

УДК 541.64:539.199

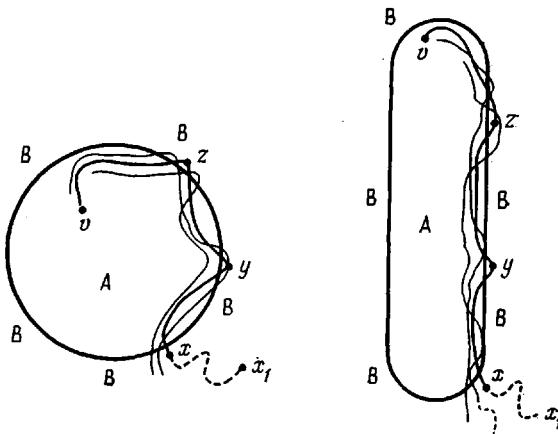
О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ РАЗВОРАЧИВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Попов В. П., Френкель С. Я., Купцов С. А., Антипов Е. М.

Исследована возможность использования ковалентных связей между разноименными полимерными фазами в композициях, полученных последовательным синтезом ПП и ПЭ на поверхности металлоорганических катализаторов Циглера – Натта ($TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$) для разворачивания цепей вдоль межфазной границы ПП – ПЭ. Методами рентгеноструктурного анализа и ДТА показано, что благодаря таким связям удается предохранить от реорганизации насcentные фибрillы, содержащие развернутые цепи, получить нематическую гексагональную фазу ПЭ в ориентированном состоянии в интервале температур 409–443 К и орторомбические кристаллиты, сложенные развернутыми цепями с температурой плавления до 415 К.

Прочность частично-кристаллических гибкоцепных полимеров в значительной степени определяется долей межкристаллитных, держащих нагрузку цепей [1]. Увеличение доли таких цепей может быть достигнуто посредством кристаллизации предварительно развернутых макромолекул. Разворачивание гибкоцепных макромолекул осуществляется, как правило, в растворе или расплаве в поле растягивающих напряжений [2]. При этом скорость разворачивания цепи должна превосходить скорость релаксационных процессов, направленных на сворачивание цепи в клубок.

В настоящей работе мы обосновываем и экспериментально доказываем возможность использования межфазных взаимодействий в полимерных композициях для торможения релаксационных процессов, направленных на сворачивание цепи в клубок.



Приведенная схема поясняет способ достижения поставленной цели. Допустим, что имеется композиция из полимеров А и В. Макромолекула x_1xyzv дисперсной фазы А зафиксирована на матрице В в точках x, y, z . Благодаря этому макромолекула не может принять конформацию свернутого клубка и ориентируется вдоль границы раздела фаз. Если узлы малоподвижны, то при растяжении матрицы расстояние между точками x, y, z будет увеличиваться, что должно привести к разворачиванию макромоле-

кулы и ориентированию в направлении растяжения. Подвижность узлов x , y , z и процессы релаксации будут определять скорость разворачивания цепи. Наиболее стабильные связи между фазами А и В могут быть получены посредством ковалентных связей (прививок). Содержание ковалентных связей можно регулировать направленной блок- или привитой сополимеризацией [3]. Очевидно, что структура самопроизвольно образоваться не может. Для получения такой структуры необходимо сначала развернуть цепь (пакет цепей) вдоль межфазной границы, а затем «пришить» ее к матрице. Такой процесс реально осуществляется при последовательном синтезе вначале ПП, а затем ПЭ на поверхности гетерогенных катализаторов Циглера – Натта.

Процесс получения полиолефиновых композиций полимеризационного совмещения (ПКПС) имеет ряд специфических особенностей. При синтезе рост цепей полимера осуществляется в направлении, перпендикулярном активной поверхности катализатора [3]. На некотором расстоянии от поверхности катализатора пакеты макромолекул объединяются в кристаллические фибрillы, напоминающие строением шиш-кебаб, т. е. содержащие определенное количество развернутых цепей [3]. При синтезе ПКПС в результате механического внедрения ПЭ в матрицу ПП насcentные фибрillы ПЭ могут ориентироваться вдоль межфазной границы [4]. Цепи ПЭ «пришиты» к ПП благодаря процессам блок-сополимеризации [5]. Таким образом, создаются условия, благоприятные для образования структуры.

Для того чтобы доказать реальность существования модели, представленной выше, проводили структурные исследования ряда ПКПС, синтезированных в соответствии с работой [5].

