с этим возникает необходимость подробного исследования структурных особенностей сополимеров этилена и взаимосвязи их с физико-механическими свойствами. При этом особенно большой интерес представляет изучение надмолекулярной структуры сополимеров, поскольку именно этот фактор непосредственно связан со многими свойствами полимерного материала.

Кроме того, в литературе почти отсутствуют данные по изучению связи надмолекулярной структуры материала с составом и строением макромолекул того или иного полимера. Однако знание такой зависимости позволило бы направленно регулировать организацию надмолекулярных структур, а следовательно, и свойства материала. Особенная трудность при этом заключается в том, что в полимерном веществе легко возникают неравновесные надмолекулярные упорядочения, а это является препятствием для установления прямых связей между строением полимерных молекул и характером возникающих структур.

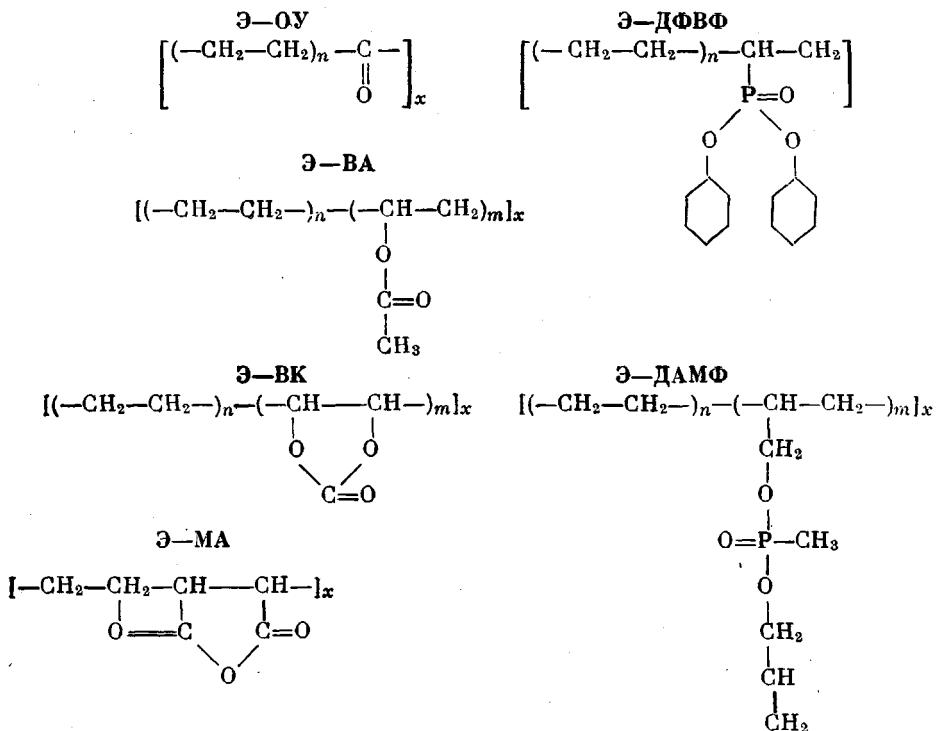
В настоящей работе было прослежено систематическое изменение структуры и свойств такого типичного кристаллического вещества как ПЭ по мере включения в макромолекулу последнего звеньев различного размера и полярности. Варьируя полярность сомономера и тем самым изменения межмолекулярное взаимодействие, по-видимому, можно изменять характер упаковки первичных структурных элементов, а следовательно, и характер надмолекулярных структур. Кроме того, при постепенном введении в цепь ПЭ второго компонента удается проследить весь переход от чисто кристаллического до аморфного тела. Все это позволило выявить ряд закономерностей как по изменению надмолекулярной структуры сополимеров в зависимости от состава, так и по корреляции физико-механических свойств с надмолекулярной структурой.

В предыдущей работе [1] были изложены результаты исследования структурных особенностей сополимеров этилена с винилацетатом (Э — ВА). В качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны сополимеры этилена с окисью углерода (Э — ОУ), с виниленкарбонатом (Э — ВК), с малеиновым ангидридом (Э — МА), с дифениловым эфиром

винилфосфиновой кислоты ($\text{Э} - \text{ДФВФ}$), с диаллиловым эфиrom метилфосфиновой кислотой ($\text{Э} - \text{ДАМФ}$) и сополимеры $\text{Э} - \text{ВА}$.

Все сополимеры, за исключением сополимеров $\text{Э} - \text{ОУ}$, были получены радикальной сополимеризацией при давлении 1000–1500 kG/cm^2 и температуре 70–140° в присутствии в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты или перекиси третичного бутила [2, 3]. Сополимеры $\text{Э} - \text{ОУ}$ были синтезированы радикальной сополимеризацией мономеров под воздействием γ -облучения при давлении 100–300 kG/cm^2 и температуре 20–70° [4].

В зависимости от относительных активностей мономеров [5] синтезированные сополимеры имеют различный состав и характер распределения мономерных звеньев. На схеме изображены структурные формулы сополимеров с учетом возможных составов и распределения.



Наиболее регулярно чередующимся строением мономерных звеньев, как видно из схемы, обладают сополимеры $\text{Э} - \text{МА}$, так как при сополимеризации соответствующих мономеров относительные активности их практически равны нулю. Сополимеры имеют только эквимолярный состав.

