

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1978

УДК 541.64 : 539(2+3)

## ВЛИЯНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА

*Белов Г. П., Викторова И. Л., Марихин В. А.,  
Масалимов Е. Т., Мусаелян И. Н., Мясникова Л. П.*

При использовании методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгеновской дифракции изучена надмолекулярная структура сополимеров этилена с пропиленом, содержащих различное число однотипных метильных ответвлений. Обнаружено, что различие в химической структуре молекул обусловливает возникновение неодинаковых надмолекулярных образований уже на стадии полимеризации. Кристаллизация исходных сополимеров в идентичных условиях также приводит к образованию надмолекулярных структур, отличающихся по типу и характеру упаковки структурных элементов. Изучение деформационно-прочностных свойств пленок сополимеров, полученных в условиях закалки при температуре  $-95^{\circ}$  и подвергнутых высокотемпературной ориентационной вытяжке, показало, что ход зависимостей разрывной прочности от кратности вытяжки неодинаков для ПЭ с различным числом боковых ответвлений. Для достижения максимальной прочности в ориентированном состоянии оптимальным оказывается небольшое количество (2–3/1000 С) метильных боковых групп.

В последнее время широко проводятся исследования по модификации полиолефинов, которая позволяет значительно расширить область их применения. Одним из способов модификации является сополимеризация этилена с пропиленом, позволяющая получать макромолекулы полиэтилена с различным регулируемым числом метильных ответвлений. Известно, что модификация оказывает существенное влияние на многие физико-химические свойства полиолефинов: плотность, степень кристалличности, механические и другие свойства. Однако для вышеупомянутых сополимеров с небольшим мольным содержанием пропилена влияние количества ответвлений на их структуру и свойства до сих пор остается невыясненным.

В данной работе при использовании электронной микроскопии, рентгеновской и световой дифракции, а также ряда механических испытаний проведено исследование сополимеров этилена и пропилена, содержащих  $\leq 0,5$  (ПЭ-I), 2 (ПЭ-II) и 13 (ПЭ-III)  $\text{CH}_3$ -групп на 1000 атомов углерода.

Порошки сополимеров с  $[\eta] = 1,4 \text{ дL/g}$  (декалин,  $135^{\circ}$ ) были получены на гомогенной катализитической системе  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  в среде галоидсодержащих растворителей [1]. Структурные исследования проводили как непосредственно на порошках сополимеров в том виде, в каком они получаются в процессе сополимеризации, так и на пленках (толщиной  $\sim 30 \text{ мкм}$ ), спрессованных из этих порошков при  $160^{\circ}$ . С целью получения свободной ни с чем не контактировавшей поверхности пленки затем вновь расплавляли в специальном приспособлении и перекристаллизовывали: при этом осуществляли либо быструю закалку расплава при температуре  $-95^{\circ}$  в тающем ацетоне, либо проводили длительную кристаллизацию в вакууме при  $123^{\circ}$ . Для изучения структуры порошков использовали растровый электронный микроскоп РЭМ-200. Препараты предварительно напыляли золотом для увеличения коэффициента эмиссии вторичных электронов с поверхности. Структуру пленок исследовали косвенным методом – при использовании техники платино-кварцевых реплик с по-

следующим изучением в просвечивающем микроскопе ЛЕМ-5У. Параметры элементарных ячеек как для порошков, так и для пленок рассчитывали по угловым положениям рентгеновских рефлексов [110] и [200], определяемых с точностью  $\pm 2'$  на установке ДРОН-1 с щелевой коллимацией, работающей на трубке БСВ-10 ( $\text{Cu}K\alpha$ -излучение) с никелевым фильтром. Кроме того, проводили исследования малоуглового рассеяния поляризованного света от пленок на оптическом микроскопе МБИ-6 с приставкой МИР.

Оrientированные образцы получали путем ориентационной вытяжки пленок при температуре  $104^\circ$  в условиях кратковременного воздействия высокой температуры. Растяжение осуществляли со скоростью 10  $\text{мм}/\text{мин}$ . Разрывную прочность образцов в изотропном состоянии, а также прочность образцов, ориентированных до разных степеней удлинения, определяли при температуре жидкого азота с тем, чтобы предотвратить возможность структурных изменений во время измерений.

