

УДК 541.64:547.313:539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ ПОЛИЭТИЛЕНОВ
И СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ МЕТОДОМ
РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ**

*Антипов Е. М., Овчинников Ю. К., Ребров А. В.,
Белов Г. П., Маркова Г. С., Бакеев Н. Ф.*

В работе представлены основные результаты исследования методом рентгеновской дифракции аморфных полимерных систем: расплавов ПЭ низкой и высокой плотности, а также расплавов статистических сополимеров этилена с пропиленом, свидетельствующие о наличии различных форм упорядоченности в подобных объектах.

Сравнительное изучение расплавов линейного полиэтилена (ПЭ) и его низкомолекулярных аналогов *n*-алканов [1] показало, что структура подобных жидких объектов характеризуется хорошо выраженной ориентационной упорядоченностью.

Однако уже в работе [1] было замечено, что в пределах аморфного состояния полимеров обнаруживаются различия, которые нельзя объяснить влиянием только, скажем, такого фактора, как молекулярная масса. Вероятнее всего, эти эффекты связаны с несовершенством строения самой макромолекулярной цепи.

Основываясь на этих результатах, представляется целесообразным попытаться систематически проследить влияние различных нарушений, вводимых в линейную олефиновую цепь, на структуру подобных объектов. В связи с этим и возникла необходимость в постановке данной работы, целью которой было выяснить, существует ли связь между типом и количеством вводимых в структуру системы возмущений, с одной стороны, и характером изменений, обнаруживаемых на дифракционной картине, — с другой.

Эксперимент проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 ($\text{Cu } K_{\alpha}$); монохроматизацию осуществляли с помощью изогнутого монокристалла кварца; при меняли съемку на просвет, схема которой дана в работе [2].

Для проведения температурных исследований использовали специальную термоприставку, конструкция которой описана в работе [3].

Для обработки получаемой информации применяли методы математической статистики.

Суммарная ошибка опыта при определении параметра $2\theta_{\max}$, углового положения максимума (аморфного гало) на дифракционной кривой, в данном исследовании не превышала $\pm 0,05^\circ$ [1].

В качестве объектов исследования использовали следующие материалы: ПЭ высокой плотности с малой степенью разветвленности ($\leq 0,5 \text{ CH}_3$ -групп на 1000 атомов углерода), с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \approx 2-3$); остаточное количество катализатора (Ti) не превышало 0,08%; диапазон молекулярных масс охватывал интервал от 4500 до $2 \cdot 10^6$ включительно; ПЭ высокой плотности марки «Хостален»; $M_w/M_n \sim 15$; $M_w \sim 100\,000$; ПЭ низкой плотности, $M_w \sim 30\,000, 50\,000, 100\,000$; статистические сополимеры этилена с пропиленом (СЭП).

Подробное описание техники эксперимента и методики расчетов представлено в работе [4].

Изучение зависимости параметра ближнего порядка $2\theta_{\max}$ от температуры для полиэтиленов различной молекулярной массы показало отсут-

ствие влияния длины цепи полимера на положение дифракционного максимума.

Нами исследовались десять образцов линейного ПЭ высокой плотности с одинаковой предысторией и молекулярными массами M_w : 4500; 11 000; 31 000; 60 000, 100 000; 120 000; 300 000; 430 000; 800 000; 1 000 000, а также образец промышленного линейного ПЭ высокой плотности марки «Хостален». Оказалось, что экспериментальные точки для расплавов ПЭ различной молекулярной массы и различного молекулярно-массового распределения ложатся, в пределах точности эксперимента, на одну и ту же прямую (рис. 1, прямая 1).

