

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ РЕНТГЕНОВСКИМ МЕТОДОМ

*М. А. Мартынов, В. И. Нилиповский, Е. А. Леоско*

Исследование фазового состава и размеров кристаллитов рентгеновским методом, проведенное в работе [1], позволило предположить существование значительных дефектов кристаллической решетки, возникающих на границах блоков и предопределенных синтезом макромолекул сополимеров. Несмотря на значительные различия физико-механических свойств блок-сополимеров и аналогичных свойств механических смесей гомополимеров пропилена и этилена [2], вопрос о том, является ли образец истинным сополимером или очень хорошей физической смесью, оставался открытым. Для ответа на этот вопрос, а также для выяснения других структурных изменений в блок-сополимерах по сравнению с гомополимерами и их механическими смесями, было проведено изучение дефектности кристаллических решеток полимеров и ориентации макромолекул в образцах при различных температурах.

## Экспериментальная часть

Блок-сополимеры пропилена с этиленом были получены в присутствии катализатора комплекса  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ . После полимеризации определенного количества пропилена непрореагировавший мономер удаляли продувкой реактора азотом и в реактор вводили необходимое количество этилена. Полимеризацию проводили в гептане при  $60-70^\circ$ . Все использованные растворители и мономеры предварительно тщательно очищали. Гомополимеры пропилена и этилена получали в тех же условиях.

Механические смеси полимеров готовили смешиванием порошков в скоростном смесителе типа «Ангер» в течение 1,5 мин.

Для рентгеновских исследований из порошков полимеров прессовали лопатки толщиной 1 мм. Для оценки ориентации молекул исследовали «шейки» образцов блок-сополимеров и гомополимеров, разорванных при  $-40, -20, 0, 20$  и  $100^\circ$ . Рентгенограммы средней части сформировавшихся шеек получали на установке УРС-70 на медном излучении, фильтрованном никелем.

На рентгенограммах измеряли азимутальный угол разброса рефлексов [110] полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) (угол  $\bar{\alpha}$ ). Направление [110] перпендикулярно осям молекул в решетках полимеров, поэтому считали, что угол отклонения оси [110] от оси, перпендикулярной оси вытяжки, характеризует степень ориентации молекул (и кристаллитов) полимеров. Готовые рентгенограммы фотометрировали и строили кривые распределения оси [110] по углам  $\bar{\alpha}$ ; угол  $\bar{\alpha}$  находили по полуширине кривой распределения на половине ее высоты.

Используя уравнение Поляни  $\cos \bar{\alpha} = \cos \bar{\phi} \cos \theta$  для случая, когда рентгеновский пучок перпендикулярен оси ориентации [3], рассчитывали истинный угол отклонения оси [110] от оси ориентации  $\bar{\alpha}$ . Угол  $\theta$  в уравнении Поляни — брэгговский угол рассеяния.

Относительную степень ориентации рассчитывали по формуле

$$f_{\bar{\alpha}} = 1 - \frac{\sqrt{\bar{\alpha}^2 - \bar{\alpha}_{\min}^2}}{\sqrt{(90^\circ)^2 - \bar{\alpha}_{\min}^2}},$$

где  $\bar{\alpha}$  — истинный угол разброса ориентации, найденный по уравнению Поляни,  $\bar{\alpha}_{\min}$  — минимальный угол разброса при «идеальной» ориентации.

Для ПЭ  $\bar{\alpha}_{\min}$ , определенный по большому количеству предельно ориентированных образцов, оказался равным  $8^\circ$ , для ПП —  $7^\circ 30'$  (для оси [110] в обоих случаях). Ориентацию молекул в аморфной фазе определяли аналогичным способом по азимутальному распределению интенсивности аморфного гало.

Для определения дефектности ПП-решетки в блок-сополимерах и гомополимере пропилена были применены методы Холла и Хоземана, использованные ранее в работе [4].

Метод Холла позволяет оценить вклад искаженной решетки в расширение линий и найти истинный размер кристалла вдоль направления, определяемого индексами Мюллера системы плоскостей и соответствующего им рефлекса.