Высокая степень чередования звеньев характерна также для сополимеров $\text{Э} - \text{ОУ}$, $\text{Э} - \text{ДФВФ}$ и $\text{Э} - \text{ДАМФ}$, так как сомономеры в этих системах либо вообще не способны к полимеризации (ОУ), либо трудно полимеризуются по радикальному механизму (ДФВФ и ДАМФ). Содержание звеньев второго компонента в этих сополимерах не превышает 50 мол.%; каждое звено соединено только со звеньями этилена.

При сополимеризации этилена с ВА и с ВК могут быть получены сополимеры любого состава [2, 3], при этом наиболее беспорядочным распределением мономерных звеньев обладают сополимеры $\text{Э} - \text{ВА}$.

Необходимо заметить, что все синтезированные сополимеры представляли собой гомогенные вещества, т. е. они не содержали гомополимеров исходных мономеров. Это подтверждалось как данными по растворимости сополимеров, так и результатами фракционирования их методом дробного осаждения. При этом продукты обладали достаточно высокой однород-

ностью по составу (колебание содержания звеньев второго компонента обычно не превышало 1—2 мол. %), что достигалось осуществлением синтеза на небольшую глубину (до 10% конверсии). Заметим, что это обстоятельство выгодно отличает указанные выше статистические сополимеры этилена от аналогичных привитых сополимеров полиэтилена, которые, как правило, всегда содержат некоторое количество неопределляемых или трудно определяемых гомополимеров.

Наиболее подробно были изучены сополимеры Э — ВА. Ввиду достаточно больших размеров боковых ацетатных групп, кристалличность этих сополимеров, как и следовало ожидать, монотонно снижается по мере увеличения в них содержания звеньев ВА. По данным рентгеноструктурного анализа [1, 6—8], аморфизация сополимеров достигается при содержании ВА 20—25 мол. %.

В работе [1] были изучены сополимеры Э — ВА, полученные при давлении 400 кГ/см², обладающие относительно невысокими молекулярным весом и разрывной прочностью. С увеличением давления до 1500 кГ/см² значительно возрастают эти показатели с соответствующими изменениями и других свойств [3]. Как будет показано ниже, повышение давления заметно сказывается и на морфологической структуре полимеров.

На рис. 1 представлена общая картина изменения физико-механических свойств исследованных высокомолекулярных сополимеров Э — ВА. В отличие от полиэтилена, для которого повышение индекса расплава всегда связано с уменьшением плотности, для сополимеров Э — ВА наблюдается монотонное возрастание обоих показателей, с увеличением содержания в сополимере звеньев ВА. При этом зависимость плотности от состава имеет прямолинейный характер, текучесть же сополимера резко возрастает уже при введении в полиэтиленовую цепь небольших количеств ВА. Из рис. 1 видно, что вплоть до 11 мол. % содержания звеньев ВА сополимеры обладают весьма высокой разрывной прочностью, равной 250—280 кГ/см²; при дальнейшем увеличении содержания звеньев ВА прочность сополимеров резко падает и при 20 мол. % становится практически равной нулю. Относительное удлинение при разрыве сополимеров с увеличением содержания в них звеньев ВА от 0 до 20 мол. % постепенно возрастает от 500 до 1100 %. Еще более значительно, как видно из рис. 1, возрастает обратимая деформация сополимеров; этот показатель при том же изменении состава увеличивается от 100 до 800 %.

Для выяснения особенностей морфологической структуры этих сополимеров методом электронной микроскопии изучались процессы структуро-

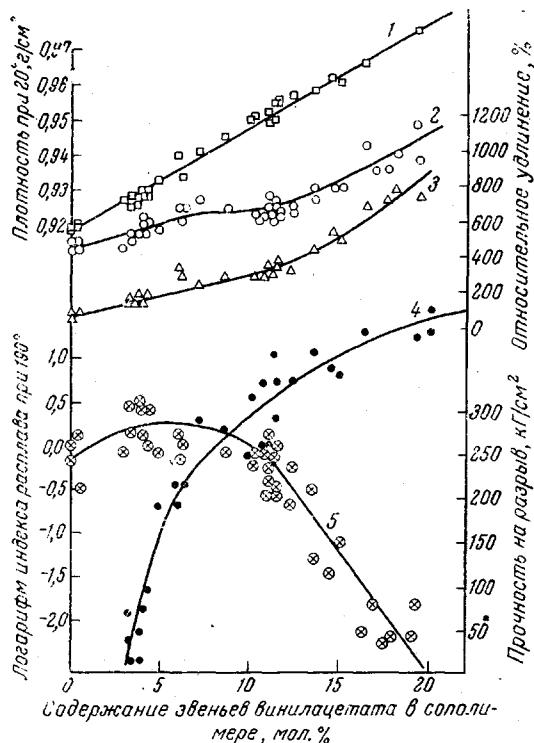


Рис. 1. Зависимость свойств сополимеров этилена с винилацетатом от состава:

1 — плотность; 2 — относительное удлинение при разрыве; 3 — обратимое удлинение; 4 — индекс расплава; 5 — предел прочности при разрыве

образования в сополимерах различного состава и гомополимерах. Образцы припарировали в идентичных условиях, т. е. в интервале температур выше температуры стеклования и ниже температуры плавления полимера. Сравнительную кристаллизацию проводили в интервале температур на 10—20° ниже $T_{\text{пл}}$ каждого полимера.