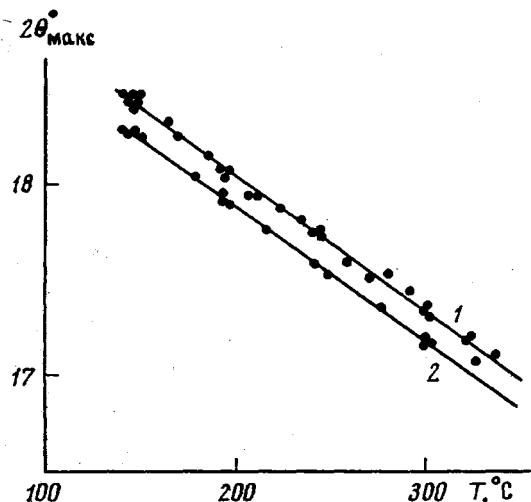


Рис. 1

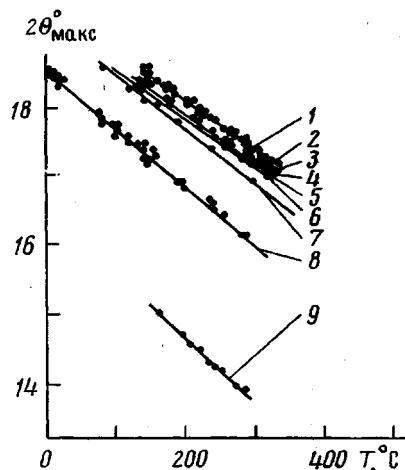


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма зависимостей углового положения максимума $2\theta_{\text{макс}}$ на кривой рассеяния от температуры для ПЭ высокой плотности ($M_w \approx 4500 - 2 \times 10^6$) (1) и ПЭ низкой плотности (2)

Рис. 2. Диаграмма зависимостей $2\theta_{\text{макс}} = f(T)$ для ПЭ (1), ПП (9) и статистических сополимеров этилена с пропиленом, содержащих 1,2 (2); 3 (3); 5 (4); 7 (5); 10 (6); 20 (7); 35–45, 60 (8) и $\geq 99\%$ ПП (9)

В отличие от расплавов линейного ПЭ график зависимости $2\theta_{\text{макс}} = f(T)$ для разветвленного полимера (рис. 1, прямая 2) проходит несколько ниже соответствующей прямой для ПЭ высокой плотности, что связано с разной плотностью молекулярной упаковки в этих материалах.

Поскольку, как оказалось, параметр $2\theta_{\text{макс}}$ чувствителен к таким нарушениям регулярности цепи, как разветвления, представлялось целесообразным провести систематическое изучение влияния вводимых в систему искажений. Подобное исследование было проведено на примере СЭП.

На рис. 2 представлена диаграмма зависимостей $2\theta_{\text{макс}} = f(T)$ для расплавов различных образцов СЭП. При увеличении концентрации пропиленовых звеньев в диапазоне составов 0–20% пропиленена наблюдается систематическое изменение положения экспериментального максимума $2\theta_{\text{макс}}$ в сторону меньших углов. В области средних концентраций (35–60% пропиленена) параметр $2\theta_{\text{макс}}$ практически не меняется. Наиболее наглядно эта закономерность иллюстрируется рис. 3, на котором приведены изотермические сечения (140, 194 и 300°) диаграммы 2 в координатах $2\theta_{\text{макс}} = f(\text{мол. \% пропиленена})$.

Изменение параметров элементарной ячейки кристаллического ПЭ в зависимости от концентрации метильных групп в цепи изучалось в работах [5, 6]. Было обнаружено, что, по крайней мере, до состава с 16 мол. % пропиленена в цепи сохраняется ромбический тип решетки, при-

сущий кристаллическому ПЭ. Однако размеры элементарной ячейки при этом меняются. Так, в частности, для СЭП (12% пропилена) зафиксировано увеличение параметра a на 7%, параметра b — на 0,5%, параметр c практически остается неизменным [6]. В работе [5] приведена зависимость межплоскостного расстояния, отвечающего рефлексу (110), от концентрации метильных групп. В частности, для СЭП (10% пропилена) увеличение параметра d_{110} составляет величину 1,2%.