Проводили последовательную полимеризацию пропилена (П) и этилена (Э) в присутствии каталитической системы $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ (условное обозначение ПКПС П – Э отражает схему синтеза). Молекулярную массу ПЭ варьировали от 10^5 до 10^6 . Содержание ковалентных связей между ПП и ПЭ изменяли путем обработки водородом «живых» цепей ПП после завершения первой стадии синтеза [5] в течение времени τ . Согласно схеме введения реагентов, такие ПКПС обозначали ПКПС П – $H_2(\tau)$ – Э. При τ более 20 мин ковалентных связей ПП – ПЭ практически не было. Варьировали также количество ПЭ, полученного на одном грамме катализатора ($P_{P\bar{E}}$, г/г), посредством изменения длительности синтеза от 0,3 до 4 ч. Исследования показали, что этот параметр оказывает существенное влияние на насcentную структуру фазы ПЭ. Для сравнения исследовали также смесь ПП+ПЭ, приготовленную перемешиванием расплава, и ПКПС, переосажденные в разбавленном растворе ксиол+полимер. В табл. 1 приведены параметры исследованных композиций.

Анализ модели, показанной на схеме, дает основание предполагать, что при растяжении такой композиции можно ожидать следующих эффектов: при растяжении в условиях, когда жидккая дисперсная фаза распределена в кристаллической матрице, должен образоваться ориентированный расплав ПЭ с распрямленными цепями; в определенных условиях расплав может содержать нематическую фазу; кристаллизация ориентированного расплава может приводить к образованию кристаллитов, содержащих развернутые цепи. Обнаружение этих эффектов может служить доказательством реального существования структуры, представленной на схеме выше.

Для этого исследовали структуру композиций, растянутых в 4–20 раз при

Таблица 1

Характеристика образцов ПКПС

Образцы	$P_{P\bar{E}}$, вес. %	M_v , ПЭ	$P_{P\bar{E}}$, г/г	Схема синтеза	Образцы	$P_{P\bar{E}}$, вес. %	M_v , ПЭ	$P_{P\bar{E}}$, г/г	Схема синтеза
ПКПС-1	33	10^6	280	П – Э	ПКПС-7	33	10^6	52	П – H_2 – Э
ПКПС-2	32	$24 \cdot 10^4$	270	П – H_2 – Э	ПКПС-8	30	$24 \cdot 10^4$	50	П – H_2 – Э
ПКПС-3	34	10^6	196	П – Э	ПКПС-9	34	$24 \cdot 10^4$	50	П – H_2 – Э
ПКПС-4	34	10^6	197	П – H_2 – Э	ПКПС-10	30	$24 \cdot 10^4$	30	П – H_2 – Э
ПКПС-5	26	$24 \cdot 10^4$	163	П – H_2 – Э	Смесь	32	$24 \cdot 10^4$	–	–
ПКПС-6	42	$11 \cdot 10^4$	183	П – H_2 – Э	ПП+ПЭ				

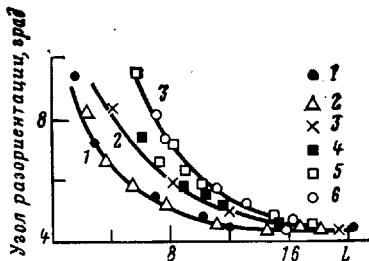


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость азимутальной полуширины рефлекса 200 ПЭ от кратности вытягивания: 1 – ПКПС-4; 2 – ПКПС-1, ПКПС-3; 3 – ПКПС-5, ПКПС-6; 4 – ПКПС-7; 5 – смесь ПП+ПЭ; 6 – ПКПС-8, ПКПС-9, ПКПС-10

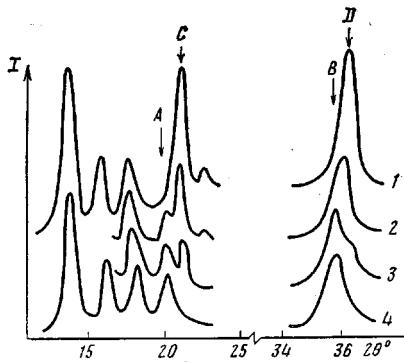


Рис. 2

Рис. 2. Дифрактограмма ПКПС-1 при 413 (1), 417 (2), 420 (3) и 432 К (4). Кратность вытягивания 14. Рефлексы: А – 100, В – 110 ПЭ гексагонального, С – 110, D – 020 ПЭ орторомбического

413 К со скоростью движения зажимов машины 3–30 см/мин. Методом рентгеноструктурного анализа определяли фазовый состав композиций, ориентацию и размер кристаллитов [6]. Большой период оценивали по рентгеновскому рассеянию в малых углах. Температуру плавления определяли методом ДТА при скоростях нагревания 0,5–10 К/мин с последующей экстраполяцией к нулевой скорости [7].

