

УДК 541.64:539.2

© 1989 Н. С. Ениколопян, Л. Н. Распопов, А. Д. Помогайло,  
 Ф. А. Хрисостомов, А. М. Бочкин, В. В. Филиппов,  
 В. Г. Никольский

**СТРУКТУРА И ПЛОТНОСТЬ АМОРФНОЙ  
 И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ  
 НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ**

Изучена структура линейного полиэтилена низкой плотности, получаемого на бифункциональных металлокомплексных катализаторах Ti(IV) или V(IV) и Ni(II), закрепленных на полимерных носителях. Показано, что плотность кристаллической и аморфной фаз изменяется с изменением степени разветвленности. Структура образцов подтверждена данными рентгеноструктурного анализа, методами денситометрии и РГД. Установлена зависимость основных физико-механических свойств полимера от степени разветвленности.

Каталитический синтез линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) основывается на введении в цепь ПЭ коротко- и среднечепочечных ответвлений в ходе сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами от  $C_3$  до  $C_{10}$  при низком давлении в присутствии металлоорганических катализаторов [1, 2]. Процесс осуществляется в суспензии, растворе или в газовой фазе (в псевдоожженном слое или в реакторе с мешалкой). Содержание сомономера или смеси сомономеров в ЛПЭНП составляет, как правило, 1–8 мол. % и определяет (в сочетании с условиями синтеза) основные характеристики образующегося продукта: его ММ, ММР, степень кристалличности  $\chi$  и разветвленности (СР), представляющую собой число боковых ответвлений на 1000 углеродных атомов, а также плотность (0,92–0,94 г/см<sup>3</sup>) [3].

Одним из эффективных путей получения ЛПЭНП является каталитическая сополимеризация этилена с бутенем-1 *in situ*, образующимся в присутствии бифункциональных (бицентровых) катализаторов. Сущность метода заключается в закреплении двух разнородных активных центров (димеризующего этилен Ni(II) и сополимеризующего его с образующимся бутеном-1 Ti(IV) или V(IV)) в пределах «микроклетки» одного полимерного носителя — на его поверхности [4], либо в объеме геля [5]. Однако, поскольку на «никелевых» центрах возможно образование заметных количеств тримеров (гексенов) и следовых — тетрамеров, формирующийся ЛПЭНП кроме этильных может содержать небольшие количества бутильных и даже гексильных ответвлений. Это обстоятельство позволяет выделить такой ЛПЭНП в особый вид сополимеров олефинов, который из известных сополимеров ближе всех к древовидному ПЭНП.

Важнейшими параметрами, характеризующими надмолекулярную структуру ЛПЭНП и во многом определяющими механические свойства, являются плотность аморфной и кристаллической фаз и их соотношение, которые в основном определяются составом полимера и способом его получения.

В настоящей работе изучена структура и плотность аморфной и кристаллической фаз ЛПЭНП, полученных на бицентровых иммобилизованных катализаторах, в широком диапазоне СР.

ЛПЭНП получали на иммобилизованных каталитических системах: ПЭ — привитая ПАК (ПЭ—ПАК), на которой были закреплены  $Ni(OOCCH_3)_2$  и  $VCl_4$  со статистическим закреплением переходных металлов [6], ПЭ — ПАК, модифицированная  $BuMgCl$ , на которой был закреплен  $TiCl_4$  [7] в сочетании с  $Ti(OBu)_4$ .

Сокатализатором для первой системы служил  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ , для второй —  $\text{AlEt}_3$ . Состав газовой фазы в ходе сополимеризации контролировали хроматографически, степень разветвленности ЛПЭНП, выраженную числом боковых ответвлений на 1000 атомов С, определяли методом ИК-спектроскопии по методике [8] и контролировали методом ЯМР.