На рис. 2 представлены микрофотографии сополимеров Э — ВА различного состава и гомополимеры обоих мономеров. Последние, как видно из рис. 2, *a* и *d*, представляют собой типичные кристаллические и аморфные структуры. Существенно, что исходный ПЭ в данном случае образует пластинчатые кристаллы, что обычно не наблюдается у ПЭ низкой плотности [9]. Это объясняется тем, что в отличие от обычного разветвленного ПЭ, получаемого в процессе радикальной полимеризации этилена, данный образец синтезирован в условиях гетерогенного процесса при высоком давлении и относительно низкой температуре, способствующих образованию ПЭ линейной структуры. Возможно структурирование полимера протекает также в самом процессе полимеризации.

Введение в макромолекулу ПЭ небольшого количества ВА (4,8 мол. %) нарушает совершенную кристаллическую структуру полимера: сополимер не содержит уже монокристаллы, в поле зрения видны только хорошо сформированные сферолитные структуры (рис. 2, *b*). В дальнейшем изменение содержания в них ВА совпадает с изменениями, установленными в работе [1]: наряду со сферолитами образуются менее упорядоченные структуры фибриллярного типа, причем соотношение их сдвигается в сторону увеличения последних (рис. 2, *c*). При содержании ВА 25% на электронно-микроскопических снимках видны только аморфные пятна (рис. 2, *e*).

Сопоставим механические показатели сополимеров с электронно-микроскопической картиной. Пленка чистого ПЭ тверда, не обладает эластичностью, а в структурном отношении состоит только из пластинчатых кристаллов. Уже при содержании ВА 8—10 мол. % появляются обратимые деформации, хотя остаточные деформации еще значительны.

Кроме того, сополимер этого состава обладает максимальной прочностью, что соответствует электронно-микроскопической картине, состоящей из остатков сферолитов и фибрилл. Дальнейшее увеличение содержания ВА до 20 мол. % ведет к резкому возрастанию обратимых деформаций. Структурная картина изменяется в сторону увеличения фибриллярных образований. Следовательно, существует большая область составов сополимеров (8—20 мол. % ВА), в которых при кристаллизации не возникают высшие формы надмолекулярных структур, характерные для ПЭ, а получаются только примитивные структуры, состоящие из линейных структурных образований — пачек и фибрилл. Однако такие сополимеры, несмотря на протекающие в них процессы кристаллизации, обладают эластическими свойствами. Можно полагать, что наличие фибриллярных, а также отсутствие высокоорганизованных надмолекулярных структур и обуславливают способность сополимеров к обратимым деформациям. Эластические свойства сополимеров этого состава можно объяснить высокой подвижностью элементов возникающих структур. Кроме того, наличие небольшого количества зародышей сферолитов, наряду с основной массой фибриллярных структур, создает как бы самоармированную систему повышенной прочности, где роль армирующего элемента играют более высокоорганизованные структуры самого сополимера. Таким образом, оптимальные свойства сополимера лежат не в области полностью аморфных образцов, а в пограничной области составов, где сополимер способен еще кристаллизоваться, но не образует крупных совершенных структур вследствие стерических факторов, создаваемых вводимыми в цепь полизтилена ацетатными группами.

Сополимеры этилена с ВК, имеющим приблизительно тот же размер, что и звенья ВА, дают в электронном микроскопе несколько иную картину