На рис. 1 представлены зависимости азимутальной полуширины рефлекса ПЭ 200 от кратности вытягивания. Рентгенограммы получены после охлаждения до комнатной температуры вытянутых образцов. Как видно, в результате кристаллизации растянутого расплава ПЭ в матрице ПП можно получить ориентированные орторомбические кристаллиты ПЭ в любых композициях с ПП (в том числе и в механических смесях), если подобрать соответствующую скорость растяжения. По способности расплава ПЭ ориентироваться исследованный ряд ПКПС можно разбить на три группы: ПКПС, содержащие ПЭ с $\bar{M}_v=10^5$ и $P_{\text{пэ}}=180-200$ г/г; ПКПС, содержащие ПЭ с $\bar{M}_v=10^5$ и $P_{\text{пэ}}=30-50$ г/г (рис. 1, кривые 1–3 соответственно). Поведение механических смесей ПП+ПЭ совпадает с поведением ПКПС последней группы.

Видно, что скорость релаксационных процессов, направленных на сворачивание цепей ПЭ в расплаве, возрастает от первой к третьей группе.

Скорость разориентации фазы ПЭ в зависимости от состава композиции изучали также в ходе изометрического отжига предварительно растянутых образцов. В табл. 2 приведены результаты этого эксперимента. Как видно, разориентация в изометрических условиях также быстрее протекает в третьей группе, т. е. чем выше \bar{M}_v и $P_{\text{пэ}}$, тем медленнее протекает разориентация. При $\bar{M}_v \approx 10^6$ и $P_{\text{пэ}}=200$ г/г разориентация практически не протекает, что указывает на сильное взаимодействие ПЭ с матрицей.

Таблица 2

Зависимость азимутальной полуширины ϕ рефлекса 200 ПЭ от условий отжига ПКПС

Образец	$\Phi_{\text{исх.}},$ град	ϕ (град) от условий отжига			ПЭ, вес. %	\bar{M}_v ПЭ	$P_{\text{пэ}},$ г/г
		2 ч (418 К)	7 ч (418 К)	$\frac{10}{10}$ ч (423 К)			
ПКПС-5	4,5	4,6	4,8	6,0	26	$24 \cdot 10^4$	163
ПКПС-4	4,3	4,5	4,7	5,5	34	10^6	197
ПКПС-3	4,3	4,4	4,4	5,0	34	10^6	196
Смесь ПП+ЭЭ	6,0	14,0	—	—	30	—	—

Представлялось важным доказать, имеются ли в ориентированном расплаве ПЭ развернутые цепи. В нашей публикации [8] сообщалось, что некоторые ориентированные ПКПС при нагревании выше $T_{\text{пл}}$ фазы ПЭ сохраняют в этой фазе определенный порядок, проявляющийся на рентгенограмме рефлексом при $2\theta=20,5^\circ$. Воспользовавшись тем, что ПКПС первой группы имеют интенсивный рефлекс при $20,5^\circ$, соизмеримый с интенсивностью рефлексов ПП и орторомбического ПЭ, нам удалось надежно идентифицировать эту фазу. На рис. 2 приведены рентгенограммы ПКПС-1, полученные при различных температурах в интервале углов $2\theta=12-25^\circ \pm 34-38^\circ$. Видно, что температурные изменения проявляются не только в изменении интенсивности рефлекса при $20,5^\circ$, но и при $35,5^\circ$. Именно такие рефлексы 100 и 110, соответствующие межплоскостным расстояниям 0,435 и 0,251 нм и соотношению $0,435/0,251=\sqrt{3}$, были обнаружены у гексагонального ПЭ [9]. Исследование зависимости интенсивности меридионального рефлекса ПЭ 002 показало, что с повышением температуры его интенсивность убывает до полного исчезновения. Соответствующий рефлекс гексагональной фазы не появлялся. Таким образом, мы обнаружили фазу, имеющую гексагональный порядок в плоскости, перпендикулярной цепи, но не имеющую порядка вдоль цепи. Такая организация характерна для ЖК-состояния полимеров.

