

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Алигулиев Р. М., Оганян В. А., Юрханов В. Б., Ибрагимов Х. Д.

Исследована микроструктура этиленпропиленовых сополимеров методами калориметрии, светорассеяния, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Показано, что микротактичность макроцепи сополимеров существенно влияет на его температуру стеклования. Для определения функциональной зависимости температуры стеклования от состава сополимера применено модифицированное нами уравнение Гордона – Тейлора – Вуда, удовлетворительно описывающее экспериментальные данные в широком диапазоне составов. Графически найдены температуры стеклования полиэтилена, изо- и синдиотактических полипропиленов, которые хорошо согласуются с литературными данными.

Сополимеры на базе низкомолекулярных олефинов являются перспективными эластомерами многоцелевого назначения. Однако взаимосвязь структурных факторов со свойствами указанных эластомеров изучена еще недостаточно, что препятствует их более эффективному применению в различных условиях эксплуатации, в частности в низкотемпературном диапазоне.

Известно, что свойства сополимеров СКЭП существенно зависят от соотношения этилена к пропилену в макроцепях эластомера, т. е. мономерного состава [1]; данному вопросу посвящено значительное количество работ. В исследованиях подобного рода особый интерес представляет изучение влияния структурного параметра на температуру стеклования  $T_c$ , которая является важнейшей характеристикой полимера. В работах [2–4] показано, что в зависимости от мономерного состава СКЭП значение  $T_c$  проходит через минимум для сополимера, содержащего 0,35–0,4 мольных долей  $W_{\text{пп}}$  пропилена. В то же время в работах [2, 5] было отмечено, что увеличение содержания пропилена выше указанного значения в макроцепи в ряде случаев приводит к неожиданному снижению значений  $T_c$ .

Данный эффект особенно наглядно проявляется при исследовании узких фракций образцов СКЭП [2, 6].

Таким образом, приведенные литературные данные свидетельствуют о сложном и противоречивом влиянии мономерного состава СКЭП на его  $T_c$ , причины этого явления неясны, что и определило цель настоящей работы.

Объектами исследования служили образцы СКЭП, синтезированные на катализической системе триацетилакетонат ванадия – диэтилалюминийхлорид  $[\text{Ac}_3\text{V} + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]$ . Выбор этой катализической системы обусловлен тем, что структура полученных полимеров характеризуется статистическим распределением мономерных звеньев [7]. Фракционирование образцов осуществляли методом дробного осаждения. Молекулярные массы выделенных фракций определяли методом светорассеяния на приборе ФПС-3 и их значения подбирались таким образом, чтобы исключить влияние данного молекулярного параметра на температуру стеклования. Содержание пропилена в цепи определяли с помощью ИК-спектроскопии на приборе UR-20 [7]. Для уточнения мономерного состава фракций и изучения микроструктуры, был проведен их анализ методом ЯМР  $^1\text{H}$  на спектрометре РЯ-2310 на частоте 60 МГц [8], ЯМР-спектры снимали с растворов фракций СКЭП в  $\text{CCl}_4$ . Теплофизические свойства определяли на калориметре, конструкция которого описана в работе [9]. Значение  $T_c$  исследованных полимеров находили по методу ка-

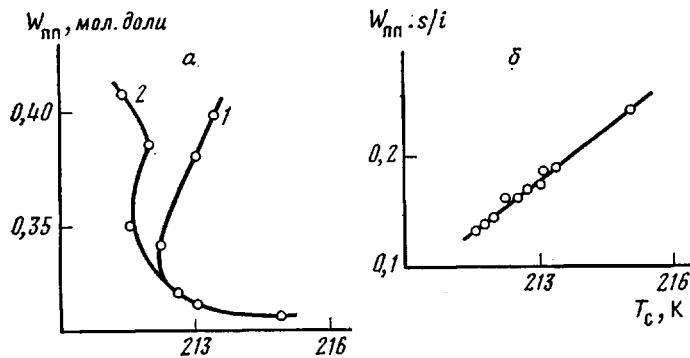


Рис. 1. Влияние состава сополимера на его  $T_c$ . а: 1 — нормальная зависимость, 2 — аномальная; б — зависимость после нормировки на фактор микротактичности  $i/s$

