

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФАЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА

*Попов В. Н., Мартынов М. А.*

Реальные образцы блок-сополимеров пропилена и этилена, получаемые последовательным синтезом ПП, а затем ПЭ на поверхности гетерогенных катализаторов Циглера – Натта, представляют собой микрогомогенные композиции ПП, ПЭ и истинного блок-сополимера (БС). В промышленных образцах содержание ПЭ не превышает 30 вес. %, а БС – 10 вес. % [1–3]. Отличием БС от композиций ПП – ПЭ, приготовленных перемешиванием в расплаве, является присутствие двухблочных молекул типа ПП – БС – ПЭ. Особенности молекулярной структуры реальных БС, очевидно, определяют специфику их надмолекулярной организации, формирующейся в результате взаимодействия фаз ПП и ПЭ; это взаимодействие явилось предметом изучения настоящей работы.

Синтез образцов проводили по методу [3]. На первой стадии синтезировали ПП, удаляли остатки мономера, а затем синтезировали ПЭ. Получали композиции ПП – БС – ПЭ. В ряде опытов перед синтезом ПЭ осуществляли обрыв цепей ПП введением в реакцию водорода и получали композицию ПП – ПЭ. Молекулярную массу ПП в интервале  $\bar{M}_n = (50–300) \cdot 10^3$  регулировали введением водорода. Степень полимеризации ПЭ составляла 3000–5000. Содержание двухблочных молекул и молекулярную массу фракций ПП и ПЭ определяли методом фракционирования высаждением из раствора полимера [3]. Очищенный порошок полимера прессовали в пленки при давлении 15 МПа и температуре 483 К с охлаждением в пресс-форме до комнатной температуры в течение 20 с.

Содержание ПЭ определяли методом ИК-спектроскопии по интенсивности полосы  $720 \text{ см}^{-1}$  [4]. Степень кристалличности определяли методами ИК-спектроскопии (по отношению оптических плотностей полос 1000 и  $970 \text{ см}^{-1}$ ), ДТА (по теплоте плавления кристаллитов при скорости нагревания 1,5 град/мин) и рентгенографии по методике [5]. Сферолиты изучали в оптическом микроскопе и методом рассеяния поляризованного света под малыми углами от пленок толщиной 40 мкм.

Средний размер сферолитов в исследованных композициях уменьшался при

*Таблица 1*  
**Зависимость размеров сферолитов от содержания ПЭ**

Содержание ПЭ, вес. %	Радиус сферолитов, мкм	
	ПП – БС – ПЭ	ПП – ПЭ
18	3	9
30	1	6
60	0,5	—
100	5	5

возрастании доли ПЭ, достигая минимума в области инверсии фаз (табл. 1). Присутствие двухблочных молекул уменьшало размеры сферолитов.

Минимальный размер сферических «субчастиц» ПЭ можно рассчитать по кинетическим параметрам полимеризации, зная массу ПЭ, синтезированного на единице массы катализатора  $c$ ,

$$r_{\text{ПЭ}} = r_k \sqrt{\frac{\rho_k}{\rho_{\text{ПЭ}}}} c, \quad (1)$$

где  $r_k \approx 2000 \text{ нм}$  [6] – радиусы субчастиц ПЭ и катализатора соответственно;  $\rho_{\text{ПЭ}} = 0,95 \text{ г}/\text{см}^3$ ; плотность субчастиц  $\text{TiCl}_3$   $\rho_k = 2,65 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Расчеты показывают, что при содержании ПЭ 4, 18 и 30% минимальные диаметры субчастиц составляют соответственно 0,08, 0,12, 0,15 мкм.

Таким образом, наблюдаемые сферолиты в композициях ПП – БС – ПЭ образованы преимущественно фазой ПП, при этом области ПЭ играют роль локальных включений в сферолитах ПП.

Исследование кристалличности композиций тремя независимыми методами показало, что при изменении содержания ПЭ от 0 до 50% степень кристалличности фазы ПП практически не изменяется: по данным ДТА, величина  $\Delta H = 20,5 \pm 0,5$  кал/г, отношение оптических плотностей соответствующих полос ИК-спектра поглощения  $0,81 \pm 0,03$ , рентгеновская степень кристалличности  $40 \pm 2\%$ . Это позволяет заключить, что плотность фазы ПП остается постоянной в исследуемом интервале составов. В композиции ПП – БС – ПЭ, однако, взаимодействие между блоками ПП и ПЭ, как показано в работе [2], существенно увеличивает средние размеры дефектов кристаллических решеток по сравнению с композицией ПП – ПЭ.