**Изучение структуры модифицированного полиэтилена.** На рис. 1 представлены электронно-микроскопические растровые снимки порошков исследуемых полиэтиленов, имеющих различное число метильных ответвлений. Видно, что разная степень разветвленности сказывается на характере структурирования частиц, формирующихся в процессе полимеризации. ПЭ-І и ПЭ-ІІ (рис. 1, а, б соответственно) полимеризуются в виде отдельных частиц, по форме близких к сферическим, которые по внешнему виду практически не отличаются друг от друга. Разброс их по размерам довольно велик (от 1 до 15  $\mu\text{м}$ ). Однако для ПЭ-ІІ наблюдается некоторая тенденция к уменьшению диаметра единичных частиц по сравнению с ПЭ-Г, (см. вклейку к стр. 2689).

Продукты полимеризации ПЭ-ІІІ (рис. 1, в) существенно отличаются от ПЭ-І и ПЭ-ІІ. Четко прослеживается тенденция частиц к слипанию и формированию из них более крупных образований. Причем мелкие частицы, входящие в состав крупных, довольно однородны по размерам. Их величина составляет  $\sim 2 \mu\text{м}$ .

Таким образом, можно заключить, что уже на стадии сополимеризации структурообразование в полимере с различным числом ответвлений протекает неодинаково.

Надмолекулярная структура пленок, полученных из этих порошков в идентичных условиях прессования и кристаллизации, также существенно отличается друг от друга. Особенно четко это различие проявляется в пленках, подвергнутых закалке. На рис. 2, а-в представлены электронно-микроскопические снимки реплик со свежих поверхностей закаленных образцов, а в нижнем углу снимки светодифрактограмм от тех же пленок. На всех дифрактограммах видны отчетливые четырехлистники, что свидетельствует о наличии в пленках сферолитов. Электронно-микроскопические снимки также подтверждают сферолитный характер надмолекулярных образований. Однако размеры сферолитов и их тонкая структура в образцах с различным содержанием  $\text{CH}_3$ -групп неодинаковы. В более разветвленном ПЭ-ІІІ (рис. 2, в) сферолиты крупнее (диаметр их  $\sim 10 \mu\text{м}$ ), чем в менее разветвленных ПЭ-І и ПЭ-ІІ ( $\sim 6-7 \mu\text{м}$ ). Кроме того, упаковка элементов структуры в ПЭ-І, по-видимому, наименее плотная, о чем можно судить по присутствию центрального пучка в дифрактограмме [2]. В пленках ПЭ-ІІ и ПЭ-ІІІ плотность упаковки выше. В то же время в пленках ПЭ-І и ПЭ-ІІ сферолиты образованы из ламелей (рис. 2, а, б), тогда как в пленках ПЭ-ІІІ ламели вырождаются в фибриллы. Толщина ламелей в сферолитах ПЭ-І и ПЭ-ІІ практически одинакова и составляет  $\sim 150 \text{\AA}$ . Протяженность в двух других направлениях — единицы микрон. Диаметр фибрилл в фибриллярных сферолитах ПЭ-ІІІ равен  $400-500 \text{\AA}$ , длина их — порядка единиц микрон.

Длительная кристаллизация исследуемых полимеров вблизи температуры плавления приводит к образованию надмолекулярных структур, отличающихся от закаленных пленок. Однако и здесь наблюдается зависимость характера надмолекулярной организации от степени разветвленности макромолекул. Так, например, в ПЭ-І при кристаллизации в течение 6 час. при  $123^\circ$  образуются четко выраженные ламели (рис. 2, г),

*К статье Гибова К. М. и др.*

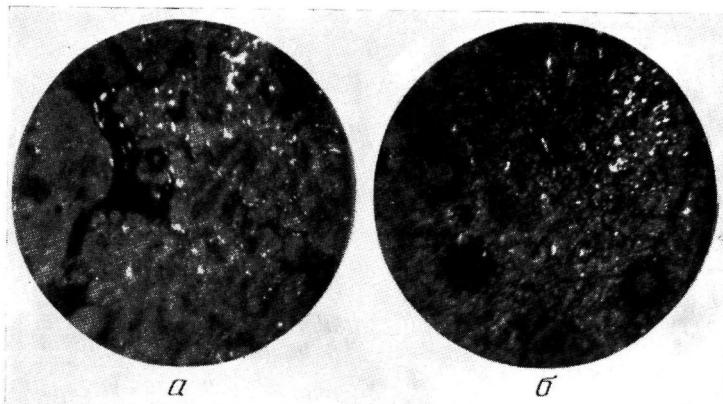


Рис. 5. Фотографии поверхности образца ПММА, полученные при пиролизе в потоках неона с температурами 700 (α) и 950° (β)