Образцы для исследований толщиной до 0,5 мм готовили прессованием между плоскими пластинами, нагретыми до  $155^\circ$ , затем половину образцов охлаждали в прессе со скоростью 1 К/мин, а другую — в ледяной воде, что обеспечивало скорость охлаждения около 1000 К/мин. Плотность образцов  $\rho$  находили или гидростатическим взвешиванием, или в градиентной трубе с точностью  $\pm 0,1\%$ , степень кристалличности  $\chi$  — методом рентгеноструктурного анализа с точностью не ниже  $\pm 3\%$ . Угловое положение рефлексов [200] и [110] на рентгенограммах ЛПЭНП определяли с помощью нанесенного на поверхность плоского препарата полимера небольшого количества графита, сильный рефлекс [002] которого, находящийся достаточно близко к рефлексам ЛПЭНП ( $2\theta = 26^\circ 42'$ ), служил в качестве углового репера. Межмолекулярные параметры кристаллической решетки  $a$  и  $b$  рассчитывали по известному соотношению Вульфа — Брэгга

$$\left( \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)^2 = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

где  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$  ( $\text{CuK}_\alpha$ -линия), а плотность кристаллической фазы  $\rho_k$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ ) — по формуле, взятой из работы Свэна [9]:

$$\rho_k = \frac{2 \cdot 46,564 \cdot 10^{-24}}{abc \cdot 10^{-24}}$$

Физико-механические характеристики ЛПЭНП определяли из кривых одноосного растяжения образцов, деформируемых со скоростью 2 мин $^{-1}$ .

Образцы для РТЛ-исследований вакуумировали при 293 К и 1 Па в течение 1 ч, охлаждали до 77 К, облучали  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  до дозы 10 кГр, а затем разогревали со скоростью 23 К/мин, регистрируя при этом кривую РТЛ.

С точки зрения физики и механики полукристаллические полимеры, в том числе и ЛПЭНП, состоящие из кристаллической и аморфной фаз, связанных друг с другом проходными цепями, представляют бикомпонентные смеси с более-менее совершенной адгезией. Их свойства определяются только соотношением фаз, которые теорией подразумеваются постоянными (например, плотность), не зависящими ни от соотношения фаз, ни от ММ полимера, ни от количества и размера боковых групп в основной цепи в пределах полимергомолога.

Однако анализ экспериментальных литературных данных [10—13] показывает, что такие допущения, в частности по отношению к плотности аморфной и кристаллической фаз, даже в пределах одного полимергомолога неверны.

По литературным данным [10], метод рентгеноструктурного анализа дает постоянную величину плотности аморфной фазы ПЭ  $\rho_a$ , равную  $0,855 \text{ г}/\text{см}^3$  и не зависящую от ММ полимера. Но уже приведение в соответствие плотности образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ  $\rho$  с его степенью кристалличности  $\chi$  в соотношении

$$\rho_k^{-1}\chi + \rho_a^{-1}(1-\chi) = \rho^{-1}, \quad (1)$$

где  $\rho_k$  — плотность кристаллической фазы ПЭ, равная для орторомбической системы кристалла постоянной величине  $1,014 \text{ г}/\text{см}^3$ , требует допущения, что  $\rho_a$  растет при увеличении ММ, принимая значения, большие 0,855 [11].

Непостоянство  $\rho_a$  подтверждает также тщательный анализ теплофизических (по данным дилатометрии) свойств различных типов ПЭ [12], для которых  $\rho_a$  находится в интервале 0,85—0,92.

Известно также, что спонтанное образование или искусственное введение в ПЭ короткоцепочных боковых ответвлений приводит к локальным нарушениям трехмерной решетки кристаллита, вследствие чего увеличиваются средние величины межмолекулярных параметров его элементарной ячейки  $a$  и  $b$ . Это сопровождается общим снижением  $\rho_k$  таких сополимеров и ПЭ. Так, при увеличении метильных ответвлений от 0 до 80

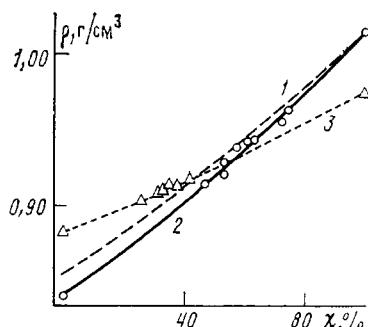


Рис. 1

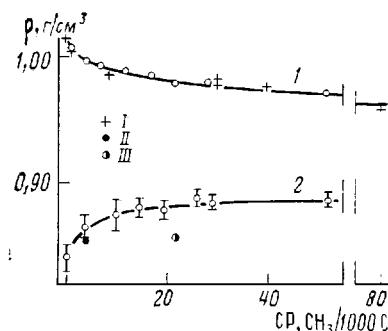


Рис. 2

Рис. 1. Соотношение между плотностью и степенью кристалличности образцов ПЭ (1) и ЛПЭНП (2, 3): 1 –  $CP \sim 0$ ,  $\rho_k = 1,014$  и  $\rho_a = 0,855$  г/см<sup>3</sup>; 2 –  $CP \sim 0$ ,  $\rho_k \approx 1,014$  и  $\rho_a = 0,841$ ; 3 –  $CP = 29,1$ ;  $\rho_k = 0,975$  и  $\rho_a = 0,883$  г/см<sup>3</sup>

