

УДК 541.64:539.2

**О ПРИРОДЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ  
И ИХ ВЗАИМОСВЯЗИ СО СВОЙСТВАМИ  
ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

Алигулиев Р. М., Ованесова Г. С., Хитеева Д. М., Оганян В. А.

Методами ДТА, калориметрии, широкогоугловой рентгенографии показано наличие в СКЭП нескольких микрокристаллических зон, характеризуемых температурами плавления в интервале 285–365 К. Изучено влияние термической предыстории на поведение низкотемпературных кристаллических модификаций. После отжига наиболее устойчивыми являются микрокристаллические образования с температурой плавления в области 308–315 К. Обнаруженные микрокристаллиты оказывают существенное влияние на термоокислительные и релаксационные свойства олефиновых эластомеров.

При исследовании физико-механических [1, 2], реологических [3, 4] и релаксационных [5–8] свойств аморфных этилен-пропиленовых эластомеров (СКЭП) зафиксировано их необычное поведение. Интерпретация структурных факторов, ответственных за наблюдаемые аномалии, носит в литературе неясный и противоречивый характер, в частности их связывают с наличием глобулярных образований в олефиновых эластомерах.

В работах [5, 6, 9] высказывалось предположение, что специфика поведения в механических силовых полях обусловлена наличием микрокристаллической фазы, которая не обнаруживается рентгеноструктурным анализом из-за ее малых размеров. Теоретический расчет, проведенный с учетом особенностей сополимеризации олефинов на катализаторах Циглера – Натта, показал, что микрокристаллическая фаза может образоваться метиленовыми группами  $-(CH_2)_n-$  с  $n \geq 10$ . Однако эти данные не согласуются с выводами работы [10], где утверждается, что наименьшая длина метиленовой последовательности, обеспечивающая необходимые условия для кристаллизации при комнатной температуре, должна принимать значение  $n=40-42$ .

Так как вероятность образования последовательности такой длины в аморфных олефиновых эластомерах чрезвычайно мала ввиду высокого содержания пропилена в сополимере, это делает практически невозможным образование микрокристаллитов ПЭ типа. Таким образом, в настоящее время нет конкретных представлений о специфичности элементов структуры СКЭП, вызывающих в ряде случаев аномальное поведение данных эластомеров в механических силовых полях.

В настоящей работе была поставлена задача исследовать особенности микроструктуры СКЭП и оценить ее вклад в свойства олефиновых эластомеров.

Объектами исследования служили образцы СКЭП, содержащие 37–42 мол.% пропилена, синтезированные в среде жидкого пропилена на каталитических системах  $VOCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$  (I)  $Ac(Ac_3)V + Al(C_2H_5)_2Cl$  (II).

Выбранные каталитические системы обеспечивали получение рентгеноаморфных образцов, различающихся между собой характером распределения мономерных звеньев в макроцепи: СКЭП-I имел статистическую, а СКЭП-II – более регулярную структуру [5], для сопоставления исследовали олефиновый сополимер марки Висталон-7121 (фирмы «Esso», США), содержащий 22 мол.% пропилена и имеющий степень кристалличности  $K=18\%$ . Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием медного излучения  $Cu K_{\alpha}$  в области широких углов [11]. Состав олефиновых эластомеров исследовали методом ИК-спектро-