*К статье Белова Г. П. и др., к стр. 2694*

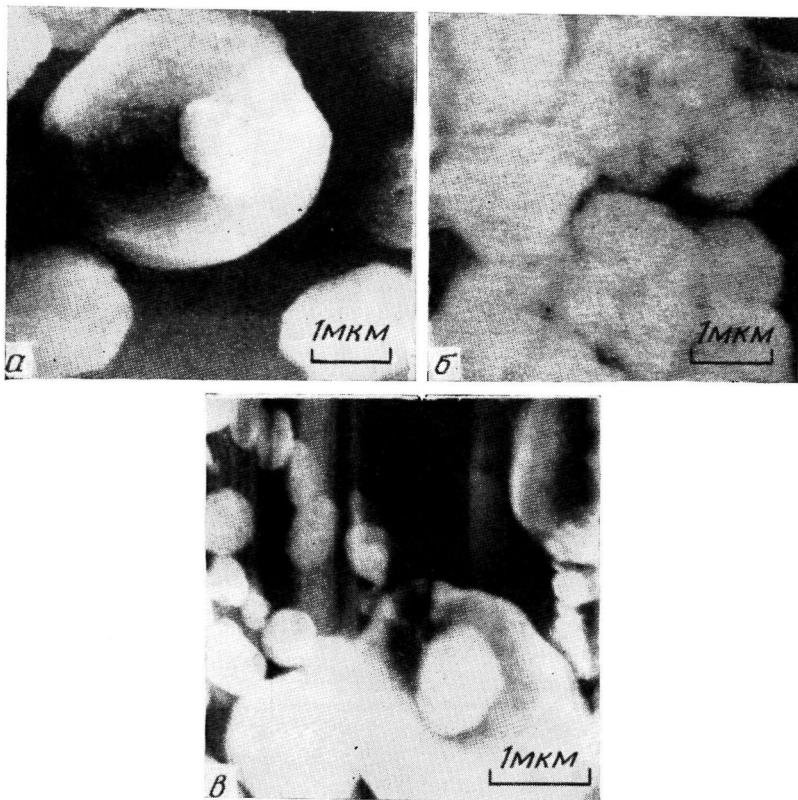


Рис. 1. Растворные микрографии продуктов сополимеризации этилена с пропиленом: α – ПЭ-І, β – ПЭ-ІІ, γ – ПЭ-ІІІ