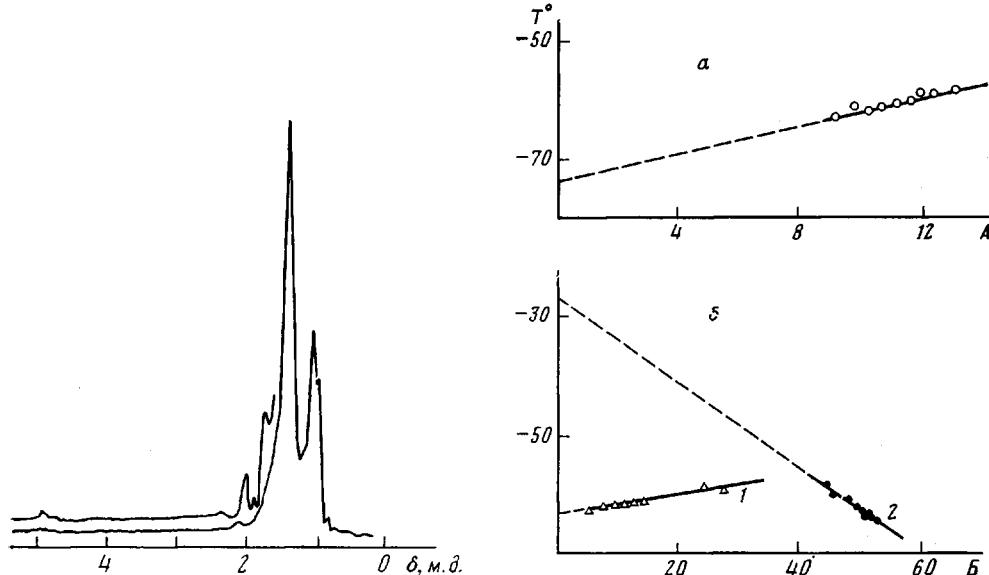


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Спектр ЯМР высокого разрешения фракции СКЭП. Участок спектра 2–5 м. д. приведен с большим увеличением

Рис. 3. Зависимости  $T_c$  от состава СКЭП, полученные из уравнений (2) (а) и (3) (б) при стремлении параметров  $i/s$  (1) и  $s/i$  (2) к нулю  $A = (T_{c2} - T_c) \left( \frac{W_{\text{пп}} \cdot s/i}{1 - W_{\text{пп}}} \right)$ ,

$$B = (T_{c2} - T_{c1}) \left( \frac{W_{\text{пп}} i/s}{1 - W_{\text{пп}}} \right)$$

сательных в точке перегиба кривой зависимости  $C_p$  от температуры [10]. Характеристики и свойства выделенных фракций СКЭП сведены в таблицу.

На рис. 1, а приведена зависимость  $T_c = f(W_{\text{пп}})$  для выделенных фракций СКЭП, из которой следует, что при увеличении содержания пропилена в цепи наблюдается как повышение значений  $T_c$  (кривая 1), так и ее аномальное снижение (кривая 2), т. е. реализуются все рассмотренные выше случаи.

При анализе влияния состава статистических сополимеров на их  $T_c$  часто используется уравнение Гордона — Тейлора — Вуда [11, 12]

$$T_c = K \left[ (T_{c2} - T_c) \left( \frac{W}{1 - W} \right) \right] + T_{c1}, \quad (1)$$

где  $T_c$  — температура стеклования сополимера,  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  — температура стеклования гомополимеров,  $K$  — константа сополимера,  $W$  — мольная

доля сомономера. Однако применимость этого уравнения для СКЭП ограничивается содержанием 50 вес.% этилена в сополимере, вследствие чего обработка экспериментальных данных с помощью уравнения Гордона — Тейлора — Вуда для широкого диапазона составов не представляется возможной. Учитывая тот факт, что уравнение (1) успешно применялось для широкого класса статистических сополимеров, логично предположить существование дополнительного структурного параметра, ответственного за неопределенный и сложный вид зависимости  $T_c = f(W_{pp})$ . С этой целью была детально проанализирована микроструктура исследованных фракций СКЭП методом ЯМР 'Н. На рис. 2 представлен характерный спектр для фракционированных образцов СКЭП. Сигнал  $\delta=0,82$  м. д. принадлежит концевым группам СН<sub>3</sub> сополимера. Пропиленовым звеньям соответствует сигнал на 1,12 м. д., который имеет форму, характерную для атактической конфигурации [8]. Большой пик на 1,48 м. д. проявляется в результате вклада метиленовых последовательностей  $-(\text{CH}_2)_n-$ , где  $n \geq 5$ . Сигнал  $\delta=1,85$  м. д. принадлежит протонам  $\alpha$ -СН<sub>3</sub>-групп, а  $\delta=-1,92$  м. д. протонам  $\alpha$ -СН<sub>3</sub>-групп. Широкие сигналы с центрами  $\delta=-2,18$  м. д. и  $\delta=2,51$  м. д. относятся к группам СН, находящимся в  $\alpha$ -положении к двойным связям.