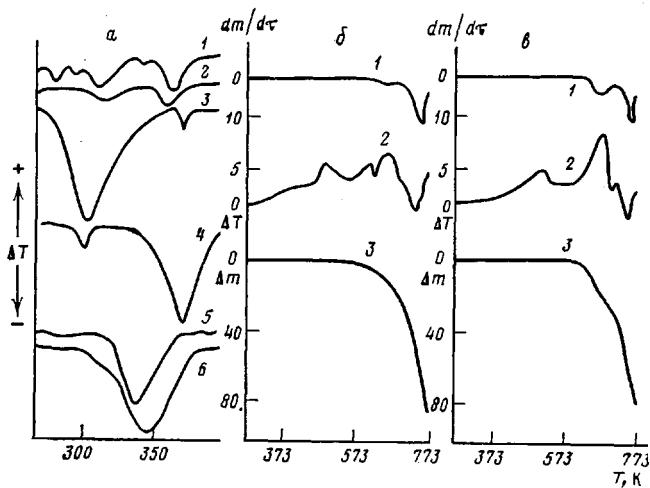


Рис. 1. Кривые ДТА олефиновых эластомеров СКЭП (1–4) и Висталон-7121 (5, 6) (а) и дериватограммы СКЭП-І (б) и СКЭП-ІІ (в). а: 1, 5 – исходные; 2, 6 – отожженные образцы; 3, 4 – фракции СКЭП-І, содержащие микрокристаллиты с  $T_{пл}=308$  (3) и 368 К (4). б, в: 1 – дифференциальная термическая гравиметрия, 2 – ДТА, 3 – термическая гравиметрия

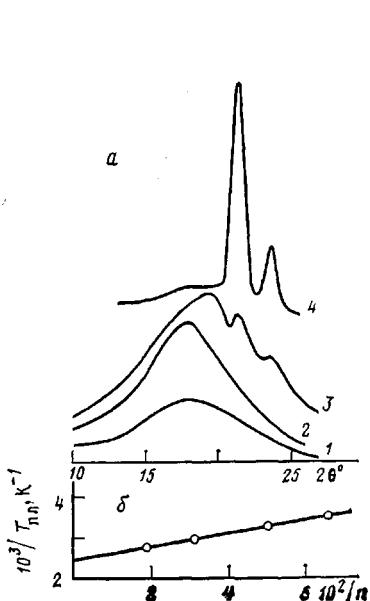


Рис. 2

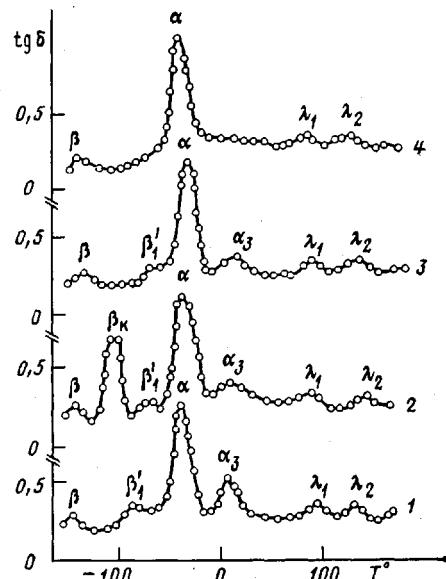


Рис. 3

Рис. 2. Дифрактограммы исследуемых полиолефинов (а) и зависимость  $T_{пл}$  микрокристаллитов в СКЭП от числа углеродных атомов  $n$  в метиленовых блоках в координатах уравнения Флори (б). 1 – СКЭП-ІІ, 2 – СКЭП-І, 3 – фракция СКЭП-І, содержащая микрокристаллиты с  $T_{пл}=368$  К, 4 – ПЭВП

Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь СКЭП-І (1, 2) и СКЭП-ІІ (3, 4), содержащих 17 (1, 3) и 32 мол.% пропилена (2, 4)

скопии по описанной ранее методике [5]. Фракционирование полимеров осуществляли методом медленного фильтрования [12]. Релаксационные свойства эластомеров изучали динамическим механическим методом при частоте 1 Гц [6]. Термофизические исследования проводили на дериватографе МОМ и на калориметре, конструкция которого описана в работе [13]. Кратковременный отжиг образцов осуществляли непосредственно в ячейке калориметра в течение 1,5–2 ч.

На калориметрических и ДТА-кривых (рис. 1, а) образца СКЭП-І, в отличие от СКЭП-ІІ, наблюдается ряд эндотермических процессов, свидетельствующих о плавлении микрокристаллических образований. Для образцов «Висталон-7121» проявляется лишь один широкий эндотермиче-

ский пик, свидетельствующий о наличии микрокристаллитов с температурой плавления 343 К. Обнаруженные в СКЭП микрокристаллические области термически стабильны: процесс отжига существенно не повлиял на картину их проявления. Исключение составляли микрокристаллиты с  $T_{пл}=285$  К, для которых процесс рекристаллизации, по-видимому, более длителен. Выбранные каталитические системы способствуют формированию микрокристаллических областей в основном за счет метиленовых звеньев, так как ПП, синтезированный на их основе, имеет атактическую структуру. Это предположение было подтверждено данными фракционирования: в результате фильтрации СКЭП-1 были выделены фракции, которые содержали микрокристаллиты с  $T_{пл}=308$  и 368 К.

