

УДК 539.107:547 (313.2+321):541.64

МИКРОСТРУКТУРА ЦЕПИ И КРИСТАЛЛИЗУЕМОСТЬ
СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И ТРИФТОРПРОПИЛЕНА

Н. И. Макаревич, Н. И. Сушко

В работе [1], посвященной изучению молекулярной и надмолекулярной структуры сополимеров этилена и 3,3,3-трифторпропилена (СЭТФП), было показано, что указанные сополимеры, содержащие менее 15 мол. % трифторпропилена (ТФП), обнаруживают кристалличность полиэтиленового типа; сополимеры же с 15 мол. % ТФП и выше — аморфны. Этот экспериментальный факт, полученный на основании ИК-спектров и подтвержденный кривыми рентгеновского рассеяния, связывался в упомянутой работе с микроструктурой молекулярной цепи сополимеров. На основании изучения частоты и формы полосы поглощения маятниковых колебаний групп CH_2 [$\gamma_r(\text{CH}_2)$] в ИК-спектрах СЭТФП было получено представление о характере малых последовательностей этих групп в сополимерах. Отсутствие способности к кристаллизации у сополимеров с 15 мол. % ТФП и выше было объяснено тем, что для этих сополимеров основная часть звеньев CH_2 находится в виде коротких последовательностей $(-\text{CH}_2-)_n$ с $n < 5$.

Однако, если исходить из среднего количества n' групп CH_2 , приходящихся на одну группу $(\text{CH}-\text{CF}_2)$ в молекулярной цепи сополимера, то, очевидно, наряду с короткими последовательностями $(-\text{CH}_2-)_n$ ($n < 5$) в цепях некристаллизующихся сополимеров должны быть и более длинные последовательности с $n > 5$ и даже $n > n'$.

ТФП, мол. %	3	5	7,5	10	15	22,6	32	52	100
n'	67	41	29	21	14	10	7	3	1

Действительно, в ИК-спектрах полностью аморфных сополимеров с содержанием ТФП до 32 мол. % (рисунок) наблюдается значительное поглощение при 722 см^{-1} .

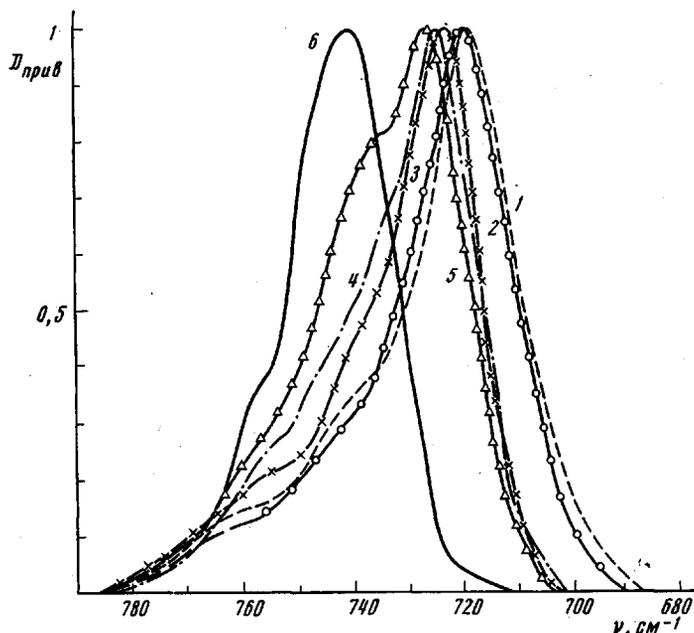
Отметим, что ранее в [1] было сделано следующее отнесение частот маятниковых колебаний групп CH_2 , входящих в последовательности $(-\text{CH}_2-)_n$ различных длин в СЭТФП: 722 см^{-1} соответствует $n \geq 5$; $726 \text{ см}^{-1} - n = 4$; $739 \text{ см}^{-1} - n = 3$; $757 \text{ см}^{-1} - n = 2$ и $780 \text{ см}^{-1} - n = 1$. Представлялось целесообразным выяснить, почему в сополимерах с 15 мол. % ТФП и выше последовательности $(-\text{CH}_2-)_n$ с $n > 5$ и $n > n'$ не закристаллизованы*.

Некоторое представление о распределении длинных, способных к кристаллизации последовательностей групп CH_2 в СЭТФП можно получить на основании теории Флори [2, 3]. Для этого следует воспользоваться выведенным Флори выражением для критической длины ξ^* кристаллитов,

* Здесь и далее выражения «способные к кристаллизации», «кристаллизующиеся», «кристаллическое состояние» и т. п. в применении к мономерным звеньям или последовательностям звеньев означают, что эти звенья (последовательности) способны войти или входят в кристаллическую решетку, образованную совокупностью звеньев или последовательностей.