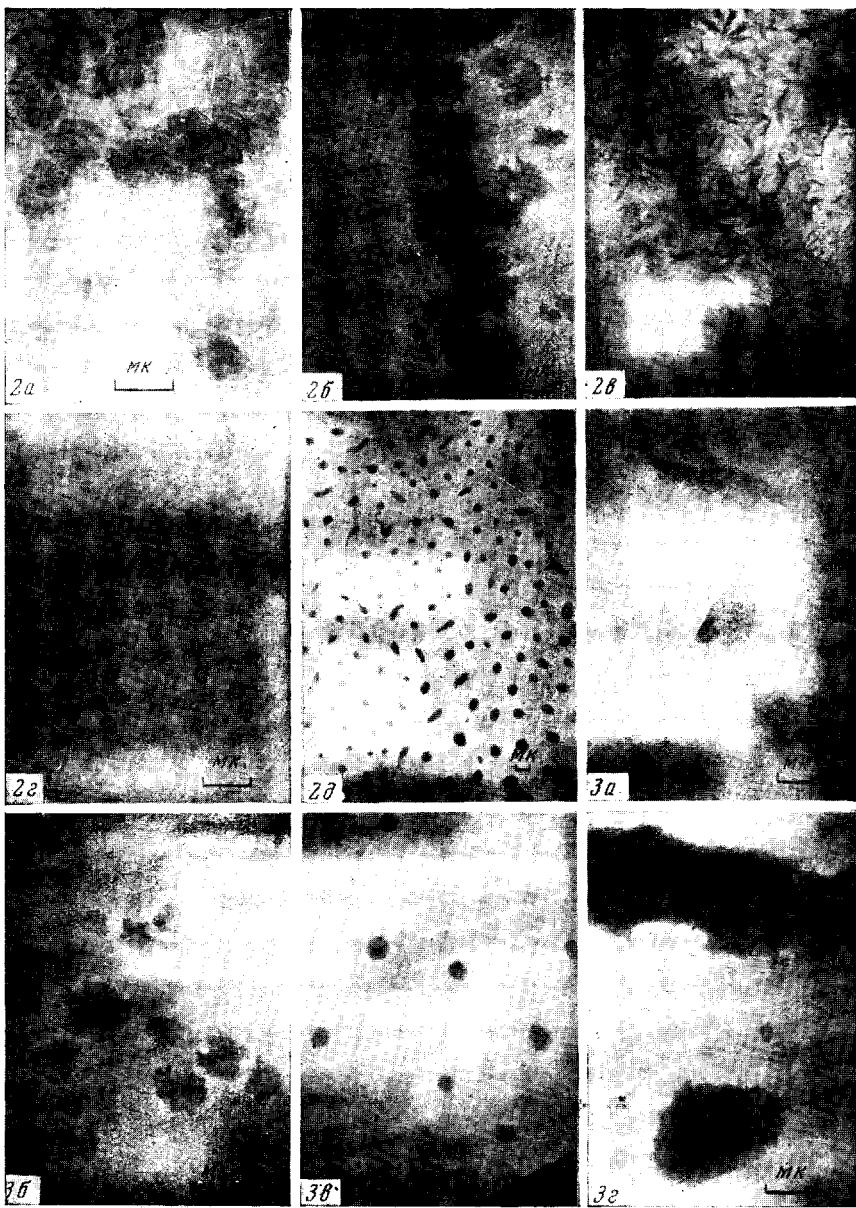


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки структур ПЭ и сополимеров Э—ВА, нанесенных из растворов в ксиоле:

a — полиэтилен высокого давления; *б* — сополимер этилена с 5; *в* — 11; *г* — 25 мол. % ВА; *д* — поливинилцетат

Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки структур сополимера Э—ВК и поливинилиденкарбоната, нанесенных из растворов в ксиоле:

а — сополимер этилена с 5; *б* — 12; *в* — 25 мол. % ВК; *г* — поливинилиденкарбонат

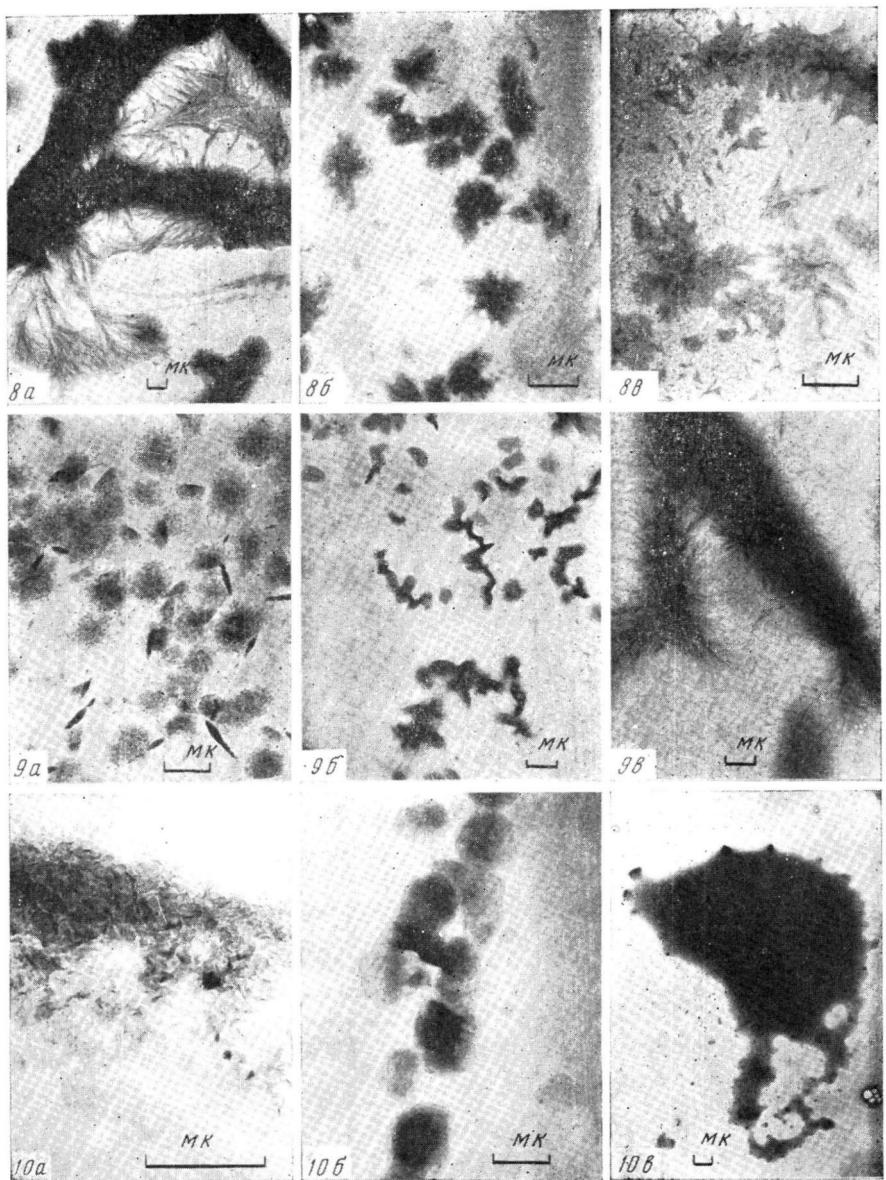


Рис. 8. Электронно-микроскопические фотографии сополимеров Э—ДФВФ. Сополимеры с 1 (а), 6,3 (б) и 11 мол.% ДФВФ (с)