Учитывая эти факты, трудно не заметить определенного сходства структурных изменений в расплавленном и кристаллическом сополимерах в зависимости от состава. Так, для расплава сополимера в области концентраций 0–20% наблюдается увеличение межмолекулярного расстояния, аналогично тому, как это было обнаружено для ромбической решетки кристаллических СЭП тех же составов. Контрольная оценка увеличения межмолекулярного расстояния для расплава СЭП (10% пропилена) (рис. 3) показала, что эта величина составляет 1,2%.

Следует подчеркнуть, что статистические сополимеры в начальном диапазоне составов — кристаллизующиеся полимеры, степень кристалличности которых монотонно снижается от величины, характерной для чистого ПЭ, до полного исчезновения кристаллической фазы, начиная с состава порядка 30 мол.% пропилена. Обусловлено это тем, что увеличение концентрации пропиленовых мономерных звеньев приводит к потере способности кристаллизоваться все большее число участков цепей, а значит, и к снижению степени кристалличности.

Разумно предположить, что и в случае расплавов СЭП мы имеем дело с аналогичным механизмом, т. е. со снижением своего рода «степени упорядоченности» расплава при введении метильных групп в макромолекулу вплоть до полного разрушения структуры, присущей расплаву чистого ПЭ, начиная с состава 20–30 мол.% пропилена. В работах [7, 8] показано, что в области средних концентраций (30–75% пропилена) статистический сополимер перестает кристаллизоваться не только при комнатных, но и при низких температурах и, более того, даже при 10-кратных растяжениях. При охлаждении аморфный полимер лишь претерпевает стеклообразный переход в интервале температур -45 — -60° .

На диаграмме зависимостей $2\theta_{\max}$ — состав расплавам сополимеров в области средних концентраций (рис. 3) отвечает горизонтальное плато, свидетельствующее о независимости параметра ближнего порядка $2\theta_{\max}$ от концентрации метильных групп. Плотность образцов в диапазоне составов 35–60% пропилена определялась методом градиентных труб при 25° с точностью $\pm 0,001 \text{ г}/\text{см}^3$ и оказалась равной $0,856 \text{ г}/\text{см}^3$ для всех исследованных объектов.

Анализируя характер обнаруженной закономерности, можно сделать вывод, что исследуемая система в зависимости от содержания пропилена (до 30%, или выше) по-разному реагирует на введение «воздушений» в виде боковых метильных групп. Это, в свою очередь, наводит на мысль

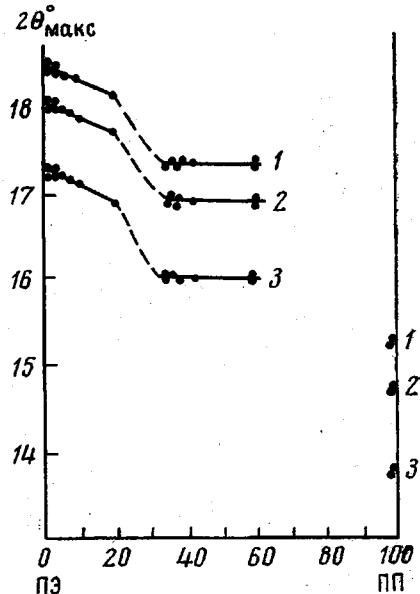


Рис. 3. Диаграмма состав — свойство ($2\theta_{\max}$) при температурах 140 (1), 194 (2) и 300° (3) (изотермическое сечение рис. 2)