Фаза ПЭ в композиции ПП – БС – ПЭ (в отличие от фазы ПП) имеет значительно меньшую степень кристалличности, чем в «чистом» ПЭ или в композиции ПП – ПЭ; при этом степень кристалличности уменьшается с уменьшением доли ПЭ (табл. 2). Используя значения степени кристалличности  $\alpha$  и плотности композиций  $\rho_{\text{БС}}$ , можно рассчитать плотности фазы ПЭ  $\rho_{\text{ПЭ}}$  и ее аморфной составляющей  $\rho_{\text{ПЭ}}^a$  по формулам [7]

$$\rho_{\text{ПЭ}} = \frac{\rho_{\text{БС}} - (1-n)\rho_{\text{ПП}}}{n} \quad (2)$$

$$\rho_{\text{ПЭ}}^a = \frac{\rho_{\text{ПЭ}}\rho_k(1-\alpha)}{\rho_k - \rho_{\text{ПЭ}}\alpha}, \quad (3)$$

где  $n$  – доля фазы ПЭ в композиции,  $\rho_k \approx 1$  г/см<sup>3</sup> – плотность кристаллитов ПЭ,  $\rho_{\text{ПП}} = 0,905$  г/см<sup>3</sup> – плотность фазы ПП. Результаты вычислений приведены в табл. 2 ( $d$  – диаметр частиц ПЭ).

Уменьшение содержания и размера частиц ПЭ в композиции сопровождается уменьшением степени кристалличности и увеличением плотности фазы ПЭ. Такое явление можно объяснить существованием областей ПЭ с плотностью, превышающей плотность аморфных зон ПЭ при комнатной температуре (0,854 г/см<sup>3</sup>). Экстраполируя  $\rho_{\text{ПЭ}}^a$  к нулевому содержанию ПЭ, можно оценить значение плотности этих областей  $\sim 0,930$  г/см<sup>3</sup>. Естественно предположить, не уточняя пока природу этих областей, что они располагаются на границе раздела фаз ПП и ПЭ, вследствие чего с уменьшением размера включений ПЭ средняя плотность последних увеличивается.

Таблица 2  
Параметры структуры композиции ПП – БС – ПЭ

Образец, №	Содержание ПЭ, вес. %	$\alpha$ , %	$d$ , мкм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>		
				$\rho_{\text{БС}}$	$\rho_{\text{ПЭ}}$	$\rho_{\text{ПЭ}}^a$
1	4	12	0,08	0,906	0,942	0,928
2	11	21	0,10	0,908	0,936	0,918
3	18	29	0,42	0,910	0,933	0,907
4	30	36	0,15	0,912	0,929	0,900

Толщина граничной плотной зоны соизмерима с радиусом частицы ПЭ (табл. 2, образец 1). В отсутствие двухблочных молекул, т. е. для композиции ПП – ПЭ, этот эффект мало заметен.

Снижение молекулярной массы блоков ПП оказывает влияние на величину степени кристалличности ПЭ при одинаковых условиях кристаллизации. Так, при снижении  $M_n$  блоков ПП от  $3 \cdot 10^5$  до  $5 \cdot 10^4$  степень кристалличности фазы ПЭ увеличивается от 7 до 18%. Следовательно,

характер взаимодействия фаз ПП и ПЭ зависит также от длины блока в двухблочной молекуле.

Экспериментальные данные работы позволяют представить следующий механизм формирования надмолекулярной структуры композиций ПП – БС – ПЭ.

В процессе синтеза в матрице ПП распределяются случайным образом включения ПЭ с минимальными поперечными размерами 0,08–0,15 мкм. Количество включений соответствует количеству субчастиц катализатора. При плавлении полимеризата ПП – БС – ПЭ и при последующей его кристаллизации первым кристаллизуется ПП. При образовании сферолитов ПП фаза ПЭ «оттесняется» в менее упорядоченные области – в центр сферолита, на границы ламелей, на периферию сферолита.