Рис. 9. Электронно-микроскопические фотографии структур сополимеров Э—ДАМФ. Сополимер с 0,5 (а); 3,5 (б) и 6,5 мол.% ДАМФ (с)

Рис. 10. Электронно-микроскопические фотографии сополимеров Э—ОУ и Э—МА:

а — ПЭ, полученный радиационной полимеризацией; б — 42 мол.% ОУ; в — сополимер этилена с 50 мол.% МА

изменения надмолекулярной структуры в зависимости от содержания второго компонента, что можно видеть на рис. 3, а—г (здесь, а также при рассмотрении других сополимеров, за исключением сополимеров Э—ОУ, снимки исходного ПЭ не приводятся, так они совпадают с ПЭ, показанным на рис. 2, а). Еще при содержании второго компонента до 5 мол. % сополимер дает картину пластинчатых кристаллов. С увеличением содержания ВК наблюдаются не только пластинчатые, но и фибриллярные образования. Причем относительное содержание фибрилл увеличивается с возрастанием содержания второго компонента. Как видно из рис. 4, кривая зави-

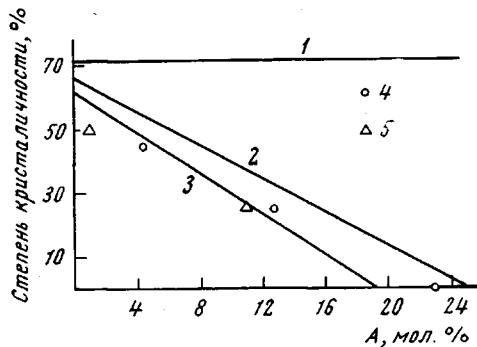


Рис. 4

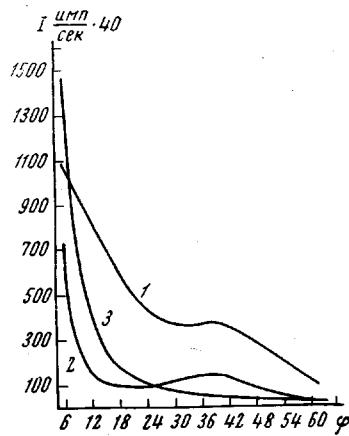


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость степени кристалличности (определенной рентгенографически) различных сополимеров этилена от состава:

1 — сополимеры Э—ОУ [10]; 2, 3 — сополимеры Э—ВА (по данным работ [7] и [8] соответственно); 4 — сополимеры Э—ВК; 5 — сополимеры Э—ДФВФ. А — Содержание звеньев второго компонента в сополимере

Рис. 5. Кривые распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от образцов: 1 — ПЭ; 2 — Э—ВА; 3 — Э—ВК

симости степени кристалличности от состава практически совпадает с кривой кристалличности для сополимеров Э—ВА. Разрывная прочность сополимеров Э—ВК, так же как и у сополимеров Э—ВА, проходит через максимум приблизительно в области 12 %-ного содержания ВК. Однако при содержании ВК более 20 мол. %, когда наступает полная аморфизация сополимеров, последние, в отличие от сополимеров Э—ВА, которые теряют прочностные свойства, обладают еще весьма значительной прочностью. По своей же эластичности сополимеры Э—ВК заметно уступают сополимерам Э—ВА.

Таким образом, оказалось, что степень кристалличности исследованных сополимеров определяется только количеством ионордных групп, введенных в цепь полиэтилена. Однако характер надмолекулярной структуры различен для этих сополимеров. Более полярный полимер сохраняет способность к образованию более высокоорганизованных структур при большем содержании второго компонента. Более тонкие структурные различия в этих двух сополимерах обнаруживаются на рентгенограммах с ориентированных образцов, снятых под малыми углами [15]. Исследовались образцы состава 10 % содержания второго сомономера, степень ориентации — 300 %.

Было обнаружено, что введение в цепь полиэтилена полярного мономера ведет к снижению интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, причем чем выше полярность сомономера, тем ниже лежит кривая интенсивности (рис. 5). Далее, у сополимера Э—ВА величина большого периода

почти точно совпадает с величиной большого периода у полиэтилена. Однако у сополимера Э — ВК большой период отсутствует. Следовательно, можно полагать, что полярные группы сополимеров, расположенные в межкристаллитных областях, вследствие увеличения межмолекулярного взаимодействия увеличивают плотность межкристаллитных областей настолько, что у сополимера с ВК она близка к плотности кристаллических областей. В связи с этим можно предположить, что такой механический параметр как прочность на разрыв, определяется у сополимеров строением межкристаллитных областей, т. е. в конечном счете величиной межмо-

