

УДК 541.64:539.2

## МОРФОЛОГИЯ ПОЛИАЛЛОМЕРОВ

*Попов В. П., Годовский Ю. К., Малинский Ю. М.,  
Титова Н. М., Аулов В. А., Безрук Л. И.,  
Литвинов И. А.*

Рядом физико-химических и физических методов исследованы морфология и некоторые свойства (плотность, степень кристалличности,  $T_{\text{пп}}$  обеих фаз, температуры релаксационных переходов) полиалломеров ПП-ПЭ и ПП – полибутилен-1. Показано взаимное влияние компонентов на их кристаллизацию и предложен его механизм.

Композиции различных кристаллизующихся полимеров, получаемые последовательным синтезом, принято называть полиалломерами [1]. Существенным отличием полиалломеров от композиций, приготовленных перемешиванием в расплаве (растворе), является присутствие блок-сополимеров на границе раздела фаз. Повышенный интерес исследователей к морфологии композиций различных полимеров, а также аморфных блок-сополимеров обошел стороной полиалломеры. Однако известно, что в них возможно существование области сопряжения фаз, образованной взаимопроникновением структурных элементов контактирующих полимеров [2–5].

Цель настоящей работы – исследование недостаточно изученной морфологии и специфики взаимодействия фаз в полиалломерах, полученных последовательной полимеризацией ряда  $\alpha$ -олефинов: этилена, пропилена, бутена-1.

Исследовали полиалломеры, синтезированные двухстадийным методом в присутствии катализитической системы  $\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . На первой стадии получали ПП, удаляли остатки непрореагированного мономера, а затем синтезировали ПЭ, получая полиалломеры типа ПП – ПЭ, или полибутилен-1 (ПБ), получая полиалломеры типа ПП – ПБ. Полимеризацию пропилена и этилена вели в среде гексановой фракции бензина при 343 К [6], а полимеризацию бутена-1 – при 301 К, чтобы не переводить ПБ в раствор. При необходимости получить композицию без блок-сополимера после первой стадии «живые» цепи ПП обрывали водородом и лишь затем проводили вторую стадию синтеза. Сuspензию полимера промывали бутанолом, отжимали от растворителя и сушили. Из порошка прессовали при 483 К и 15 МПа пленки толщиной 0,1 мм и охлаждали их до комнатной температуры в течение 30 с. Содержание ПЭ и ПБ определяли по методикам, описанным в работах [7, 8]. Параметры плавления и кристаллизации измеряли при помощи дифференциального сканирующего калориметра DSC-2 (образцы массой 5–10 мг, скорость нагревания 2,5 и охлаждения 0,31–1,25 град/мин). Степень кристалличности фаз ПП и ПЭ определяли по теплоте плавления [9], а фазы ПБ – по теплоте кристаллизации, учитывая множественные фазовые переходы при нагревании образца. Молекулярную подвижность в аморфных областях определяли методом радиотермолюминесценции (РТЛ) [10]. Плотность  $\rho$  полиалломеров измеряли по ГОСТ 15139-69. Учитывая полиморфизм ПБ, измерения  $\rho$  и РТЛ проводили после завершения фазового перехода из тетрагональной кристаллической модификации в гексагональную, принимая во внимание постоянство степени кристалличности ПБ при этом переходе [11]. Скорость перехода определяли по соотношению оптических плотностей в максимумах полос 905 и 925 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре полиалломера [12]. Ниже приведены значения времен полупревращения фазы II ПБ в фазу I для полиалломера тпа и для смесей  $t_c$  различного состава.

Содержание ПП в полиалломере, вес. %	0	12	30	40	70	80
$t_{\text{пп}}, \text{ч}$	22	12	12	13	12	13
$t_c, \text{ч}$ (по работе [5])	20	15	16	25	25	25

Как видно, в полиалломере время полупревращения ПБ уменьшается под влиянием фазы ПП, но не зависит от ее содержания в отличие от результатов работы [5]. Практически через 4 сут в полиалломере фазовые переходы завершаются, поэтому исследования полиалломера ПП – ПБ проводили не ранее чем через неделю после прессования образца.