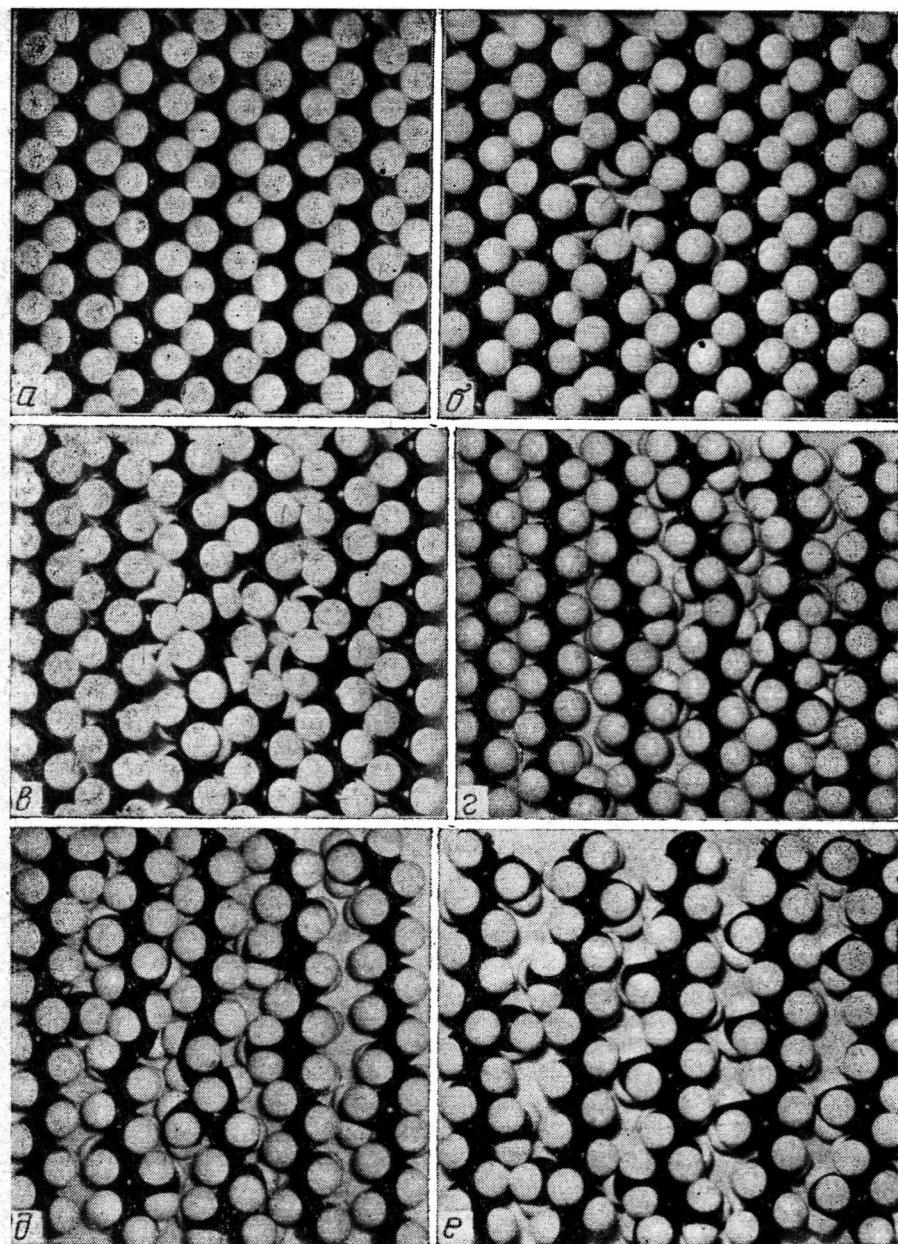


Рис. 4. Модели Стюарта. Введение боковых метильных групп в систему линейно уложенных сегментов цепей расплавов статистических сополимеров, содержащих 0 (а), 3,7 (б), 7,4 (в); 18,4 (г); 24,4 (д) и 42,5% (е) пропиленовых звеньев

о некотором изменении структуры. Можно, например, предположить, что при концентрации 30% пропилена нарушение регулярности цепи полимера оказывается настолько значительным, что макромолекула принимает конформацию гауссова клубка.

К сожалению, в данном исследовании мы не имели сополимеров в полипропиленовой области. Нами были сняты лишь два образца: чистый изотактический полипропилен и СЭП (99% пропилена) (рис. 2). Как видно из рисунка, экспериментальные точки для обоих полимеров ложатся на одну прямую.