ИК- и рентгенофазовый анализ выделенных фракций показал, что в них преобладают структуры, аналогичные ПЭ. На рентгенодифрактомограмме (рис. 2, а) на фоне аморфного гало СКЭП видны довольно четкие рефлексы при  $2\theta=21,3$  и  $23,6^\circ$ , что характерно для кристаллических структур ПЭ типа. Для выделенных фракций по сравнению с исходным СКЭП свойственно усиление интенсивности полос поглощения при  $720 \text{ см}^{-1}$ , характеризующих наличие полиметиленовых фрагментов  $(-\text{CH}_2-)_n$ . Наличие нескольких температур плавления микрокристаллитов ПЭ типа свидетельствует о возможности различной степени сегрегации метиленовых блоков.

Проведенные исследования подтвердили образование микрокристаллических зон ПЭ типа в олефиновых эластомерах как с низким, так и с высоким (до 42–45 мол. %) содержанием пропилена. При электронно-микроскопических исследованиях СКЭП в режиме микродифракции указанные микрокристаллические образования дают характерную для упорядоченных структур картину. Микрокристаллические структуры равномерно распределены в объеме эластомера и их размеры, определенные методом электронной микроскопии, не превышают 20–50 Å, вследствие чего они практически неощущимы при исследованиях методом рентгеновской дифракции в области больших углов. Количество таких микроблоков в олефиновых эластомерах колеблется в пределах 3–20 вес. % и зависит от состава полимера и примененной каталитической системы. Учитывая значительные трудности, встречающиеся при определении параметров обнаруженных микрокристаллических образований, была предпринята попытка использовать результаты калориметрических исследований. При этом было сделано допущение, что в первом приближении цепь внутри кристалла типа  $(-\text{CH}_2-)_n$  можно представить в виде жесткого стержня. Использование указанного приближения для коротких и средних по длине цепей было теоретически и экспериментально обосновано в работе [14].

Используя предложенную в работе [15] для соединений парафинового ряда, и в частности этилен-пропиленовых сополимеров, зависимость между температурой плавления  $T_{пл}$  вещества и количеством  $n$  углеродных атомов в метиленовой последовательности, представленную в виде

$$T_{пл} = \frac{0,6085_n - 1,75}{0,00149_n + 0,00404} \quad (1)$$

произвели оценку количества метиленовых звеньев в микрокристаллитах с различной степенью сегрегации (таблица). Анализ данных калориметрического исследования СКЭП позволил определить изменение энталпии

**Термодинамические параметры микрокристаллических зон в этилен-пропиленовых эластомерах**

Образец	$n$	$T_{пл}, \text{ К}$	$\Delta H_{пл}, \text{ Дж/кг}$	$\Delta S_{пл}, \text{ Дж/кг·град}$	$K, \%$
СКЭП-1	15	285	515,4	1,81	—
	20	308	1089,4	3,54	0,31
	54	368	1717,9	4,67	0,46
Висталон-7121	33,3	343	7304,5	21,3	15,2

$\Delta H_{\text{пл}}$  микрокристаллитов в каждом конкретном случае. Полученные результаты представлены графически (рис. 2, б) в терминах уравнения Флори [16]