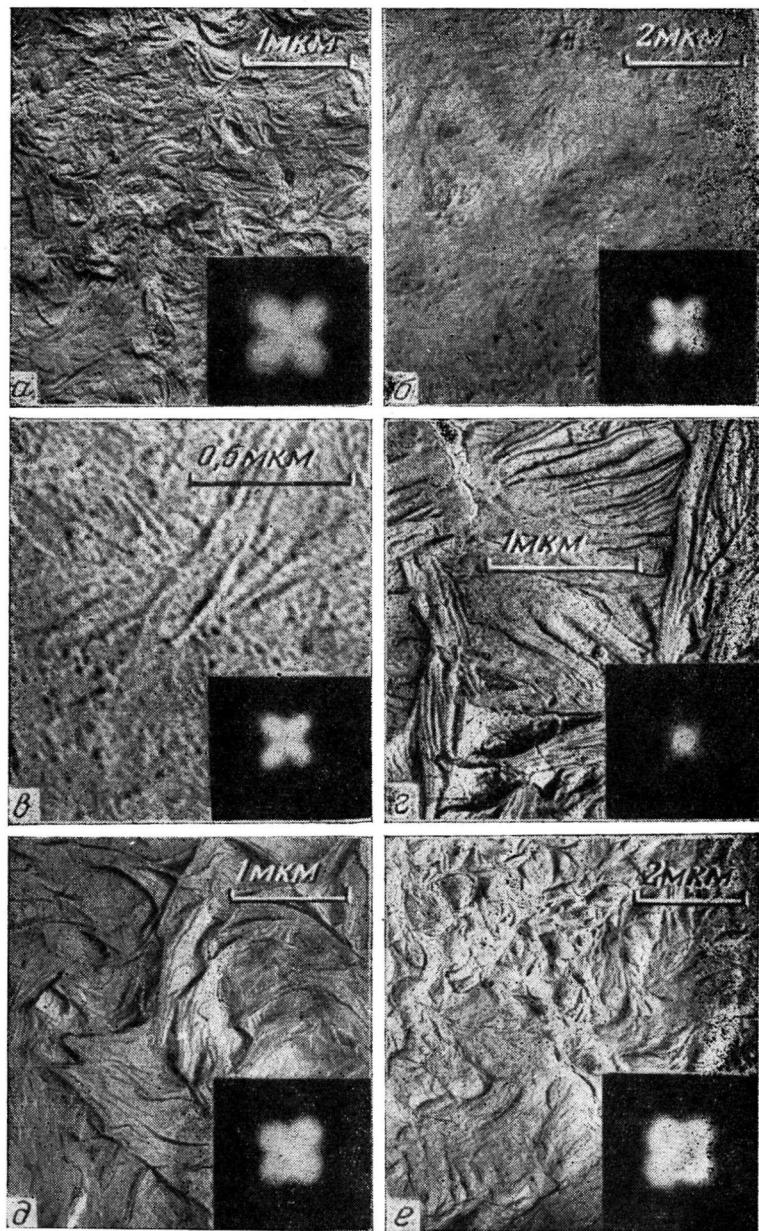


Рис. 2. Микрофотографии реплик с поверхности закаленных (а, б, в) и закристаллизованных при температуре 123° (г, д, е) пленок: а, г – ПЭ-I, б, д – ПЭ-II, в, е – ПЭ-III

взаимное расположение которых таково, что говорить об образовании ими сферолитных структур представляется затруднительным. Некоторый намек на существование сферически симметричной упаковки ламелей имеется в светодифрактограмме (рис. 2, г) – мало интенсивные рефлексы вблизи центрального пучка. По-видимому, можно судить лишь о возникновении менее совершенных сферолитов большого размера ( $>20 \text{ мкм}$ ). В ПЭ-II и ПЭ-III основным элементом надмолекулярных образований также являются ламели (рис. 2, д, е), но здесь они уже образуют более совершенные сферолитные структуры, о чем свидетельствует наличие четырехлистников в картинах малоуглового рассеяния поляризованного

света (рис. 2, *a*, *e*). Их диаметр составляет 7–10 мкм, толщина ламелей несколько больше, чем в закаленных пленках (200–259 Å), но примерно одинакова для всех образцов, закристаллизованных при 123°. Протяженность ламелей в радиальном направлении уменьшается с увеличением разветвленности. Кроме того, обращает на себя внимание наличие в пленках ПЭ-III (рис. 2, *e*) мелких сферических образований размером 0,5–1 мкм, природа которых остается пока неясной.

Таким образом, приведенные данные показывают, что степень разветвленности макромолекул существенно влияет на характер надмолекулярных структур как в порошках, так и в пленках, спрессованных из исследуемых полимеров. Представлялось интересным выяснить, меняются ли при этом характеристики кристаллической структуры.

Оказалось, что параметры *a* и *b* элементарной ячейки как для порошковых, так и для пленочных образцов практически не зависят от количества CH<sub>3</sub>-групп в макромолекуле (таблица). Имеется лишь некоторая тенденция к увеличению параметра *a*, но более слабая, чем наблюдалась в работе [3]. Эти наблюдения позволяют предполагать, что метильные ответвления в полиэтилене, даже когда их имеется довольно много (13 CH<sub>3</sub>/1000 С), не входят в кристаллит, а сосредотачиваются в межламельных аморфных прослойках. Очевидно, это возможно только в случае достаточно регулярного расположения боковых ответвлений вдоль основной цепи. Именно о таком расположении CH<sub>3</sub>-групп в сополимерах этилена с пропиленом, полученных на системе (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>–Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, был сделан вывод в работе [1] на основании анализа ИК-спектров сополимеров.

**Механические свойства пленок модифицированного полиэтилена.** Известно, что наличие разнотипных боковых ответвлений существенно скаживается на механических свойствах сополимеров [1, 4]. Рассмотрим, как же влияют однотипные метильные ответвления на механические характеристики исследуемых полимеров, такие, как прочность в ориентированном и неориентированном состоянии, а также способность к ориентационной вытяжке.

Ранее было показано, что закалка полимера приводит к получению материала с наиболее высокими механическими показателями [5]. Поэтому исследования механических характеристик пленок проводились на закаленных образцах.

Оказалось, что разрывная прочность закаленных пленок в исходном состоянии в пределах точности измерений одинакова для всех образцов (11–12 кГ/мм<sup>2</sup>). Однако, как было установлено, поведение сополимеров в процессе ориентационной вытяжки существенно зависит от степени разветвленности макромолекулы.