Повышение плотности пограничных «аморфных» зон ПЭ можно объяснить специфическим взаимодействием полимер – растворитель, где в качестве «плохого» растворителя выступает фаза ПП [8]. В соответствии с работой [8] эффективный параметр гибкости полимерной цепи для этого случая равен

$$f = \frac{(z-2) \exp\left(-\frac{E}{kT} - \frac{\Delta\chi}{kT} V_1\right)}{1 + (z-2) \exp\left(-\frac{E}{kT} - \frac{\Delta\chi}{kT} V_1\right)}, \quad (4)$$

где  $z$  – координационное число в модели псевдорешетки Флори,  $E$  – разность свободных энергий гибкой и жесткой конформаций,  $V_1$  – объемная доля растворителя,  $\Delta\chi$  – разность энергий, характеризующая предпочтительность взаимодействия растворителя с одной из конформаций молекул. В системах ПП – БС – ПЭ и ПП – ПЭ значение  $\Delta\chi$  должно быть достаточно велико, что приводит к уменьшению параметра  $f$  и как следствие к возникновению мезофазы из распрямленных молекул ПЭ на границе раздела фаз ПП и ПЭ. Плотность мезофазы выше плотности «чистого» аморфного ПЭ.

Существование анизотропной мезофазы на границе раздела фаз ПЭ и ПП может объяснить эффект трехкратного увеличения мутности исследованных композиций в температурном интервале выше  $T_{\text{пп}}$  ПЭ, но ниже  $T_{\text{пп}}$  ПП по сравнению с мутностью этих же композиций при комнатной температуре [9]. Рассеяние света происходит на существующих выше  $T_{\text{пп}}$  ПЭ плотных пограничных слоях, переходящих в менее плотные (расплавленные) центральные области ПЭ.

К моменту начала кристаллизации ПЭ блоки ПП в двухблочной цепи зафиксированы в кристаллитах ПП. Кристаллизация макромолекулы с закрепленным концом описывается уравнениями [8]

$$\Delta G = -\alpha CL\Delta G_0 + T\Delta S' \quad (5)$$

$$\Delta S' = \frac{3}{2} k \left[ \ln(1-\alpha) + N \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot (\beta^2 - 2\beta\gamma + \gamma^2\alpha) \right], \quad (6)$$

где  $\alpha$  – степень перехода в кристаллическое состояние,  $L$  – длина макромолекулы,  $\Delta G_0$  – изменение энергии Гиббса на единицу длины молекулы,  $C \leq 1$  – коэффициент, учитывающий потери свободной энергии на образование поверхности раздела,  $\Delta S'$  – изменение конформационной энтропии молекулы при вовлечении части ее в кристалл,  $N$  – число сегментов в макромолекуле,  $\beta$  – параметр свернутости,  $\gamma$  – отношение поперечного размера к длине одной складки.

При определенном значении  $\alpha$  влияние второго слагаемого в уравнении (5) становится превалирующим, меняется знак  $\Delta G$  и дальнейшая кристаллизация становится невозможной. Чем длиннее блок ПП в двухблоч-

ной молекуле, тем больше значения  $N$  и  $\alpha$  в уравнении (5) и тем больше величина  $\Delta S'$ . Поэтому степень кристалличности ПЭ-блока уменьшается при кристаллизации блоков ПП, а также при увеличении длины этих блоков. При кристаллизации ПЭ в композиции ПП – ПЭ таких затруднений нет, поэтому процесс протекает полнее и мезофаза не образуется.

Таким образом, основными факторами, определяющими специфику взаимодействия фаз ПП и ПЭ в композициях ПП – БС – ПЭ, являются фиксация одного конца цепи ПЭ на границе раздела фаз, уменьшение эффективной гибкости цепи ПЭ вследствие больших значений  $\Delta\chi$  и возможновение по этим причинам анизотропной мезофазы из выпрямленных участков макромолекулярных блоков ПЭ.

Наличие в расплаве полимера цепей с повышенной эффективной жесткостью, а также цепей, закрепленных одним концом в кристаллической матрице ПП, может создать благоприятные условия для образования жидкокристаллического состояния при ориентации расплава и последующей кристаллизации части фазы ПЭ на выпрямленных цепях [8, 10].