Свойства сополимеров Э — ВК

Содержание звеньев ВК в сополимере, мол. %	Степень кристалличности сополимеров, %		$T_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	Прочность на разрыв, kG/cm^2	Относительное удлинение при разрыве, %
	методом ИК-спектроскопа	методом рентгенографии			
0	55	—	122	140	200
4,5	40	45	112	160	400
8,7	27	—	109	180	400
12,7	18	25	102	320	500
23,0	—	0	—	180	200
29,0	—	—	—	200	10

лекулярного взаимодействия. Это обстоятельство проявляется и на других физико-механических свойствах сополимеров: жесткость и температура плавления их заметно выше, чем у сополимеров Э — ВА соответствующего состава: в аморфном состоянии (в области составов, близких к эквимолярному) сополимеры не образуют мягкие смолы, как это наблюдалось для сополимеров Э — ВА, а представляют собой твердые хрупкие стеклообразные вещества. Общая картина изменения степени кристалличности и физико-механических свойств сополимеров в зависимости от содержания в них ВК аналогична картине, показанной на рис. 1. Некоторые свойства сополимеров Э — ВК приведены в таблице, из которой следует, что введение в макромолекулу ПЭ звеньев ВК обусловливает монотонное снижение кристалличности и температуры плавления сополимера.

Сополимеры Э — ДФВФ и Э — ДАМФ имеют заместителей, намного превышающих по своим размерам звенья ВА и ВК. Естественно ожидать, что кристалличность этих сополимеров, так же как и предыдущих, будет снижаться по мере увеличения содержания в них второго компонента. Однако представлялось интересным выяснить, влияет ли размер звена на характер изменения степени кристалличности от состава, должна ли при этом аморфизация наступать при меньшем включении их в полиэтиленовую цепь. Как видно из рис. 4, степень кристалличности определяли только для сополимеров Э — ДФВФ, так как при прессовании сополимеров Э — ДАМФ происходит спшивание, ввиду наличия в них аллильных групп, и в этом случае кристалличность сополимеров практически совпадает с кристалличностью сополимеров Э — ВА и Э — ВК аналогичного состава. Однако в отличие от последних, разрывная прочность сополимеров Э — ДФВФ и Э — ДАМФ заметно падает уже при небольших содержаниях второго компонента. Это показано на рис. 6 и 7, на которых представлены кривые растяжения сополимеров. Вероятно, это объясняется меньшими силами межмолекулярного взаимодействия, а также некоторым понижением молекулярного веса сополимеров. Как видно из рис. 6, введение 1—3 мол. % звеньев ДФВФ приводит к значительному возрастанию относительного удлинения при разрыве (небольшие значения относительного удлинения, наблюдающиеся у сополимеров с ДАМФ, объясняются наличием в них спицых структур).

При исследовании сополимеров Э — ДФВФ методом электронной микроскопии было установлено, что все образцы (начиная от содержания сомономера 1 мол. % вплоть до 11 мол. %) легко кристаллизуются с образованием сферолитов и фибриллярных структур, что показано на рис. 8, а—в). У сополимеров Э — ДАМФ (рис. 9, а—в) способность образовывать пластинчатые кристаллы сохраняется вплоть до содержания 3,5 мол. % второго компонента, начиная же с 6 мол. % сополимер кристаллизуется только в форме фибрилл и сферолитов, причем кипячение раствора в течение 6 час. не сказывается на характере морфологии возникающих структур.

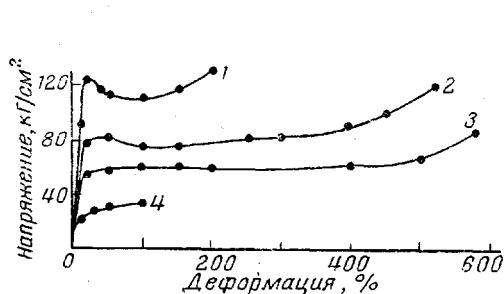


Рис. 6

Рис. 6. Кривые растяжения сополимеров Э — ДФВФ: 1 — полиэтилен; 2 — сополимер с 1; 3 — 3; 4 — 6,3 мол. % ДФВФ

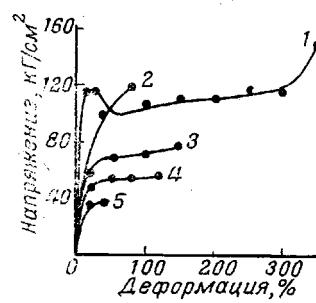


Рис. 7

Рис. 7. Кривые растяжения сополимеров Э — ДАМФ: 1 — полиэтилен; 2 — сополимер с 1; 3 — 3; 4 — 6,3 мол. % ДАМФ

Наличие небольшого количества спицых молекул в сополимере не только не мешает протеканию процесса кристаллизации до возникновения пластинчатых кристаллов, а наоборот, увеличение количества спивок действует аналогично увеличению межмолекулярного взаимодействия (сополимеры Э — ВК).

Таким образом, характер изменения надмолекулярной структуры аналогичен у всех рассматриваемых сополимеров. Увеличение содержания второго компонента приводит к обеднению морфологической картины полимера и увеличению количества более примитивных структур. Только Э — ВК вплоть до содержания ВК до 5 % способен кристаллизоваться с образованием пластинчатых кристаллов.