Если  $B$  — ширина линии  $n$ -го порядка, измеренная в опыте,  $L$  — размер кристаллита вдоль направления  $[hkl]$  в решетке,  $d_{hkl}$  — параметр решетки,  $\lambda$  — длина волны,

а  $2\theta_{hkl}$  — угол рассеяния, то связь этих величин определяется уравнением

$$\frac{B^2 \cos^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2} = \frac{1}{L^2} + \left( \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \right)^2 \frac{n^2}{d_{hkl}}$$

Мерой дефектности является относительное изменение параметра решетки  $\delta = \Delta d_{hkl} / d_{hkl}$ .

Неизвестные величины  $\delta$  и  $L$  находили после измерения расширения  $B$  для двух или трех порядков наблюдаемой линии. Для ПП в качестве такой линии была выбрана линия [110].

Хозелман, основываясь на предложенной им модели паракристалла, получил количественные выражения для средних относительных величин дефектов второго и первого рода в отдельности [5, 6]

$$g_p = \frac{0,342}{n} \sqrt{-\lg \left[ 1 - 2d_{hkl} \sqrt{\frac{B^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} - \frac{1}{L^2}} \right]},$$

$$g_r = \frac{0,24}{n} \left\{ \lg \left( \frac{1 + d_{hkl}A}{d_{hkl}A} \right) + \lg \left[ \frac{2 \exp(-2\pi g_p^2 n^2)}{1 + \exp(-2\pi g_p^2 n^2)} \right] \right\},$$

где  $g_p$  и  $g_r$  — относительные изменения параметра решетки  $d_{hkl}$  вследствие наличия дефектов второго и первого рода соответственно;  $A$  — отношение интегральной интенсивности рефлекса к интенсивности фона под ним;  $L$  — истинный размер кристаллита, который в нашем случае определяется по методу Холла.

Относительная величина дефектов была определена для шести образцов: ПП, блок-сополимеров пропилена с 10, 20 и 40% этилена и механических смесей ПЭ, ПП и блок-сополимера пропилена с 40% этилена.

Съемки образцов для определения дефектности осуществляли на рентгеновской установке УРС-50 ИМ на фильтрованном медвом излучении. Для ПП можно было наблюдать три порядка линий [110]. У блок-сополимеров третий порядок линий [110] совпадал с рефлексом ПЭ, поэтому величины  $B$  и  $A$  измеряли только по двум первым порядкам. При определении расширения линии учитывали инструментальное расширение, которое определяли с помощью эталонов — монокристаллов кальцита и ка-

менной соли. Истинное расширение  $B$  находили как  $B = \sqrt{B_{изм}^2 - B_{эталон}^2}$ .

Все величины определяли как средние по трем кривым. Абсолютные погрешности измерений всех структурных параметров, перечисленных в табл. 1 и 2, были следующими: для угла разброса ориентации  $\alpha \pm 1^\circ$ , что соответствует ошибке в определении степени ориентации  $f_\alpha \pm 2\%$ ; для весового содержания этилена, степени кристалличности и размеров кристаллитов, определенных по методикам [1],  $\pm 5\%$ ,  $\pm 3\%$  и  $\pm 15$  Å соответственно; для дефектов по Холлу ( $\delta$ )  $\pm 0,6\%$ , для дефектов второго и первого рода  $\pm 0,5$  и  $\pm 0,6\%$  соответственно.

### Результаты и их обсуждение

Результаты измерений степени ориентации молекул в образцах полимеров приведены в табл. 1.

Поведение при растяжении образцов блок-сополимеров до разрыва при различных температурах сравнивали с поведением ПП (образец 1) и ПЭ низкого давления (образец 2), а также ПЭ со средневесовым молекулярным весом порядка 1 000 000, полученного полимеризацией на катализитическом комплексе  $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2$  (образец 3). Блок-сополимер 1 (образец 4) и блок-сополимер 2 (образец 5) имеют один и тот же состав (40% этилена), однако различаются по способу ведения процесса полимеризации: в первом случае полимеризовали сначала блоки ПП, а затем ПЭ, во втором, наоборот, сначала блоки ПЭ, а затем ПП.