Таблица 3  
Температуры плавления фаз ПП и ПЭ композиций

Образец	Температура плавления, К	
	ПЭ	ПП
Исходный ПП – БС – ПЭ (28% ПЭ)	397	436
Исходный ПП – ПЭ (12% ПЭ)	400	435
Вытянутый при 416 К ПП – БС – ПЭ	401, 416	424, 438
Вытянутый при 416 К ПП – ПЭ	400	427, 438

С целью выявления такой возможности проводили четырехкратную вытяжку образцов композиций ПП – БС – ПЭ и ПП – ПЭ при 416 К с резким (в течение 1–2 с) охлаждением их до комнатной температуры. Результаты определений  $T_{пл}$  методом ДТА вытянутых образцов композиций приведены в табл. 3.

В вытянутых образцах ПП – БС – ПЭ наблюдали два пика плавления фазы ПЭ – при 401 и 416 К. Второй пик может быть указанием на присутствие в образцах ПЭ кристаллов с вытянутыми цепями. В композициях ПП – ПЭ наблюдали только один пик плавления ПЭ при 397–400 К, что соответствует  $T_{пл}$  «обычных» складчатых кристаллитов. Для образцов обеих композиций после вытяжки появились два пика плавления фазы ПП; можно предположить, что низкотемпературный пик соответствует триклинической кристаллической модификации ПП.

Экспериментальные данные настоящей работы позволяют сделать вывод о том, что в композициях, содержащих двухблочные молекулы гибкоцепных полимеров, легче получить кристаллиты с выпрямленными цепями при ориентационной вытяжке, чем в гомополимерах или их смесях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Allport D. C., Janes W. H. Block-copolymers, 1973, p. 105, 498.
2. Мартынов М. А., Пилиповский В. И., Леоско Е. А. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 8, с. 623.
3. Попов В. П., Неткач Л. А., Давыдова А. А., Волошин И. А., Белозеров В. В. Пласт. массы, 1977, № 9, с. 69.
4. Дуванова А. П., Попов В. П. В кн.: Методы анализа и контроля качества продукции в химической промышленности. М.: ВНИИТЭхим, 1980, вып. 8, с. 38.
5. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 24, 37.
6. Graff R. J. L., Kortleve G., Vonk C. G. J. Polymer Sci. B, 1970, v. 38, № 10, p. 735.
7. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, т. 1, с. 623.

8. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П., М.: Химия, 1980, с. 9.
9. Попов В. П., Неткач Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 439.
10. Поддубный В. И., Баранов В. Г., Френкель С. Я., Леоско Е. А. Высокомолек. соед. Б., 1979, т. 21, № 11, с. 818.

Поступила в редакцию  
16.VI.1981

УДК 541.64:542.952

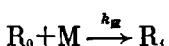
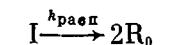
## РЕКОМБИНАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ РАДИКАЛОВ И СИНТЕЗ ПОЛИМЕРА В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОГО ИМПУЛЬСНОГО ИНИЦИРОВАНИЯ

*Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Смирнова И. М.,  
Соколов В. В.*

При рассмотрении кинетики радикальной полимеризации чаще всего предполагают, что константы скорости обрыва цепи не зависят от размера радикалов, однако в экспериментах [1] скорость полимеризации растет при увеличении интенсивности инициирования медленнее, чем предсказывает теоретический анализ. Это обстоятельство связано с тем, что реакция обрыва при радикальной полимеризации лимитируется диффузией, и естественно, что для коротких первичных радикалов, вышедших из клетки растворителя, константа скорости обрыва оказывается больше, чем для макрорадикалов. Исследование процессов рекомбинации первичных радикалов при непрерывном инициировании [2] осложнено из-за относительно малой концентрации коротких радикалов, однако выявление этих эффектов можно существенно упростить, если воспользоваться методикой периодического импульсного инициирования, которая разработана [3] для управления ММР полимера. Действительно, при интенсивном периодическом импульсном инициировании непосредственно после подачи импульса в системе находятся практически лишь первичные радикалы, которые растут в периоды между импульсами, причем по мере роста длины радикалов уменьшается их концентрация за счет процессов обрыва [4]. В связи с этим в силу большей концентрации коротких радикалов вклад процессов их рекомбинации в кинетику полимеризации здесь оказывается более существенным.

Цель настоящей работы — анализ кинетики полимеризации в условиях периодического импульсного инициирования при учете эффектов рекомбинации первичных радикалов, а также экспериментальное определение некоторых количественных характеристик первичной рекомбинации при полимеризации метилметакрилата (ММА).

Анализ эффектов первичной рекомбинации проведен в рамках кинетической схемы процесса, предложенной в работе [2]  
инициирование



рост цепи