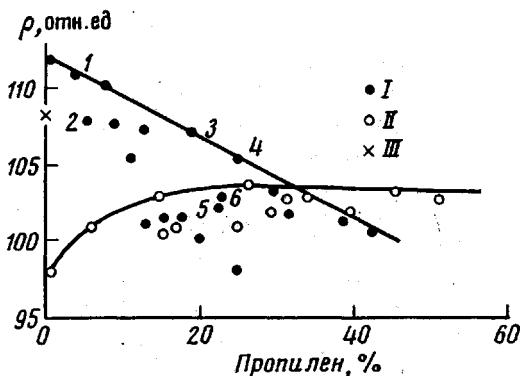


Рис. 5. Зависимость плотности статистического сополимера от состава (расчетные данные по моделям Сьюарта) для конформации *транс*-зигзага (I); конформации гауссова клубка (II) и меандровой модели Печхольда [9] (III)

Таким образом, исходя из полученных нами экспериментальных данных, можно заключить, что введение боковых метильных групп в цепь ПЭ приводит к закономерному смещению положения дифракционного максимума в сторону меньших углов. Тот факт, что характер структуры таких объектов, как СЭП, находится в прямой связи с их составом, а корреляция обнаруженных закономерностей с подобными явлениями, известными для кристаллических сополимеров, указывает на значительное сходство структурных изменений, происходящих в расплавленных и кристаллических полимерах.

Для понимания полученных экспериментальных данных обратимся к атомным моделям Сьюарта. Целесообразность подобного рассмотрения заключается не только в иллюстративности, но и в возможности получить некоторые общие структурные закономерности, присущие реальной системе, что обусловливает широкое распространение данного подхода в структурном анализе [9–11].

Нами был изготовлен монослойный ящик, средней вместимостью 110 CH_2 -групп, который заполнялся атомами по той или иной схеме упаковки.

За исходное состояние приняли систему с параллельной укладкой сегментов цепей, находящихся в конформации «чистого» *транс*-зигзага (рис. 4, а), в которую при сохранении линейности цепей вводили все в большем количестве метильные группы (рис. 4, б–е).

Конечным результатом эксперимента является график, на котором представлена зависимость количества углеродных атомов, умещающихся в данном объеме, в функции от состава сополимера и характера упаковки (рис. 5). Следует отметить, что в общем случае при произвольном построении модели статистического сополимера на практике далеко не всегда удается получать системы с максимально заполненным объемом. Однако, в соответствии с принципом наибольшей упаковки, изо всей совокупности полученных точек нами выбраны лишь максимальные величины, по которым и проведена прямая I на рис. 5. Рассматриваемая плоская (двумерная) модель упаковки, конечно, отличается от реальной объемной структуры расплава ПЭ и *n*-алканов, но в общем случае это может привести лишь к систематической ошибке, которая, по нашему мнению, не нарушает логики основных закономерностей, простирающихся из данного рассмотрения.

Анализируя приведенные данные, можно сделать вывод: введение «нарушений» типа CH_3 -групп в линейно уложенные сегменты цепей приводит к монотонному снижению плотности упаковки, по крайней мере,