На рис. 3 представлены значения разрывной прочности  $\sigma$  исследуемых пленок в зависимости от степени вытяжки  $\lambda$ . Видно, что при небольших удлинениях ( $\lambda \leq 8$ ) закономерность возрастания  $\sigma$  от  $\lambda$  для всех образцов одна и та же. Характер зависимости  $\sigma(\lambda)$  при  $\lambda > 8$  тоже одинаков: скорость возрастания прочности постепенно уменьшается, а в области предразрывных удлинений прочность вообще начинает падать. Однако в ходе кривых  $\sigma(\lambda)$  для пленок с различным содержанием CH<sub>3</sub>-групп

Изменение параметров элементарной ячейки ПЭ в зависимости от степени его разветвленности при 123°

Число CH <sub>3</sub> -групп на 1000 атомов углерода	Параметры ячейки, Å	
	<i>a</i>	<i>b</i>
0	7,36	4,92
$\leq 0,5$	<u>7,44</u> 7,41–7,44	<u>4,96</u> 4,94–4,97
2	<u>7,45</u> 7,45–7,46	<u>4,97</u> 4,95–4,98
13	<u>7,50</u> 7,45–7,47	<u>4,95</u> 4,95–5,0

П р и м е ч а н и е. В числителе пленка, в знаменателе порошок.

наблюдаются заметные расхождения. Раньше всего прочность по мере дальнейшего растяжения начинает падать у пленок ПЭ-III (при  $\lambda=12$ ), в то время как в пленках ПЭ-I спад прочности заметен только при достижении двадцатикратных удлинений. Эти же образцы демонстрируют самую большую способность к пластической деформации ( $\lambda=24$ ). У пленок ПЭ-II потеря прочности наблюдается при  $\lambda=12-13$ , но к этому моменту разрывная прочность успевает вырасти уже до 240–250 кГ/см<sup>2</sup>, т. е. до величин, заметно больших, чем у других исследуемых образцов.

Этот факт, как нам кажется, заслуживает особого внимания. Оптимальными свойствами для получения высокопрочных ориентированных образцов оказывается сополимер со средним содержанием СН<sub>2</sub>-групп около двух. Как при меньшем количестве этих групп (<0,5), так и при большем (13) не удается получить ориентированные пленки с такими прочностями.

Чем можно объяснить различие в деформационно-прочностных характеристиках пленок модифицированного ПЭ с разной степенью разветвленности?

Как мы видим расхождение в ходе кривых  $\sigma(\lambda)$  для исследуемых образцов начиналось только при достижении восьмикратной вытяжки, т. е. к тому моменту, когда заканчивается характерная для ориентационного вытягивания трансформация исходной надмолекулярной структуры в микрофибриллярную [6]. Заметную пластическую деформацию микрофибриллярной структуры обычно связывают с проскальзыванием микрофибрил относительно друг друга [6, 7]. Существенную роль при этом играют число и распределение по длинам сегментов молекул, связывающих микрофибриллы между собой [8]. Поскольку наибольшие кратности вытяжки наблюдались в пленках ПЭ-I, можно думать, что микрофибриллы в ориентированных пленках этого полимера связаны меньшим числом молекул, чем в других образцах. Строение межфибриллярных промежутков влияет не только на величину предельно достигаемой вытяжки, но и на упрочнение полимера при ориентационном вытягивании. Как показано в работах [6, 9], скольжение микрофибрил относительно друг друга при наличии некоторого количества не очень коротких молекул сопровождается изменением строения внутрифибриллярных аморфных прослоек (в частности, увеличением  $\cos^2\theta_\alpha$  [9]), что приводит к увеличению прочности полимера. В то же время слишком большое количество межфибриллярных молекул (или их малая длина) обуславливает такое возрастание усилия, необходимого для дальнейшей вытяжки образца, что многие макромолекулы начинают разрываться и это приводит к падению прочности и появлению загиба на кривой  $\sigma(\lambda)$ .