Наиболее существенно различия образцов проявляются при сравнении изотактических и синдиотактических звеньев пропилена. Поскольку в изотактических пропиленовых блоках метиленовые протоны геометрически неэквивалентны, они дают сложный *AB* мультиплет, высокопольная часть которого видна при  $\delta=0,72$  м. д., а низкопольная налагается на сигнал  $-(\text{CH}_2)_n-$  метиленовых блоков. В синдиотактических пропиленовых блоках метиленовые протоны должны быть магнитно эквивалентны и давать одну синглетную линию на  $\delta=1,25$  м. д. Учет отношения этих вкладов *i/s* можно использовать для оценки тактичности исследуемых фракций СКЭП. Изменение значений данного фактора обусловлено нарушением пространственной симметрии участков макромолекул, содержащих пропиленовые звенья, в результате чего возможно существование большого числа промежуточных микроструктур в сополимере. Таким образом, полученные величины отношения *i/s* позволяют получить информацию относительно стереохимической конфигурации макромолекул, исследуемых фракций СКЭП (таблица).

Для оценки вклада параметра микротактичности в зависимость  $T_c$  — состав сополимера было проведено нормирование величины  $W_{pp}$  на фактор *i/s*. Результаты этой операции представлены на рис. 1, б, где в отличие от уже приведенных данных (рис. 1, а), наблюдается линейная зависимость между  $T_c$  и  $W_{pp} s/i$ . Таким образом, параметр микротактичности наряду с составом сополимера проявляет себя как важный структурный фактор, определяющий низкотемпературные характеристики СКЭП. В связи с этим интересно проанализировать полученные экспериментальные данные с помощью модифицированного нами уравнения Гордона — Тейлора — Вуда, которое с учетом параметра микротактичности примет вид

$$T_c = K \left[ (T_{c2} - T_c) \left( \frac{W_{pp}s/i}{1 - W_{pp}} \right) \right] + T_{c1} \quad (2)$$

Здесь  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  — температуры стеклования ПЭ и ПП соответственно.

#### Характеристики фракций СКЭП

$M_w \cdot 10^{-6}$ фракции	Содержание пропилена, мол. %	<i>i/s</i>	$T_c$ , К	$M_w \cdot 10^{-6}$ фракции	Содержание пропилена, мол. %	<i>i/s</i>	$T_c$ , К
0,064	0,420	3,18	211,5	0,120	0,340	2,10	212,5
0,073	0,400	2,13	213,5	0,125	0,320	1,92	212,6
0,085	0,385	2,64	212,0	0,175	0,315	1,74	213,0
0,110	0,380	2,11	213,0	0,750	0,308	1,28	215,0
0,112	0,350	2,48	211,6				

С этой целью нами на катализитической системе, описанной выше, был синтезирован атактический ПП, температура стеклования которого составила 253 К. Данное значение было подставлено в уравнение (2).

Результаты, полученные в координатах модифицированного уравнения Гордона – Тейлора – Вуда (рис. 3, а), свидетельствуют о том, что все экспериментальные точки ложатся на единую прямую. Линейная зависимость, свидетельствует о применимости уравнения (2) для олефиновых сополимеров в отличие от уравнения (1), что подтверждает изложенное выше предположение о возможном влиянии стереоизомеров на  $T_c$  СКЭП в широком диапазоне составов. Экстраполяция значений  $T_c$  на нулевое содержание пропилена в СКЭП позволяет определить температуру стеклования аморфной фазы ПЭ, которая оказывается равной 199 К, что хорошо согласуется с данными работ [13, 14], где аналогичные результаты были получены путем непосредственных измерений. Используя данный подход, можно объяснить наблюдаемый разброс значений  $T_c$  для ПЭ (от 150 до 192 К) при ее определении простой экстраполяцией для сополимеров с различным содержанием пропилена, но без учета микротактичности макромолекул [15–17]. Модифицированное уравнение Гордона – Тейлора – Вуда позволяет также оценить значение  $T_c$  синдиотактического и изотактического ПП. Для этого необходимо привести выражение (2) к виду

$$T_c = \frac{1}{K} \left[ (T_c - T_{c1}) \left( \frac{W_{\text{ПЭ}}/s}{1 - W_{\text{ПЭ}}} \right) \right] + T_{c2} \quad (3)$$