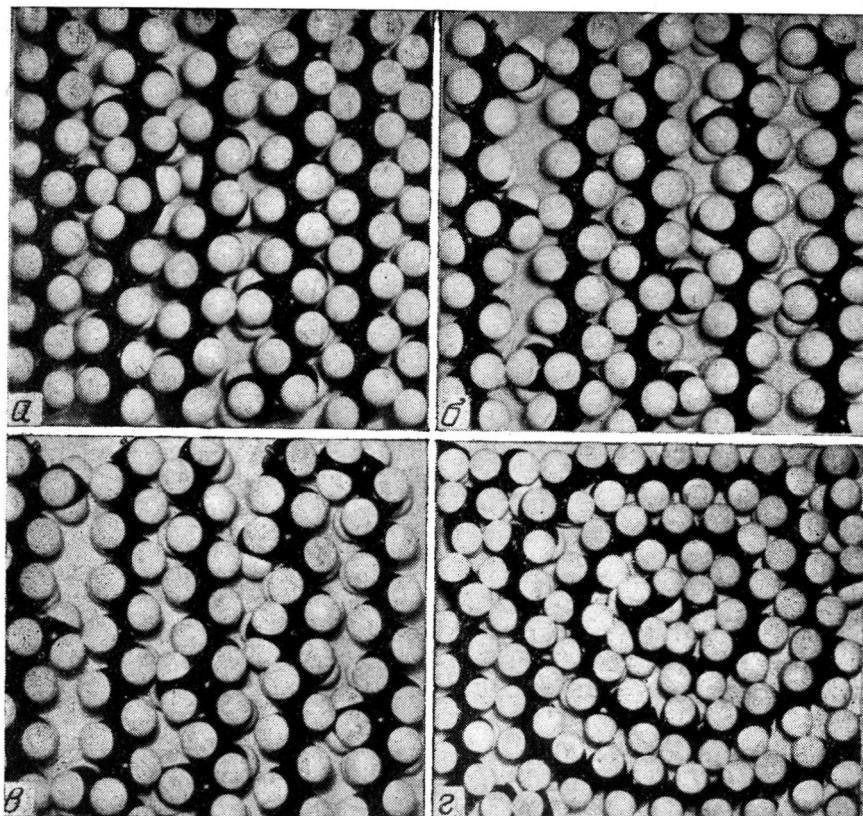


Рис. 6. Модели Стюарта. Различные системы

в области составов вплоть до 43% пропилена, за счет образования все большего количества межмолекулярных пустот, которые не удается заполнить никакой «удачной» ассоциацией дефектов.

Целесообразно обратить внимание на некоторые моменты, которые следуют из проведенного модельного эксперимента: для повышения плотности упаковки дефектам выгодно ассоциироваться, в этом случае свободный объем, приходящийся на каждый дефект, существенно снижается. На рис. 4, б представлен случай «удачной» комбинации двух концевых метильных групп с парой боковых CH_3 -групп. Если подобные дефекты расположить иначе, например, как показано на рис. 6, а, плотность упаковки становится существенно ниже (точки 1 и 2, рис. 5). Для достижения наилучшей упаковки линейным участкам макромолекул выгоднее принимать искаженную форму, огибая встречающиеся единичные дефекты, нежели просто раздвигаться, сохраняя линейную транс-конформацию. Это положение хорошо иллюстрируется рисунками 4, г, д (рис. 5, точки 3 и 4), с одной стороны, и рис. 6, б, в (рис. 5, точки 5 и 6) — с другой. Надо отметить, что длина фрагмента молекулы, который огибает дефект, должна быть минимальной, но такой, чтобы обеспечить хороший контакт линейных неискаженных частей молекул.

На втором этапе нашего рассмотрения за исходное состояние расплава ПЭ была принята модель статистического клубка (рис. 7, а), в которой систематически увеличивалась концентрация метильных групп (рис. 7, б—е). Учитывая принцип наилучшей упаковки, по максимальным значениям плотности на рис. 5 проведена кривая II. Как видно из рисунка, плотность каучукоподобных систем в начальной области составов существенно ниже, чем в случае упорядоченной укладки сег-