Форму и размеры частиц дисперсной фазы (ПЭ или ПБ) определяли методами электронной микроскопии. Учитывая хорошую растворимость ПБ, проводили травление образцов полиалломера ПП – ПБ кипящим *n*-гептаном (в аппарате Сокслетта) в течение 25 ч; затем их высушивали и после напыления слоем золота толщиной 200 Å исследовали в растровом электронном микроскопе. Для изучения морфологии

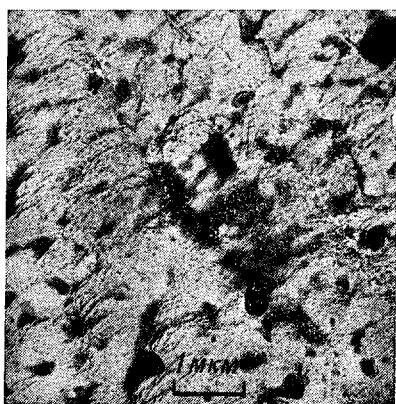


Рис. 1. Морфология полиалломера состава ПП+30% ПЭ

полиалломера ПП – ПЭ образцы травили в высокочастотной плазме, затем с них получали углеродные реплики, которые вместе с ультратонким слоем полимерного субстрата просматривали в просвечивающем электронном микроскопе в режиме микродифракции. Объем полимера, исследуемый при электронной дифракции, составлял 250×250×50 нм<sup>3</sup> и позволял достаточно точно идентифицировать зоны с преобладанием фазы ПЭ [13].

На рис. 1 приведена морфологическая картина образца ПП+30% ПЭ, содержащего 5–10% блок-сополимера [6]. Более темные участки принадлежат зонам с повышенной концентрацией ПЭ. При попадании электрон-

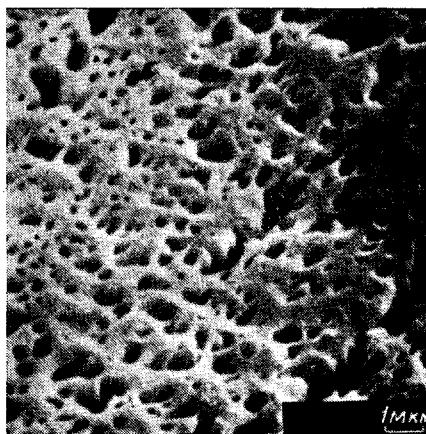


Рис. 2. Поверхность полиалломера состава ПП+40% ПБ после травления *n*-гептаном

ным пучком в центр темных зон усиливалась интенсивность рассеяния для рефлексов от ПЭ. Нельзя однозначно утверждать, что границы темных зон являются границами фазы ПЭ, однако можно считать, что участки фазы ПЭ размещаются где-то в объеме темных зон, т. е. их поперечные размеры находятся в пределах 0,1–0,5 мкм.

Таблица 1

**Зависимость структурных параметров полиалломера ПП – ПЭ  
от способа их получения**

Образец	Содержание ПЭ, вес. %	$\alpha_{\text{ПЭ}}$	$\rho_{\text{ПА}}$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{\text{пл}}^{\text{ПЭ}}$ , К
ПЭ	100	0,71	—	406
Смесь ПП + ПЭ	11	0,70	0,909	406
Полиалломер с блок-сополимером	11	0,21	0,908	395
Полиалломер без блок-сополимера	11	0,45	0,907	405

Таблица 2

**Температуры релаксационных максимумов  $T_i$  в полиалломерах ПП – ПЭ  
различного состава**

Содержание ПЭ в образце, %	$T_i$ , К			
100	—	158	228	—
12	130	158	228	273
12 *	130	158	228	273
0	130	—	—	276

\* Образец содержит блок-сополимер.

На рис. 2 приведена картина поверхности полиалломера ПП+40% ПБ, не содержащего блок-сополимера, после травления *n*-гептаном. Поры образовались при растворении фазы ПБ. Можно предполагать, что размеры пор соответствуют размерам включений ПБ. Таким образом, в полиалломерах микрообъемы дисперсной фазы имеют форму, отличную от сферической, и характеризуются размерами порядка долей микрона.

Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии показало, что в полиалломерах ПП – ПЭ степень кристалличности фазы ПП  $\alpha_{\text{пп}}$  практически не зависит от содержания ПЭ ( $\Delta H_{\text{пп}}=20,5 \pm 0,5$  кал/г), а степень кристалличности  $\alpha_{\text{пэ}}$  и температура плавления фазы ПЭ  $T_{\text{пл}}^{\text{ПЭ}}$  существенно ниже, чем в «чистом» ПЭ. Конкретные значения этих параметров приведены ниже.

Содержание ПЭ, вес. %	4	11	18	30
$\alpha_{\text{пэ}}$	0,12	0,21	0,29	0,36
$T_{\text{пл}}^{\text{ПЭ}}$ , К	393	396	400	405
$\rho_{\text{ПА}}$ , г/см <sup>3</sup>	0,9065	0,9080	0,9100	0,9123

Можно отметить, что зависимости  $\rho_{\text{ПА}}$  и  $\alpha_{\text{пэ}}$  от содержания ПЭ в полиалломерах проходят ниже аддитивных в отличие от механических смесей [14]. Очевидно, что степень взаимодействия между фазами ПП и ПЭ в полиалломерах значительно выше, чем в механических смесях. Вероятно, этот факт определяется наличием блок-сополимера на более развитой границе раздела фаз. В табл. 1 приведены результаты, подтверждающие эту точку зрения. Видно, что  $\alpha_{\text{пэ}}$  зависит не только от содержания ПЭ, но и от химической структуры композиции. В механической смеси  $\alpha_{\text{пэ}}$  практически не отличается от  $\alpha$  «чистого» ПЭ. В полиалломере без блок-сополимера  $\alpha_{\text{пэ}}$  в ~2 раза, а в полиалломере, содержащем блок-сополимер, в ~3 раза ниже, чем в механической смеси.

Постоянство  $\alpha_{\text{пп}}$  дает основание предполагать, что влияние взаимодействия распространяется только на аморфные зоны ПП. Чтобы подтвердить эту точку зрения, исследовали полиалломеры методом РТЛ. В табл. 2 приведены температуры проявления наиболее интенсивных релаксационных максимумов.

Как видно, релаксационный спектр полиалломера представляет собой суперпозицию спектров ПП и ПЭ. Никаких новых максимумов в полиалломере не появляется, что указывает на несовместимость ПП и ПЭ в аморфных областях. Однако небольшое смещение максимума при 276 К в сторо-

Таблица 3

## Структурные параметры полиалломера ПП – ПБ

Содержание ПБ в образце, вес. %	$\alpha_{\text{ПВ}}$	$\alpha_{\text{ПП}}$	$\rho_{\text{ПА}}, \text{г}/\text{см}^3$	$\rho_{\text{ПА}}^{\text{a}}, \text{г}/\text{см}^3$	$T_{\text{ПП}}^{\text{ПЛ}}, \text{К}$	$T_{\text{ПБ}}^{\text{ПЛ}}, \text{К}$
6	0	0,44	0,9100	0,885	438	—
20	0,17	0,44	0,9165	0,898	438	388
50	0,42	0,42	0,9232	0,905	431	391
80	0,46	0,3	0,9241	0,903	423	393
90	0,47	0	0,9240	0,906	418	396
100	—	—	—	0,868	—	—

Таблица 4

Зависимость температур релаксационных максимумов  $T_i$  от состава полиалломера ПП – ПБ

Образец	$n_{\text{ПВ}}$	$T_i, \text{К}$					
		ПБ	ПП – ПБ без блок-сополимера	ПП – ПБ с блок-сополимером	ПП	ПБ	ПП
ПБ	100	—	—	256	—	—	—
ПП – ПБ без блок-сополимера	52	148	206	—	262	—	—
ПП – ПБ с блок-сополимером	48	130	206	—	262	272	—
ПП	0	130	206	—	—	—	276

ну низких температур указывает на некоторое увеличение подвижности в аморфных зонах ПП под влиянием фазы ПЭ, возможно, вблизи границы раздела фаз.