Итак, расплав ПЭ в ориентированных ПКПС содержит значительную часть жидких кристаллов гексагональной симметрии, что, как известно, появляется тогда, когда цепи ПЭ развернуты [10, 11]. Следы гексагональной фазы прослеживаются до 443 К, т. е. до начала плавления матрицы, что указывает на определяющую роль матрицы в сохранении этого состояния. Высокое содержание ЖК-фазы свидетельствует о том, что в развернутом состоянии находятся не отдельные макромолекулы, прилегающие к границе раздела фаз ПП и ПЭ, а целые кластеры. Мы исследовали также условия, приводящие к увеличению содержания жидких кристаллов. Для этого проводили рентгеновские съемки в интервале температур 403–448 К. Определяли соотношение интенсивностей рефлексов при $2\theta=20,5$ и $21,3^\circ$. Было замечено, что интенсивность рефлекса при $20,5^\circ$ возрастает пропорционально кратности вытягивания и \bar{M}_v ПЭ, а также содержанию ковалентных связей ПП–ПЭ. На содержание жидких кристаллов оказывает влияние также параметр синтеза $P_{\text{пз}}$. При значениях $P_{\text{пз}}=30-50$ г/г в механических смесях ПП+ПЭ жидкие кристаллы не определяются. Максимальное содержание жидких кристаллов в расплаве ПЭ отмечено в ПКПС П – Э (первая группа) при $\bar{M}_v \sim 10^6$ и $P_{\text{пз}}=200$ г/г. Физический смысл влияния $P_{\text{пз}}$ на способность ориентироваться в расплаве и организовываться в ЖК-фазу ПЭ в составе ПКПС пока не ясен. Можно предполагать, что это связано с процессом внедрения фазы ПЭ в матрицу ПП. При высоких значениях $P_{\text{пз}}$ фаза ПЭ внедряется в более мощный слой ПП. При этом могут развиваться внутренние напряжения, приводящие к ориентированию насcentных фибрилл ПЭ в направлении течения параллельно межфазной границе [4, 5].

Исследование орторомбических кристаллитов ПЭ, полученных при охлаждении растянутых ПКПС, содержащих ЖК-фазу, показало, что $T_{\text{пл}}$ и толщина кристаллитов возрастают пропорционально кратности вытягивания. Наблюдается перегрев кристаллитов до 421 К. Так, например, при растяжении ПКПС-2 (табл. 1) более чем в 14 раз были получены орторомбические кристаллиты ПЭ толщиной более 40 нм с большим периодом такого же порядка и $T_{\text{пл}}=415$ К. Кристаллизация расплава фазы ПЭ, не содержащей жидких кристаллов, приводит к образованию орторомбических кристаллитов с $T_{\text{пл}} < 409$ К. Известно, что высокая температура плавления и соизмеримость величины большого периода с толщиной кристаллитов является признаком того, что мы имеем дело со структурами, содержащими развернутые цепи [12]. Из этого следует, что ПКПС получены в условиях, когда $P_{\text{пз}}$ низкое, а также механические смеси ПП+ПЭ не содержат структур с развернутыми цепями.

Итак, показано, что в ПКПС обнаружены все эффекты, которые прогнозировались для модели, изображенной на схеме, поэтому можно пред-

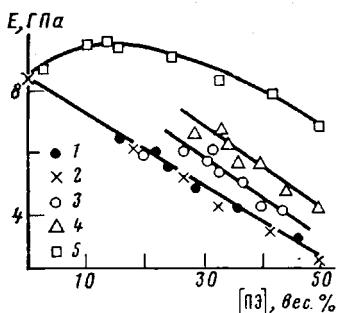


Рис. 3. Зависимость модуля Юнга ПКПС от состава: 1 – ПКПС П – Э, $\bar{M}_v=10^6$, $P_{\text{ПЭ}}=180-200 \text{ г/г}$; 2 – ПКПС П – Э, $\bar{M}_v=24 \cdot 10^4$, $P_{\text{ПЭ}}=30-50 \text{ г/г}$; 3 – ПКПС П – H_2 – Э, $\bar{M}_v=24 \cdot 10^4$, $P_{\text{ПЭ}}=180-200 \text{ г/г}$; 4 – ПКПС П – H_2 – Э, $\bar{M}_v=10^6$, $P_{\text{ПЭ}}=180-200 \text{ г/г}$; 5 – ПКПС П – $\text{H}_2(5)$ – Э

полагать, что в ПКПС ПЭ первой и второй групп структура соответствует обсуждаемой модели.