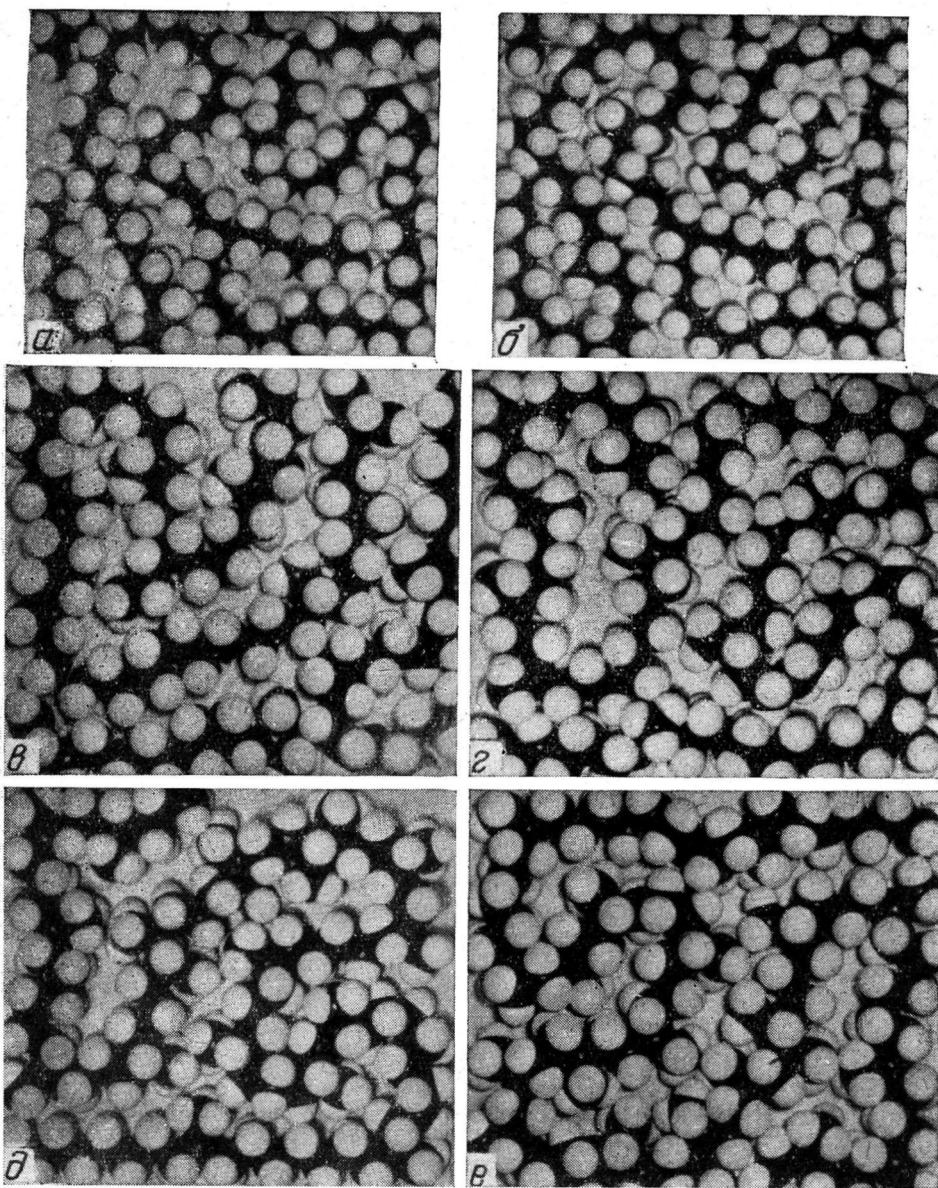


Рис. 7. Модели Стюарта. Введение боковых метильных групп в систему каучукоподобных молекул расплавов статистических сополимеров, содержащих 0 (а), 5,8 (б); 26,0 (в); 30,8 (г); 45,2 (д) и 51,2 (е) пропиленовых звеньев

ментов макромолекул. Характер зависимости также принципиально иной: по мере введения CH_3 -групп в свернутую цепь ПЭ плотность расплава увеличивается и, начиная с состава, содержащего 30% пропилена, перестает зависеть от числа метильных групп. По-видимому, в случае реальной трехмерной модели указанное увеличение плотности системы в начальной области составов было бы менее ярко выражено, так как роль дефектов внедрения выполняли бы цепи, проходящие перпендикулярно плоскости рисунка.

Интересно отметить, что модель, построенная по типу меандровой системы Пичхольда [9] (рис. 6, г), обладает плотностью, более близкой по величине к плотности расплава ПЭ с линейными цепями, нежели к соответствующему значению для каучукообразных молекул (рис. 5),

что лишний раз указывает на правомочность наших модельных построений.