С целью расширения представлений о характере взаимодействия фаз ПЭ и ПП в полиалломере проводили отжиг последнего при 413, 420 и 427 К. Температура отжига не влияла на площадь под пиками плавления ПП отожженных образцов, но уменьшала их ширину, что свидетельствует о сужении распределения кристаллитов по размерам и о повышении степени их совершенства. Значение  $\alpha_{\text{ПЭ}}$  в результате отжига понижалось.

Изучение полиалломера ПП – ПБ показало несколько иной характер взаимодействия фаз. В табл. 3 приведены результаты исследования. Видно, что с увеличением концентрации ПБ  $n$  в полиалломере  $\alpha_{\text{ПВ}}$  увеличивается, а  $\alpha_{\text{ПП}}$  уменьшается. Следует отметить, что наличие блок-сополимера не оказывает влияния на эту зависимость. ПБ и ПП полностью аморфны при содержании их в полиалломере меньше ~6 и 10% соответственно. Используя значения  $\rho_{\text{ПА}}$ ,  $\alpha_{\text{ПП}}$  и  $\alpha_{\text{ПВ}}$ , можно рассчитать плотность аморфных зон в полиалломере  $\rho_{\text{ПА}}^{\text{a}}$  по формуле

$$\frac{1}{\rho_{\text{ПА}}} = \frac{\alpha_{\text{ПП}}(1-n)}{\rho_{\text{ПП}}^{\text{a}} n} + \frac{\alpha_{\text{ПВ}} n}{\rho_{\text{ПБ}}^{\text{a}} n} + \frac{1 - \alpha_{\text{ПП}}(1-n) - n\alpha_{\text{ПВ}}}{\rho_{\text{ПА}}^{\text{a}}}$$

где  $\rho_{\text{ПП}}^{\text{a}} = 0,946 \text{ г}/\text{см}^3$  — плотность кристаллитов ПП,  $\rho_{\text{ПВ}}^{\text{a}} = 0,951 \text{ г}/\text{см}^3$  — плотность кристаллитов ПБ [3].

В табл. 3 приведены значения  $\rho_{\text{ПА}}^{\text{a}}$ . Видно, что с увеличением  $n$  значение  $\rho_{\text{ПА}}^{\text{a}}$  вначале возрастает, достигая максимума в области  $n=0,5-0,9$ , а затем убывает.

Таким образом, взаимодействие фаз ПП и ПБ в полиалломерах приводит к понижению  $\alpha$  и  $T_{\text{ПЛ}}$  и к увеличению плотности аморфных зон.

Использование метода РТЛ позволяет обнаружить появление нового релаксационного максимума, вызванного, вероятно, взаимодиффузией ПП в ПБ. В табл. 4 приведены соответствующие данные. Видно, что в отсутствие блок-сополимера вместо двух максимумов, характерных для ПП (276 К) и ПБ (256 К), появляется один промежуточный максимум при 262 К. При наличии блок-сополимера максимумы ПП и ПБ сближаются.

Эти данные указывают на совместимость ПП и ПБ в аморфных зонах, причем присутствие блок-сополимера несколько снижает их взаиморасторимость. Такая же зависимость зарегистрирована и для механических смесей ПП+ПБ [5]. Вследствие ограниченной совместимости ПП с ПБ в аморфных зонах строение полиалломера ПП — ПБ отличается от строения полиалломера ПП — ПЭ. По этой же причине влияние блок-сополимера на формирование морфологии полиалломера ПП — ПБ уменьшается.