С точки зрения обсуждаемой модели удалось объяснить ряд специфических особенностей поведения ПКПС при растяжении. ПКПС первой группы, имеющие максимальное количество ковалентных связей с матрицей, имеют, как правило, низкое относительное удлинение при растяжении. Более чем в 10 раз их растянуть удается редко. Модуль упругости (модуль Юнга) этих ПКПС самый низкий из серии исследованных образцов (рис. 3, кривая 1). Уменьшение содержания ковалентных связей ПП – ПЭ, реализуемое в ПКПС П – H_2 – Э, приводит к увеличению относительного удлинения до 20 крат и возрастанию модуля Юнга (рис. 3, кривая 3). Повышение \bar{M}_v ПЭ от $2 \cdot 10^4$ до 10^6 приводит к дополнительному увеличению модуля Юнга (кривая 4).

Объяснить эти результаты можно следующим образом. Большое количество ковалентных связей цепей ПЭ с матрицей приводят к быстрому разворачиванию и без того развернутых цепей ПЭ, которые приобретают функции арматуры и ограничивают дальнейшее растяжение композиции. Матрица испытывает большие внутренние напряжения, приводящие к нарушениям ее структуры. Эти нарушения наглядно проявляются в понижении $T_{\text{пп}}$ на несколько градусов. Обычно при растяжении «чистого» ПП $T_{\text{пп}}$ даже несколько возрастает [13], что свидетельствует о сильном влиянии самоармированной дисперсной фазы ПЭ. Уменьшение доли ковалентных связей ПП – ПЭ ослабляет влияние дисперсной фазы на матрицу и понижает скорость разворачивания цепей ПЭ, что позволяет растянуть матрицу до больших значений. Модуль Юнга матрицы при этом возрастает. Таким образом, модуль Юнга растянутых ПКПС сложным образом складывается из модуля «жесткой» дисперсной фазы и измененной под ее влиянием матрицы. Очевидно, что для получения максимальных значений модуля необходимо сформировать структуру ПКПС так, чтобы дисперсная фаза при растяжении приобрела высокую жесткость без значительного ослабления прочности матрицы. Поиск в этом направлении показал, что ПКПС П – $\text{H}_2(5)$ – Э, где содержание ковалентных связей ПП – ПЭ ограничено посредством обработки живых цепей ПП водородом в течение 5 мин, по модулю несколько превышает показания «чистого» ПП, растянутого в таких же условиях (рис. 3, кривая 5).

Таким образом, совокупность данных, полученных в ходе настоящего исследования, подтверждает возможность использования межфазных взаимодействий в полимерных композициях для торможения релаксационных процессов, направленных на сворачивание цепей в клубок.

ЛИТЕРАТУРА

- Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976. 288 с.
- Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980. 280 с.
- Тюдзе Р., Кавай Т. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1977, 173 с.
- Попов В. П., Гольденберг А. Л., Неткач Л. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 750.
- Попов В. П., Неткач Л. А., Давыдова А. А., Волошин И. А., Белозеров В. Пласт. массы, 1977, № 6, с. 69.

6. Маргынов М. А., Вылегжанина Е. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 96.
7. Селихова В. И., Бакеев Н. Ф., Зубов Ю. А., Котов Н. М., Сухов Ф. Ф., Ширец В. С., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1814.
8. Попов В. П., Купцов С. А., Антипов Е. М., Неткач Л. А., Ремизова А. Л. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 10, с. 723.
9. Swan R. R. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, № 164, p. 409.
10. Pennigs A. J. In: 28th Macromolec. Symp. Amherst «Internat. Union Pure and Appl. Chem.», 1982, p. 641.
11. Rae K. D., Newman B. A., Sham T. P. J. Mater. Sci., 1977, v. 12, № 9, p. 1793.
12. Сверхвысокомодульные полимеры/Под ред. Чиферри А., Уорда И. Л.: Химия, 1983. 272 с.
13. Yamada K., Takayanagi M. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 9, p. 3479.

Грозненский филиал
Охтинского научно-производственного
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию
15.VI.1984

ON POSSIBLE MECHANISM OF UNFOLDING OF MACROMOLECULES IN POLYMER COMPOSITIONS

Popov V. P., Frenkel' S. Ya., Kuptsov S. A., Antipov Ye. M.

Summary

The possibility to use the covalent bonding between different polymer phases in compositions obtained by successive synthesis of PP and PE on the surface of organometallic Ziegler-Natta catalysts ($TiCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$) for unfolding of chains along the PP – PE interface has been studied. It was shown by X-ray analysis and DTA that these bonding permitted to preserve the nascent fibrils containing the unfolded chains, to obtain the nematic hexagonal phase of PE in the oriented state in the 409–443 K temperature range and *o*-rhombic crystallites consisting of unfolded chains and having the melting point up to 415 K.