Из анализа приведенных на рис. 5 зависимостей и сравнения характера кривых с экспериментальными данными (рис. 3) можно заключить, что в начальной области составов система лучше описывается первой зависимостью, а при средних концентрациях (30–60% пропилена) — второй. Следовательно, в области до 30% пропилена состояние клубка для малодефектной молекулы — невыгодно. Плотность упаковки в этом случае оказывается даже более низкой, чем в сильнодефектной молекуле (30–60%), свернутой в клубок.

С другой стороны, линейное состояние сегментов цепей в области составов 30–60% невозможно, так как в этом случае мы проигрываем в плотности по сравнению с упаковкой клубкообразных молекул. Кроме того, заполнение пустот в линейной модели метильными группами по мере нарастания концентрации пропилена должно приводить к увеличению плотности системы, тогда как измерения показывают независимость плотности сополимера от концентрации в этой области составов. Если же макромолекулы имеют конформацию статистического клубка, плотность сополимера не должна зависеть от состава; статистика межмолекулярных расстояний, а следовательно, и положение максимума аморфного гало также не должны существенно меняться при изменении концентрации звеньев пропилена, что и наблюдается в действительности.

О хорошей корреляции экспериментальных данных с закономерностями, полученными из модельных рассмотрений, свидетельствует также следующее обстоятельство: расчет показывает, что относительная разность плотности упаковки для моделей расплава ПЭ и сополимеров средней области составов составляет величину порядка 7–8% (рис. 5). Такое же значение получается из расчета экспериментальных кривых и непосредственных плотностных измерений.

Таким образом, на основе полученных нами экспериментальных данных, а также анализа моделей Стюарта можно сформулировать вывод о том, что введение боковых метильных групп в цепь ПЭ приводит к «разрыхлению» областей с параллельно уложенными сегментами макромолекул, снижению плотности расплава сополимера. Есть основания предположить, что дальнейшее введение CH_3 -групп приводит к радикальному изменению характера упаковки, при котором наблюдается конформационный переход от состояния *транс*-зигзага к модели статистического клубка. Это, в свою очередь, подтверждает известное положение, что расплав ПЭ не является «бесструктурным образованием», а, напротив, представляет собой аморфную высокомолекулярную систему, способную (в зависимости от степени дефектности) обладать разнообразной надмолекулярной организацией.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11 X 1977

Литература

1. Ю. К. Овчинников, Е. М. Антипов, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, *Makromolek. Chem.*, **177**, 1567, 1976.
2. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. С. Щирец, А. Н. Озерин, *Высокомолек. соед.*, **A16**, 1618, 1974.
3. Е. М. Антипов, Н. Н. Кузьмин, Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, *Приборы и техника эксперимента*, 1975, № 2, 214.
4. Е. М. Антипов, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Карпова, 1976.
5. P. R. Eichorn, *J. Polymer Sci.*, **31**, 197, 1958.
6. P. R. Swan, *J. Polymer Sci.*, **56**, 409, 1962.
7. I. W. Bassi, R. Scordamaglia, *Makromolek. Chem.*, **176**, 1503, 1975.
8. G. Gianotti, G. Dall'Astra, A. Valvassori, V. Zamboni, *Makromolek. Chem.*, **149**, 117, 1971.
9. W. Pechhold, S. Blasenbray, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **241**, 955, 1970.
10. R. Hosemann, *J. Polymer Sci.*, **C 50**, 265, 1975.
11. Б. К. Вайнштейн, *Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах*, Изд-во АН СССР, 1963.

**STUDY OF THE STRUCTURE OF MELTS OF POLYETHYLENE
AND ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMERS BY X-RAY
DIFRACTION METHOD**

*Antipov E. M., Ovtchinnikov Yu. K., Rebrov A. V.,
Belov G. P., Markova G. S., Bakeev N. F.*

Summary

The results of X-ray difraction study of amorphous polymer systems: polyethylene melts of low and high density, as well as the melts of statistical copolymers of ethylene with propylene are presented testifying on the presence of different forms of ordering in such objects.