Совершенно иная картина изменения структуры и свойств наблюдается в случае сополимеров Э — ОУ. В отличие от всех рассмотренных выше заместителей, которые не входят в кристаллическую решетку ПЭ и поэтому нарушают ее, карбонильные звенья, имеющие столь же малые размеры, что и метиленовые группы, не нарушают кристаллическую структуру ПЭ. Как показал рентгеноструктурный анализ (рис. 4), степень кристалличности этих сополимеров вплоть до эквимолярного состава составляет 70 % и не зависит от содержания ОУ [10]. По данным Четени и др. [11] сополимеры имеют кристаллическую структуру ПЭ, однако параметры решетки изменяются по мере увеличения содержания ОУ: сополимер эквимолярного состава имеет следующие параметры ячейки: $a = 7,97$, $b = 4,76$, $c = 7,57 \text{ \AA}$, в то время как ПЭ имеет $a = 7,36$, $b = 4,93$, $c = 2,53 \text{ \AA}$. Причем наблюдается характерная особенность в изменении этих параметров по мере увеличения содержания ОУ в сополимере, если изменение первых двух параметров носит монотонный характер, то параметр c вплоть до содержания ОУ 42 % остается неизменным и лишь при соотношении звеньев, близком к эквимолярному, резко возрастает до $7,97 \text{ \AA}$.

Таким образом, звенья ОУ не снижают степень кристалличности ПЭ, но они входят в кристаллическую ячейку ПЭ, изменяя тем самым ее параметры. В случае сополимеров Э — ВА наблюдается обратная картина: по

данным электронографического исследования [1] звенья ВА не изменяют параметры кристаллической решетки ПЭ, т. е. они не входят в кристаллическую ячейку ПЭ, уменьшая лишь общую кристалличность образца.

Таким образом, для сополимеров этилена известны случаи как изменения параметров ячейки при сохранении постоянной степени кристалличности, так и изменения кристалличности при сохранении постоянных параметров ячейки. Кроме того, для некоторых сополимеров этилена, например сополимеров с пропиленом и другими олефинами [12], наблюдается понижение общей доли кристаллических областей с одновременным изменением некоторых параметров ячейки (в основном расширение элементарной ячейки ПЭ в направлении параметров a и b с сохранением постоянного значения параметра c). Следовательно, можно полагать, что существуют промежуточные по своим размерам звенья (например, пропилен, α -бутилен), которые частично входят в кристаллическую ячейку ПЭ, тем самым изменения параметры последней, и частично не входят в нее, увеличивая при этом дефектность кристаллов. При увеличении размеров звена, например до размера ВА, «чужеродные» звенья уже не способны уместиться в элементарной ячейке ПЭ и полностью идут на разрушение кристаллической структуры ПЭ. Необходимо заметить, что, согласно данным работы [13], метильные и этильные группы, так же как и ацетильные, не включаются в кристаллическую решетку ПЭ. Так что, по-видимому, этот вопрос не до конца ясен.

Нами были изучены электронно-микроскопическим способом 3 образца сополимеров Э — ОУ — с содержанием последнего 20, 42 и 48 %. Образцы приготовили из раствора в ксиоле при различных температурах осаждения образца.

Микрофотографии сополимеров представлены на рис. 10, на котором приведен также снимок ПЭ, полученного в условиях синтеза сополимеров. Как видно из рисунка, сополимеры Э — ОУ вплоть до эквимолярного состава кристаллизуются с образованием пластинчатых кристаллов (рис. 10, б), причем увеличение содержания ОУ ведет к возникновению более крупных и четко ограниченных кристаллов.

Температура плавления сополимеров повышается с увеличением содержания в них ОУ, достигая для образцов эквимолярного состава значений порядка 200° [4], что хорошо согласуется с электронномикроскопической картиной надмолекулярной структуры этих сополимеров.

Помимо малых размеров звеньев ОУ, по-видимому, большую роль в образовании высших надмолекулярных структур играет также высокая степень регулярности чередования звеньев, характерная для этих сополимеров. Для многих других сополимеров, обладающих регулярно-чередующимся строением макромолекул, установлена также кристаллическая структура [12]. Кристаллизация таких полимеров объясняется регулярным строением их цепей, где роль повторяющейся структурой единицы выполняют два мономерных звена чередующегося сополимера. Например, высокой степенью кристалличности обладают чередующиеся сополимеры этилена с цикlopентеном [14], при этом параметры элементарной ячейки их значительно отличаются от ПЭ.

Можно было бы полагать, что, по аналогии с этими сополимерами, сополимеры Э — МА, макромолекулы которых также состоят из регулярно-чредующихся мономерных звеньев, будут обладать кристаллической структурой. Однако электронно-микроскопическое (рис. 10, в) и рентгенографическое исследование этого сополимера показало, что он аморфен. Видимо, в данном случае превалирующим в возможности образования кристаллической структуры оказывается не регулярное чередование мономерных звеньев, а размер звеньев МА, который превышает размер цикlopентено-вых звеньев.

Таким образом, в результате исследования структуры и свойств сополимеров этилена с различными полярными мономерами выяснены следую-

щие закономерности. Зависимость степени кристалличности сополимеров от их состава определяется размером сомономерного звена: в случае, если звенья имеют небольшой размер (например, такой, как у ОУ) степень кристалличности не зависит от количества введенного в сополимер второго компонента: при больших размерах звеньев степень кристалличности сополимеров монотонно снижается с введением второго компонента и в этом случае размер звена уже не оказывает влияния на зависимость степени кристалличности от состава. Сополимеры этилена с мономерами, имеющими достаточно большой размер, характеризуются практически одной и той же кривой зависимости степени кристалличности от состава, аморфизация их достигается примерно при 20 %-ном содержании звеньев сомономера.