и учесть, что стремление параметра ( $i/s$ ) к нулю характеризует преобладание в сополимере структур синдиотактического типа, а при ( $s/i$ ) к нулю – изотактического. В этом случае (рис. 2, б) экстраполяция полученных линейных зависимостей приводит к значениям  $T_c = 249$  и 209 К для синдиотактического и изотактического ПП соответственно, что хорошо согласуется с данными работ [18, 19].

Обращает на себя внимание тот факт, что  $T_c$  изотактического ПП значительно ниже, чем у синдиотактического ПП. Столь низкое значение  $T_c$  изотактического ПП было подробно рассмотрено в работе [18] при использовании метода релаксационной спектрометрии.

Аналогичный результат был зафиксирован в работе [20] для ПММА, где  $T_c$  для синдиотактического ПММА (409 К) значительно превышало таковую для изотактического (342 К).

Таким образом, анализ полученных в настоящей работе результатов свидетельствует о существенном влиянии микротактичности на  $T_c$  этилен-пропиленовых сополимеров и позволяет прогнозировать условия синтеза СКЭП, который характеризовался бы необходимыми низкотемпературными свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Сейдов Н. М. Новые синтетические каучуки на основе этилена и олефинов. Баку: Элм, 1981, с. 192.
- Mauer G. Rubber Chem. and Technol., 1965, v. 38, № 4, p. 979.
- Baldwin F. P., Ver Strate G. Rubber Chem. and Technol., 1972, v. 45, N, p. 709.
- Миронюк В. П., Сидорович Е. А., Афанасьев Н. Д., Брод-Каррэ Т. В. Каучук и резина, 1981, № 3, с. 8.
- Morimoto M., Okamoto Y. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, p. 2795.
- Krespi D. La Chem. Industr., 1973, v. 55, № 2, p. 130.
- Сейдов Н. М., Алигулиев Р. М., Абасов А. И. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 10, № 9, с. 2107.
- Stepling F. C. J. Polymer Sci. A-2, 1964, v. 6, № 4, p. 1815.
- Годовский Ю. К. Теплофизические свойства полимеров. М.: Химия, 1974. 216 с.
- Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973, с. 240.
- Gordon M., Taylor J. S. J. Appl. Chem., 1952, v. 2, p. 493.
- Иллерс К. Химия и технология полимеров, 1967, № 5, с. 98.
- Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 2167.
- Bartenev G. M., Aligulyev R. M. Acta Polymerica, 1982, B. 33, № 5, S. 305.
- Garret R. Rubber and Plast. Age, 1965, v. 46, № 8, p. 917.
- Bayer R. F. Polymer Engng and Sci., 1968, v. 8, № 3, p. 161.
- Faucher G. A., Koleske G. V. Polymer, 1968, № 9, p. 44.
- Алигулиев Р. М., Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 24, № 6, с. 1236.

19. Arichit S., Pedram M. Y., Cowie G. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, № 2, p. 107.  
20. Ван-Кревелен Д. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.  
416 с.

Всесоюзный научно-исследовательский  
технологический институт по получению  
и переработке низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию  
6.VIII.1985

## INFLUENCE OF MICROTACTICITY ON GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMERS

Aliguliev R. M., Oganyan V. A., Yurkhanov V. Ye., Ibragimov Kh. D.

### S u m m a r y

Microstructure of ethylene-propylene copolymers has been studied by calorimetry, light scattering, IR- and NMR-spectroscopy methods. Microtacticity of copolymer chains was shown to affect essentially  $T_g$ . The modified Gordon-Teilor-Wood equation satisfactorily describes the experimental data on the dependence of  $T_g$  on the copolymer composition in the wide composition range. Graphically found  $T_g$  of PE, iso- and syndiotactic PP coincide with literature data.