Анализ приведенных данных позволяет предложить следующую схему формирования структуры полиалломера из расплава. В расплавленном состоянии полиалломер представляет собой, вероятно, дисперсию ПБ или ПЭ в ПП. В обоих полиалломерах (ПП — ПБ и ПП — ПЭ) имеет место частичное взаимное растворение компонентов, причем в первой паре растворимость больше, чем во второй. При охлаждении полиалломера кристаллизуется фаза ПП, вытесняя за пределы кристаллических образований фазу с преобладанием ПЭ или ПБ. Лучшая растворимость ПБ в ПП препятствует полной их сегрегации, в итоге снижается  $\alpha_{\text{ПП}}$ , а молекулы ПБ задерживаются в аморфных межкристаллитных зонах ПП. В полиалломере ПП — ПЭ сегрегация компонентов происходит полнее, степень кристалличности  $\alpha_{\text{ПП}}$  сохраняется высокой. При дальнейшем понижении температуры начинает — в сравнительно неблагоприятных условиях — кристаллизоваться дисперсная фаза. Затруднения в кристаллизации связаны с ограничением подвижности молекул дисперсной фазы, частично зафиксированной в матрице. Молекулы блок-сополимера ПП — ПЭ зафиксированы блоками ПП в кристаллической фазе, а молекулы ПБ — в аморфных зонах ПП. Известно, что молекула с хотя бы одним зафиксированным концом не может быть полностью закристаллизована в связи с увеличением энтропийной составляющей [15], поэтому степень кристалличности дисперсной фазы понижается. Повышение степени кристалличности блока ПП в блок-сополимере ПП — ПЭ при отжиге (413—423 К) по этой же причине еще более снижает значение  $\alpha_{\text{ПЭ}}$ . В отсутствие блок-сополимера величина  $\alpha_{\text{ПЭ}}$  также понижена, но меньше, чем в его присутствии.

Таким образом, специфика морфологии полиалломера определяется взаимным влиянием компонентов на их кристаллизацию, обусловленным различием их температур кристаллизации и наличием химических связей через границу раздела разноименных фаз.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Менсон Д., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979, с. 440.
2. Смеси и сплавы полимеров / Под ред. Липатова Ю. С. К.: Наукова думка, 1978, с. 148.
3. Липатов Ю. С., Безрук Л. И., Лебедев В. В. Коллоидн. ж., 1975, т. 37, № 3, с. 481.
4. Kryszecki M., Galeski A., Pakula T., Grebowicz J. J. Colloid Interface Sci., 1973, v. 44, № 1, p. 85.
5. Piloz A., Decroix J., May J. Angew Makromolek. Chemie, 1976, v. 54, № 796, p. 77.
6. Попов В. П., Неткач Л. А., Давыдова А. А., Волошин И. А., Белозеров В. В. Пласт. массы, 1977, № 9, с. 69.
7. Дуванова А. П., Попов В. П. В кн.: Методы анализа и контроля качества продукции в химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1980, № 8, с. 38.
8. Неткач Л. А., Попов В. П. В кн.: Методы анализа и контроля качества продукции в химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1980, № 8, с. 34.
9. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. М.: Мир, 1976. 623 с.
10. Никольский В. Г., Бубен Н. Я. Докл. АН СССР, 1960, т. 134, № 1, с. 134.
11. Rubin I. D. J. Polymer Sci. B, 1964, v. 2, № 7, p. 747.
12. Luongo J. P., Salovey R. J. Polymer Sci. A-2, 1966, v. 4, № 6, p. 997.
13. Bezruk L. I., Graboshicova V. I., Grinyuk V. D. In: Proc. of the XV Czechosl. conf. on electron microscopy, 1977, v. B, p. 442.
14. Greco R., Mucciarello G., Ragosta G., Martuscelli E. J. Mater. Sci., 1980, v. 15, № 4, p. 845.
15. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров./ Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980, с. 280.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Грозненский филиал Охтинского  
научно-производственного  
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
1.XI.1981

## MORPHOLOGY OF POLYALLOMERS

*Popov V. P., Godovskii Yu. K., Malinskii Yu. M., Titova N. M.,  
Aulov V. A., Bezruk L. I., Litvinov I. A.*

### Summary

The morphology and some properties (density, crystallinity,  $T_m$  of both phases, temperatures of relaxational transitions) of polypropylene - polyethylene and polypropylene - polybutene-1 polyallomers have been studied by some physico-chemical and physical methods. The mutual influence of components on their crystallization was shown and the mechanism of this phenomenon was proposed.