находящихся в равновесии с расплавом при определенной температуре. Флори дана также формула [1—3] для определения доли групп CH_2 , w_k , включенных в кристаллиты. По степени кристалличности сополимеров при различных температурах можно сделать оценку содержания последовательностей разных длин.

Теория Флори является теорией равновесной кристаллизации сополимеров и предполагает полное расслоение системы, так что в кристаллите длины ξ кристаллизуются исключительно последовательности длины ξ . Состояние равновесия, вычисляемое в теории Флори, скорее является со-



Положение полосы маятникового колебания групп CH_2 в спектрах сополимеров ЭТФП с 3 (1); 5 (2); 15 (3); 22,6 (4); 32 (5) и 52 мол. % ТФП (6)

стоянием, к которому стремится система, но которое, как показано в [4], практически не достигается в реальной системе. Поэтому распределение длин последовательностей, полученное на основании теоретических значений степени кристалличности, можно полагать близким к распределению, существующему в сополимере. Значения же, полученные на основании экспериментальных данных по степени кристалличности, дают количество последовательностей, реально закристаллизованных в кристаллиты определенной длины.

Полученные нами результаты приведены в таблице для четырех различных по составу СЭТФП: А — 3 мол. % ТФП, $C_k = 62\%$, $w_k = 84\%$; Б — 5 мол. % ТФП, $C_k = 42\%$, $w_k = 67,4\%$; В — 10 мол. % ТФП, $C_k = 25\%$, $w_k = 34\%$; Г — 15 мол. % ТФП, $C_k = 0$, $w_k = 10\%$. Теоретические значения (w_k) и ξ^* рассчитывали по формулам Флори, экспериментальные значения (C_k) были вычислены по интенсивности полосы 1450 см^{-1} в ИК-спектрах СЭТФП при различных температурах [1]. Величины, приведенные в четвертом столбце, рассчитаны из теоретических значений степени кристалличности [$w_k(T_1) - w_k(T_2)$] и представляют собой долю групп CH_2 , заключенных в последовательности, длины которых лежат в определенном интервале значений ξ^* . Значения доли групп CH_2 , закристаллизованных в соответствующих кристаллитах, получены из экспериментальных данных по степени кристалличности [$C_k(T_1) - C_k(T_2)$].

Из таблицы следует, что при комнатной температуре (30°) в равновесии находятся кристаллиты, длина последовательностей в которых состоит из 41—42-х групп CH_2 . Таким образом, в случае строго равномерного распределения звеньев ТФП в цепи сополимеров способность к кристаллизации при комнатной температуре проявили бы лишь сополимеры с содержанием ТФП не более 5 мол. %. Вследствие статистического характера распределения звеньев сомономеров значительная доля групп CH_2 включена в последовательности с $n \gg n'$ даже для сополимеров с 10 мол. % ТФП. Из сравнения значений пятого и четвертого столбцов таблицы

Распределение по длинам различных кристаллизующихся последовательностей сополимеров разного состава

Состав СЭТФП	Т, °С	Равновесная длина последовательности ξ^*	Доля CH_2 -групп		Состав СЭТФП	Т, °С	Равновесная длина последовательности ξ^*	Доля CH_2 -групп	
			находящихся в ξ^* -последовательностях	закристаллизованных в кристаллитах длины ξ^*				находящихся в ξ^* -последовательностях	закристаллизованных в кристаллитах длины ξ^*
А	30	41	0,074	0,08	Б	30	42	0,123	0,06
	50	54	0,044	0,05		50	55	0,065	0,03
	60	61	0,075	0,05		60	63	0,099	0,05
	70	72	0,081	0,07		70	76	0,097	0,05
	80	86	0,112	0,06		80	91	0,110	0,06
	90	107	0,112	0,10		90	115	0,081	0,08
	100	132	0,178	0,16		100	145	0,059	0,013
	110	173	0,131	0,04		110	196	0,040	0,000
	120	304	0,033	0,012		120	391	0,003	
	130	515	0,001				>391		
		>515							
В	30	41	0,145	0,06	Г	30	42	0,027	0
	50	55	0,059	0,06		50	58	0,033	0
	60	64	0,064	0,06		60	68	0,032	0
	70	79	0,041	0,05		70	87	0,007	0
	80	98	0,024	0,022		80	113	0,0009	0
	90	130	0,006	0,003		90	162	0,0000	0
	100	174	0,0009	0		100	>162		
	110	271	0						
	120	>271							

видно, что количество групп CH_2 , закристаллизованных в кристаллиты длины ξ^* , не совпадает с количеством групп CH_2 , входящих в последовательности соответствующей длины ξ^* . Как правило, количество закристаллизованных групп CH_2 меньше, что объясняется невозможностью полного расслоения системы. Однако иногда, особенно для относительно небольших значений ξ^* , количество закристаллизованных групп CH_2 последовательностей ξ^* превосходит количество этих групп, находящихся в последовательностях такой длины (таблица). Это кажущееся противоречие вполне объяснимо, так как в кристаллиты длины ξ^* могут входить и последовательности $\xi > \xi^*$. Тем не менее общее число закристаллизованных групп CH_2 меньше числа способных к кристаллизации.