Из табл. 1 следует, что при  $-40^\circ$  ориентируется лишь высокомолекулярный ПЭ, причем степень ориентации молекул кристаллической фазы выше, чем аморфной, что является характерным для многих кристаллизующихся полимеров.

При  $-20^\circ$  ориентация гомополимеров невелика; блок-сополимеры, напротив, ориентируются очень хорошо, их степень ориентации достигает 90%. Следует отметить, что степень ориентации ПЭ- и ПП-блоков в сополимерах почти одинакова.

При  $0^\circ$  степень ориентации блок-сополимеров остается более высокой, чем гомополимеров, а при  $20$  и  $100^\circ$  все исследованные образцы ориенти-

Таблица 1

Влияние температуры растяжения образцов блок-сополимеров и гомополимеров на степень ориентации кристаллической (к) и аморфной (а) фаз в образующейся при разрыве шейке

Образец, №	Полимер	Фаза	Температура вытяжки, °С									
			-40		-20		0		20		100	
			$\bar{\alpha}^\circ$	$f_{\alpha}, \%$	$\bar{\alpha}^\circ$	$f_{\alpha}, \%$	$\bar{\alpha}^\circ$	$f_{\alpha}, \%$	$\bar{\alpha}^\circ$	$f_{\alpha}, \%$	$\bar{\alpha}^\circ$	$f_{\alpha}, \%$
1	ПП	к	90	0	90	0	60,3	33	11,5	90,5	8,1	96,5
2	ПЭ	к	90	0	Небольшая	45	50,5	12,3	90	10	93,5	
		а	90	0	ориентация	48,5	47	12,2	90	10	93,5	
3	ПЭ высокомолекулярный	к	38,7	59,5	31,7	66	23,5	75	13,5	98	10,5	92,5
		а	44,7	51	36,9	60	29	69	13,5	87,5	10,6	92,5
4	Блок-сополимер 1	ПП, к	90	0	16,85	83	13,3	88	12,6	89	8,5	95,5
5	Блок-сополимер 2	ПЭ, к	90	0	14,6	86,5	12,8	89	14,1	87	11,4	91
		ПП, к	90	0	12,8	89	11,5	90,5	10	92,5	11	91
		ПЭ, к	90	0	11,2	91,5	11,5	91	11,8	90,5	8,5	96,5

Таблица 2

Дефектность кристаллитов ПП в блок-сополимерах пропилена с этиленом и гомополимере пропилена

Образец, №	Содержание этилена, % вес.		Степень кристалличности, %			Размер кристаллитов ПП, Å	$\delta, \%$	$\sigma_p$	$\sigma_r$
	рентген	ИКС	ПП	ПЭ	всего образца				
1	0	0	46	—	46	108	2,3	3,3	3,4
2	6	11	24	46	25	155	5,3	7,0	6,9
3	24	19	31	60	38	92	4,6	5,4	5,1
4	38	42	45	64	48	120	4,3	5,3	4,7
5	Механическая смесь 20% ПЭ + 80% ПП	—	43	70	50	126	2,6	4,4	3,6
6	Механическая смесь 20% ПЭ + 30% ПП + 50% блок сополимера	—	—	—	46	125	4,4	5,9	4,5

руются практически одинаково. Большая способность к ориентации (образованию шейки при растяжении до разрыва) блок-сополимеров при 0 и  $-20^\circ$  указывает, прежде всего, на факт сополимеризации мономеров; при этом можно предположить, что наличие в одной молекуле двух (или более) крупных блоков, различающихся по занимаемому объему пространства и по взаимодействию с аналогичными соседними блоками, облегчает перемещение молекул друг относительно друга при приложении к образцу силового поля. Определенную роль в облегчении процесса ориентации играет, по-видимому, и дефектность кристаллических областей блок-сополимеров, которая также является прямым следствием сополимеризации.