Вероятно, можно говорить о существовании какого-то «критического размера» звена, который определяет способность данного мономера нарушать кристаллическую структуру полиэтилена. Именно размер звена определяет также и возможность «вхождения» сомономера в элементарную ячейку полиэтилена: при размерах, меньших «критического», сомономер входит в ячейку, изменяя при этом ее параметры, при размерах, больших, критического, сомономер не входит в ячейку и параметры ее остаются неизменными.

Изменение надмолекулярной структуры сополимеров в зависимости от их состава происходит также двояко в зависимости от размера звена. В случае, когда размер звена меньше критического, сополимеры характеризуются высшими формами морфологической структуры (например, пластинчатые кристаллы), при этом с увеличением содержания звеньев сомономера возможна тенденция к еще более высокой внутренней организации надмолекулярной структуры (уменьшение количества дефектов). В случае же, когда размер звена больше критического изменение морфологической структуры сополимеров этилена в зависимости от количества введенного сомономера в общем виде проходит последовательно следующие стадии: пластинчатые кристаллы, крупные сферолиты, мелкие сферолиты, фибриллы, аморфные пятна. Такое изменение надмолекулярной структуры наблюдалось у всех исследованных нами сополимеров с мономерами, имеющими достаточно большой размер.

Установлено, что определенное влияние на характер надмолекулярной структуры сополимера оказывает и полярность звеньев сомономера, которая способствует созданию более высокоорганизованных структур.

Характер изменения структуры сополимеров хорошо коррелирует с изменением их физико-механических свойств. Установлено, что увеличение эластичности сополимеров, которое имеет место при введении в них мономеров, обладающих размером больше критического, обусловлено строением межкристаллитных областей. Тот факт, что при введении в сополимер мономеров, обладающих повышенной полярностью, ухудшаются его эластические свойства объясняется образованием межкристаллитных областей высокой плотности. Величины же прочности на разрыв поэтому определяются строением межкристаллитных областей.

Авторы выражают благодарность В. И. Селиховой и Ю. А. Зубову за снятие рентгенограмм сополимеров и ценные советы.

Выводы

1. Методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследована структура сополимеров этилена с винилацетатом, виниленкарбонатом, диаллиловым эфиром метилфосфиновой кислоты, дифениловым эфиром винилфосфиновой кислоты, окисью углерода и малеиновым ангидридом. Изучено изменение характера надмолекулярной структуры и степени кристалличности сополимеров этилена в зависимости от природы

второго компонента — его размера и полярности, а также от характера распределения мономерных звеньев.

2. Установлено, что существует «критический» размер сомономера, который определяет не только степень кристалличности полимера, но и характер морфологии возникающих в нем кристаллических структур.

3. Увеличение межмолекулярного взаимодействия (полярность или сшивка) способствует образованию более высокоорганизованных структур.

4. Установлена связь между структурой сополимеров этилена и их физико-механическими свойствами. Сделано предположение, что способность к обратимым деформациям и прочностные характеристики сополимеров связаны со строением межкристаллитных областей.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
по переработке нефти и нефтепродуктов
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
29 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, М. Б. Константинопольская, Р. А. Тертерян, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 164, 112, 1965.
2. Р. А. Тертерян, А. Н. Зельдин, М. Х. Атаказова, С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., 8, 1721 1966.
3. Р. А. Тертерян, Ю. И. Бараш, Л. Н. Шапкина, Высокомолек. соед., А10, 1673, 1968.
4. Е. Е. Браудо, А. И. Дицес, Нефтехимия, 4, 68, 1964.
5. Р. А. Тертерян, Е. Е. Браудо, А. И. Дицес, Успехи химии, 34, 666, 1965.
6. L. E. Nielsen, J. Polymer Sci., 42, 357, 1960.
7. P. M. Kamath, P. W. Wakefield, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3153, 1965.
8. N. L. Zutty, J. A. Faucher, S. Bonotto, Polymer Encyclopedia, 6, 397, 1967.
9. М. Б. Константинопольская, Диссертация, 1962.
10. B. Wunderlich, D. Poland, J. Polymer Sci., A1, 337, 1963.
11. J. Chatani, T. Takirawa, Sh. Murahashi, J. Polymer Sci., 62, 27, 1962.
12. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 637, 1964.
13. D. M. Bodily, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., A-1, 4, 25, 1966.
14. J. Natta, J. Dall-Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori, A. Zambelli, Makromolek. Chem., 54, 95, 1962.
15. К. Х. Разиков, Ю. А. Зубов, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 760, 1963.

STRUCTURE AND BEHAVIOR OF RANDOM ETHYLENE COPOLYMERS

R. A. Terteryan, M. B. Konstantinopolskaya,
Z. Ya. Berestneva, V. A. Kargin

Summary

Structure of random copolymers of ethylene with vinylacetate, vinylene carbonate, diallyl ester of methylphosphinic acid, diphenyl ester of vinylphosphinic acid, carbon monooxide and maleic anhydride have been studied by means of electron microscopy and X-ray analysis. Correlation of the structure with mechanical behavior has been observed.