Как показали проведенные нами вычисления, в СЭТФП с 15 мол. % ТФП и даже с 22,6 мол. % ТФП вследствие статистического характера распределения звеньев сомономеров также имеется некоторая доля CH_2 -групп, входящих в последовательности, способные к кристаллизации (около 10% при 15 мол. % ТФП и около 2% при 22,6 мол. % ТФП). Но число таких последовательностей крайне мало, чтобы они смогли агрегироваться в кристаллиты. Для сополимеров с большим содержанием ТФП такие последовательности вообще отсутствуют.

Таким образом, результаты по кристаллизваемости сополимеров, полученные из анализа полосы маятникового колебания групп CH_2 , находят

более глубокое объяснение в свете данных по распределению длинных, способных к кристаллизации последовательностей. Из проведенного анализа следует, что наименьшая длина последовательности, которая может закристаллизоваться при комнатной температуре, равна 40—42 группам CH_2 , т. е. ~ 20 звеньям полиэтилена (ПЭ) (при 0° эта наименьшая длина равна примерно 30 группам CH_2). Из этого же анализа следует, что таких последовательностей слишком мало даже в сополимере с 15 мол. % ТФП и нет при большем содержании ТФП. Что касается поглощения 722 см^{-1} в спектрах сополимеров с содержанием ТФП от 15 до 32 мол. %, то оно действительно обусловлено последовательностями $(\text{CH}_2)_n$ -групп с $n > n' > 5$, тем не менее это $n < \xi_{300}^*$, т. е. меньше 40 групп CH_2 . Таким образом, сополимеры, содержащие 15 мол. % ТФП и выше, вообще не могут быть закристаллизованы даже при 0° из-за отсутствия последовательностей необходимой длины.

Каваи [5] была выведена зависимость толщины ламелли монодисперсного полимерного образца, кристаллизующегося с образованием складок, от степени переохлаждения. Существенно отметить в связи с этим, что рассчитанные для СЭТФП в соответствии с теорией Флори длины последовательностей CH_2 -групп, кристаллизующихся при определенной температуре $T_k < T_{пл}$, совпадают с толщиной ламелли, вычисленной для полиэтилена по формуле Каваи для этой же температуры T_k . Эти значения совпадают также с экспериментально найденным размером складки в пластинчатых монокристаллах полиэтилена, полученных Келлером [6] и Тиллом [7].

Все это дает основание полагать, что найденная наименьшая длина кристаллизующихся последовательностей групп CH_2 в случае СЭТФП является вообще наименьшей величиной продольного размера кристаллитов, образованных такими последовательностями, в том числе и в ПЭ. Меньшие размеры областей такой же упорядоченности в ПЭ и сополимерах на его основе в этом случае не могут рассматриваться как кристаллические образования. Размеры кристаллитов ξ^* , находящиеся в равновесии с расплавом при определенной температуре, вероятно, определяют и размеры складок в складчатых структурах блочных образцов и монокристаллов, если таковые образуются.

Выводы

На основании экспериментальных данных и расчета в соответствии с теорией Флори длин последовательностей групп CH_2 , кристаллизующихся при различных температурах, найдено распределение длин этих последовательностей в исследуемых сополимерах. Показана связь между микроструктурой цепи сополимеров и образованием простейших структурных элементов надмолекулярной организации (кристаллитов). Найдена наименьшая длина последовательностей групп CH_2 , способных к кристаллизации при комнатной температуре.

Институт физики
АН БССР

Поступила в редакцию
18 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Макаревич, В. Н. Никитин, Н. И. Сушко, Ф. И. Дунтов, Высокомолек. соед., А11, 2410, 1969.
2. P. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 51, 848, 1955.
3. Л. Манделькери, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
4. H. V a u r, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 203, 97, 1965.
5. T. K a w a i, Makromolek. Chem., 84, 294, 1965.
6. A. Keller, Philos. Mag., 2, 1171, 1957; A. Keller, A. O'Connor, Nature, 180, 1289, 1957.
7. P. H. Till, J. Polymer Sci., 24, 301, 1957.

**CHAIN MICROSTRUCTURE AND CRYSTALLIZABILITY
OF ETHYLENE-TRIFLUOROPROPYLENE COPOLYMERS**

N. I. Makarevich, N. I. Sushko

S u m m a r y

The length distribution of the CH₂-groups sequences in the copolymers studied has been determined on the basis of the experimental data and of the calculation of the CH₂-groups sequences crystallizing at different temperatures, which has been performed in accordance with the Flory theory. A relationship has been established between the chain microstructure of copolymers and the formation of the simplest structural elements of the supermolecular organization (crystallites).