Дефектность кристаллических областей полимера гораздо выше, чем низкомолекулярных кристаллов, и может быть обнаружена по расширению рентгеновских рефлексов и увеличению фона под ними. Попытки количественной оценки содержания дефектов в кристаллитах полимеров пока немногочисленны. Данные, полученные в работах [7—10], позволяют сказать, что в таких кристаллических полимерах, как ПЭ, капрон,尼лон-7, относительная величина дефектов составляет единицы процентов, а в сополимере винилхлорида с винилиденхлоридом — 18% [4].

Результаты измерений дефектности кристаллитов ПП в блок-сополимерах пропилена с этиленом и гомополимерами приведены в табл. 2.

При переходе от ПП (образец 1) к блок-сополимерам (образцы 2—4) относительная величина дефектов кристаллической решетки ПП возра-

стает примерно в два раза, что свидетельствует о наличии истинного сополимера в образцах. Поскольку все образцы готовили одинаковым способом (прессование из порошка в пластины толщиной 1 мм), то трудно предположить иную причину увеличения дефектности, кроме сополимеризации. Однако для проверки этого предположения была составлена механическая смесь 20% ПЭ и 80% ПП (образец 5). Как следует из табл. 2, дефектность полипропиленовой фазы в этой смеси практически не отличается от дефектности чистого ПП, т. е. причиной увеличения дефектности действительно является сополимеризация блоков ПП с ПЭ.

Увеличение содержания этилена в блок-сополимерах не приводит, однако, к дальнейшему увеличению дефектности, как это можно было бы предполагать. Из табл. 2 видно, что образцы блок-сополимеров с 10, 20 и 40% этилена не только не становятся более дефектными, но даже обнаруживают некоторую тенденцию к уменьшению дефектности. Мы предположили, что не весь образец является истинным блок-сополимером, т. е. фактически в образцах находится физическая смесь гомополимеров и сополимеров. Для проверки этого предположения был приготовлен модельный образец, состоявший из смеси 20% ПЭ, 30% ПП и 50% блок-сополимера (образец 6). Дефектность полипропиленовой фазы в этом образце оказалась примерно такой же, как и дефектность блок-сополимеров пропилена с 20 и 40% этилена. Это в значительной степени подтверждает наше предположение о том, что исследуемые блок-сополимеры являются физическими смесями сополимеров и гомополимеров.

### Выводы

1. Блок-сополимеры пропилена с 40% этилена обладают большей способностью к ориентации цепей при вытяжке при  $-20$  и  $0^\circ$ , чем гомополимеры пропилена и этилена.

2. Для оценки дефектности кристаллитов полипропиленовых областей в сополимерах применены методы Холла и Хоземана. Показано, что относительная величина дефектов составляет единицы процентов.

3. Дефектность кристаллитов блок-сополимеров выше, чем гомополимеров пропилена и полипропилена в смеси с полиэтиленом, что доказывает факт сополимеризации пропилена с этиленом.

4. Увеличение содержания этилена в сополимерах от 10 до 40% не ведет к увеличению дефектности кристаллитов образцов блок-сополимеров. Это свидетельствует о том, что реальные образцы являются физическими смесями истинного сополимера пропилена с этиленом и гомополимеров пропилена и этилена.

Научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
29 XII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Мартынов, В. И. Пилиповский, В. А. Григорьев, Пласт. массы, 1968, № 10, 58.
2. В. И. Пилиповский, И. К. Ярцев, Г. А. Виноградов, Пласт. массы, 1969, № 5, 13.
3. Б. Ки, Новейшие методы исследования полимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 133.
4. В. П. Лебедев, М. И. Шлыкова, И. А. Окладнов, Высокомолек. соед., Б9, 122, 1967.
5. R. Hosemann, S. N. Bagchi, Direct. Analysis of Matter by Diffraction, North Holland, Amsterdam, 1962.
6. R. Bonart, R. Hosemann, R. L. McCullough, Polymer, 4, 199, 1963.
7. H. G. Thielke, F. W. Billmeyer, J. Polymer Sci., A2, 2947, 1964.
8. K. Okuda, J. Polymer Sci., A2, 1749, 1964.
9. W. Ruland, Faserforsch. und Textiltechn., 15, 11, 1964.
10. K. Katajama, J. Phys. Soc. Japan, 16, 462, 1961.