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^{\circ}} = \frac{2R}{\Delta H_{\text{пл}}} \cdot \frac{1}{n}, \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $n$  – количество углеродных атомов,  $T_{\text{пл}}^{\circ}$  – равновесная температура плавления,  $\Delta H_{\text{пл}}$  – изменение энталпии плавления микрокристаллитов. Линейный характер зависимости  $1/T_{\text{пл}}$  от  $1/n$  подтверждает правомочность применения уравнения (2) и сделанных нами допущений. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает значение  $T_{\text{пл}}$ , равное 412 К. Следовательно, экстраполяция температур плавления микрокристаллических зон в олефиновых эластомерах, образуемых полиметиленовыми блоками типа  $(-\text{CH}_2-)_n$ , приводит к значению равновесной температуры плавления ПЭ, которая (согласно работе [17]) равна 400–414 К. Таким образом, калориметрические данные подтверждают тот факт, что структурные особенности СКЭП обусловлены наличием микрокристаллитов ПЭ типа. Рассчитанные нами термодинамические параметры процесса плавления микрокристаллических образований в СКЭП приведены в таблице.

При этом степень кристалличности  $K$  исследованных эластомеров оценивали по формуле

$$K = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{пл}}^*} \cdot 100\%,$$

где  $\Delta H_{\text{пл}}$  – экспериментально найденная теплота плавления;  $\Delta H_{\text{пл}}^*$  – теплота плавления полимера  $K=100\%$ , которая для ПЭ равна 284 кДж/кг [18]. Выявленные особенности структуры олефиновых эластомеров позволяют обосновать различие в протекании процессов термоокислительной деструкции СКЭП, полученных на различных каталитических системах. Так, эластомер СКЭП-II, не содержащий микрокристаллиты, судя по данным ДТГ (рис. 1, б, в), разлагается в два этапа, причем скорость деструкции на первом этапе в 2 раза превышает скорость разложения образца СКЭП-I, содержащего микрокристаллические участки. Поскольку первая стадия деструкции лимитируется процессом распада полимерных гидроперекисей, то вполне вероятно, что существующие микрокристаллические зоны в некоторой степени ограничивают уязвимость участков полимерных цепей к воздействию кислорода.

Интересно рассмотреть некоторые наблюдавшиеся аномалии в спектрах тепловой подвижности СКЭП, полученных в механическом силовом поле (рис. 3) с учетом обнаруженной специфики строения структуры. Характерным для всех трех исследованных эластомеров являются релаксационные  $\beta$ - и  $\alpha$ -переходы, природа которых обсуждалась в литературе [19]. Согласно интерпретации работы [20], в  $\beta$ -процесс вовлекаются мелкомасштабные участки основной макроцепи, состоящей из двух-четырех групп  $-\text{CH}_2-$ . В  $\alpha$ -процессе стеклования участвуют свободные сегменты полимерной цепи в 20–25 групп  $-\text{CH}_2-$ . Для всех исследованных эластомеров характерна общность механизма  $\lambda$ -процессов, относимых на подвижность флуктуационных микроблоков [20]. Появление микрокристаллических образований в полимере вызывает новые процессы тепловой подвижности, причем их многообразие и интенсивность проявления определяются в первую очередь их спецификой. Так, в спектрах внутреннего трения СКЭП-I и «Висталон-7121» появляются  $\beta_1'$ -,  $\alpha_3$ - и  $\delta_1$ -процессы. В  $\beta_1'$ -процессе участвуют те же кинетические единицы, что и в  $\beta$ -процессе, но они находятся в более сложных энергетических условиях. Процесс, аналогичный этому, был зафиксирован в ПЭНП и отнесен к подвижности нескольких групп  $-\text{CH}_2-$  в дефектных областях кристаллического полиолефина, он был назван нами  $\beta_1'$ -процессом. Из сравнения спектров исследованных олефиновых эластомеров видно, что по мере увеличения в них содержания микрокристаллических образований интенсивность пика  $\beta_1'$ -процесса возрастает. Так как обнаруженные в кристаллических полиоле-

финах  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -процессы отражают сегментальную подвижность вполне определенного типа [21], вновь обнаруженный процесс назван  $\alpha_3$ -процессом. Он отражает сегментальную подвижность с более высокой, чем в  $\alpha$ -процессе, энергией активации. Вполне вероятно, что подвижность сегментов в микроупорядоченных зонах или в переходных к ним слоях затруднена и для ее реализации требуется несколько большая энергия активации. Интенсивность  $\alpha_3$ -перехода очень сильно зависит от содержания микрокристаллитов. При этом наличие хорошо развитой кристаллической фазы у образцов «Висталон-7121», смещая  $\alpha$ -процесс в сторону более высоких температур относительно эластомеров СКЭП-І и СКЭП-ІІ, вызывает некоторое подавление  $\beta_1'$ - и  $\alpha_3$ -релаксационных переходов.