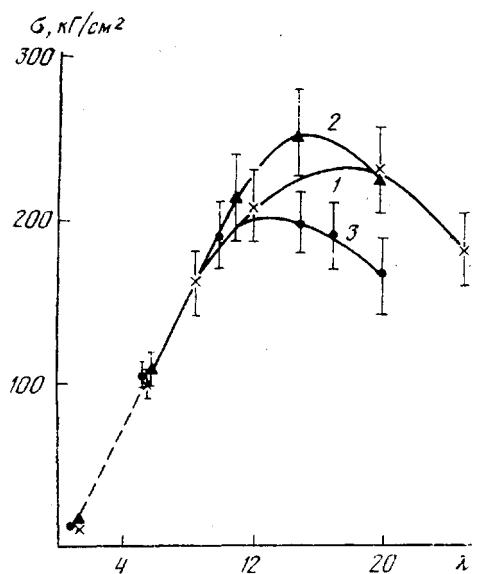


Рис. 3. Зависимость разрывной прочности от кратности вытяжки пленок: 1 – ПЭ-I, 2 – ПЭ-II, 3 – ПЭ-III

Все исследованные нами образцы ПЭ действительно наблюдался спад прочности. Однако у самого разветвленного ПЭ он начинался при кратностях вытяжки, меньших, чем у ПЭ-I и ПЭ-II. Это позволяет предполагать, что сегменты молекул, соединяющих микрофибриллы друг с другом, у этого ПЭ либо самые короткие, либо имеется большое количество межфибриллярных молекул. В образцах ПЭ-II межфибрилляр-

Во всех исследованных нами образцах ПЭ действительно наблюдался спад прочности. Однако у самого разветвленного ПЭ он начинался при кратностях вытяжки, меньших, чем у ПЭ-I и ПЭ-II. Это позволяет предполагать, что сегменты молекул, соединяющих микрофибриллы друг с другом, у этого ПЭ либо самые короткие, либо имеется большое количество межфибриллярных молекул. В образцах ПЭ-II межфибрилляр-

ные прослойки имеют строение, позволяющее эффективно упрочнить полимер вплоть до значения  $\lambda=15-16$ .

Таким образом, на основании анализа деформационно-прочностных свойств ориентированных пленок модифицированного полиэтилена можно предположить, что от количества ответвлений в молекуле ПЭ зависит степень связанности микрофибрилл, образующихся в процессе ориентационной вытяжки, а вследствие этого и механические свойства ориентированных сополимеров. Однако выяснение этого вопроса требует дальнейших исследований.

Отделение Института химической физики  
АН СССР  
Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию  
30 I 1978

#### Литература

1. G. P. Belov, V. N. Belova, L. N. Raspopov, Yu. V. Kissin, Kh. M. A. Brikenshtein, N. M. Chirkov, Polymer J., 3, 681, 1972.
2. Ф. Х. Джайл, Полимерные монокристаллы, «Химия», Дополнение 1, 1968, стр. 488.
3. Ц. В. Бани, В сб. Полиэтилен и другие полиолефины, «Мир», 1964, стр. 453.
4. G. Meinel, A. Peterlin, Europ. Polymer J., 7, 657, 1971.
5. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, М. Ш. Тухватуллина, Механика полимеров, 1972, 963.
6. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, Н. Л. Викторова, Высокомолек. соед., A18, 1302, 1976.
7. A. Peterlin, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 253, 809, 1975.
8. V. A. Marichin, L. P. Myasnikova, Abstracts 5-th Europhysics conference macromolecular physics «Orientation effects in solid polymers», Budapest, 1976, p. 63.
9. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, И. И. Новак, В. А. Сучков, М. Ш. Тухватуллина, Высокомолек. соед., A14, 2457, 1972.

---

#### THE EFFECT OF BRANCHING ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE

*Belov G. P., Viktorova N. L., Marikhin V. A., Masalimov K. T., Musaelyan I. N., Myasnikova L. P.*

#### Summary

The supermolecular structure of copolymers of ethylene with propylene containing different number of methyl branches has been studied using the methods of scanning and transmission electron microscopy as well as the X-Ray diffraction. It has been found that difference in the chemical structure of molecules causes the appearance of various supermolecular formations even in polymerization stage. Crystallization of initial copolymers under the same conditions also leads to the formation of supermolecular structures that differ in the type and character of packing of structural elements. Study of the deformation-strength properties of copolymeric films obtained under tempering at temperature – 95° and subjected to high-temperature oriented extension has been shown that variation of the relationship between a break strength and extension ratio is unequal for PE with different number of side branches. It is shown that to achieve the maximum strength in oriented state the optimum is a small number of methyl side groups (2–3/1000 C). The effect is discussed of the supermolecular structure on the modified polyethylene mechanical properties.

---