Названный нами [20]  $\delta_1$ -медленный релаксационный переход не может быть отнесен к процессам химической релаксации, так как энергия его активации сравнительно низка (88 кДж/моль), в то же время она выше, чем энергия  $\lambda_1$ -процессов. Предположительно данный процесс может быть связан с подвижностью выявленных в структуре эластомеров микрокристаллических зон, действующих как частицы наполнителя, поскольку  $\delta_1$ -процесс по своей природе весьма близок к  $\phi$ -процессам релаксации в наполненных эластомерных системах.

Несомненный интерес представляет новый  $\beta_K$ -переход, обнаруженный в образце СКЭП-І и не имеющий аналогов для остальных исследованных эластомеров. Интерпретация этого перехода требует детального рассмотрения имеющихся сведений о процессах тепловой подвижности в различных силовых полях и явится предметом ближайшего сообщения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bahadur S., Ludema K. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 2, p. 361.
2. Krikham M. C. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, № 5, p. 1099.
3. Зотеев Н. П., Бартенев Г. М., Ермилова Н. В., Зотеева О. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1311.
4. Tokita N., Scott R. Rubber Chem. Technol., 1969, v. 42, № 3, p. 944.
5. Сеидов Н. М., Алигулиев Р. М., Абасов А. И. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 10, № 9, с. 2107.
6. Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Мамедов А. А., Оганян В. А. Докл. АН АзССР, 1983, т. 39, № 2, с. 37.
7. Starweather U. W. Macromolecules, 1980, v. 13, № 4, p. 892.
8. Бойер Р. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968. 384 с.
9. Morimoto M., Okamoto Y. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 11, p. 2795.
10. Макаревич Н. И., Сушко Н. И. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2540.
11. Weidinger A., Hermans P. H. Macromolec. Chem., 1961, v. 50, p. 98.
12. Ковалев Н. Ф., Цыпкина И. М., Кармин Б. К. Пром-сть синтетического каучука, 1974, № 7, с. 4.
13. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. 216 с.
14. Гофман Д. Д., Вильямс Г., Пассаглиа Е. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 193.
15. Ke B. J. Polymer Sci., 1962, v. 61, № 171, p. 47.
16. Манделькерн М. Н. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966. 336 с.
17. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1972. 220 с.
18. Владовская С. Г., Баранов В. Г. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 258.
19. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
20. Aliguliev R. M., Khiteyeva D. M., Mamedov A. A., Bartenev G. M. In: Structure and Properties. IUPAC Macro'83. Bucharest, 1981, IV 69, p. 248.
21. Алигулиев Р. М., Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1842.
22. Алигулиев Р. М., Бартенев Г. М., Хитеева Д. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 23, № 9, с. 2003.

Всесоюзный научно-исследовательский  
технологический институт по получению  
и переработке олефинов

Поступила в редакцию  
5.XI.1984

**ON THE NATURE OF MICROCRYSTALLINE FORMATIONS  
AND THEIR CORRELATION WITH PROPERTIES  
OF ETHYLENE-PROPYLENE RUBBERS**

**Aliguliev R. M., Ovanesova G. S., Khiteeva D. M., Oganyan V. A.**

**S u m m a r y**

The existence of several microcrystalline zones in ethylene-propylene rubber having the melting points in the 285-365 K range has been shown with the aid of DTA, calorimetry and wide-angle X-ray analysis methods. The influence of thermal prehistory on behavior of low-temperature crystalline modifications has been studied. After annealing the more stable are microcrystallites having the melting point in the 308-315 K range. The presence of microcrystallites affects essentially thermooxidative and relaxational properties of olefine rubbers.