Рис. 2. Зависимость плотности кристаллической (1) и аморфной фаз ЛПЭНП (2) от степени разветвленности. Точки I на кривой 1 взяты из работы [13], точки II и III под кривой 2 соответствуют ПЭВП и ПЭНП

$CH_3$ -групп на 1000 атомов углерода параметры  $a$  и  $b$  возрастают соответственно от 7,36 и 4,92 Å до 7,68 и 5,00 Å, внутримолекулярный параметр  $c$  при этом сохраняется постоянным и равным 2,534 Å. В результате увеличения  $a$  и  $b$   $\rho_k$  снижается от теоретически возможной величины 1,014 до 0,956 г/см<sup>3</sup> [13].

Рядом авторов было также показано, что на параметры элементарной ячейки сополимеров этилена влияют не только степень разветвленности и длина ответвлений, но и условия кристаллизации – условия отжига и закалки прессованных полимеров. Так, в частности, при изотермической кристаллизации сополимеров на межмолекулярные параметры элементарной ячейки влияют только короткоцепочечные (метильные и этильные) ответвления, тогда как длинноцепочечные ( $C_3$ ,  $C_4$ , вплоть до  $C_{10}$ ) кристаллической решеткой отторгаются в аморфную фазу или образуют ее сами, уменьшая степень кристалличности сополимера, но не затрагивая параметров ячейки [14].

Таким образом, ни один из важнейших параметров, характеризующих надмолекулярную структуру полимеров и сополимеров на основе этилена, и во многом определяющих их механические свойства, т. е. ни  $\rho_k$  и ни  $\rho_a$ , постоянными величинами не являются и могут изменяться в зависимости от строения полимерной цепи, т. е. от разветвленности, ММ и условий кристаллизации в сравнительно широких пределах. Это в значительной мере затрудняет трактовку физико-механических свойств полимеров в терминах надмолекулярного строения [15], так как свойства аморфной и кристаллической фаз оказываются не вполне определенными.

В настоящее время не вызывает сомнения тот факт, что ЛПЭНП не может быть полным аналогом ПЭНП, имеющего длинноцепочечную древовидную структуру макромолекулы, открытую еще в 30-х годах Штаудингером. Кроме того, сополимеризация этилена с высшими  $\alpha$ -олефинами вследствие большой разницы в константах относительной реакционной способности мономеров, а также в связи с эффективным участием сомономера в реакциях обрыва растущих цепей приводит к неравномерному распределению сомономера как внутри одной цепи, так и между цепями. В результате оказывается, что низкомолекулярная фракция сополимера обогащена сомономером, а высокомолекулярная, наоборот, им обеднена. Такие сополимеры похожи на пластифицированные низкомолекулярными (или олигомерными) добавками гомополимеры, чем на ПЭНП, аналогом которого они должны были бы быть.

Проанализируем соотношение между структурой ЛПЭНП, получаемого на бицентровых каталитических системах, в частности между  $CP$ ,  $\rho_a$  и  $\rho_k$ ; ММ исследованных образцов, оцениваемая по индексу текучести рас-

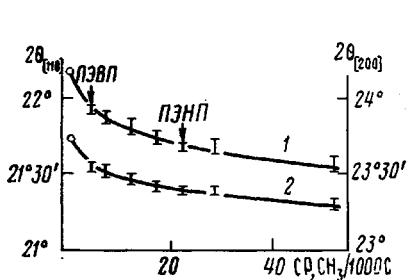


Рис. 3

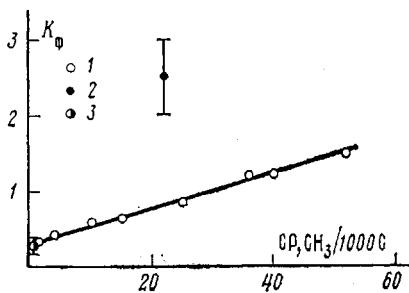


Рис. 5

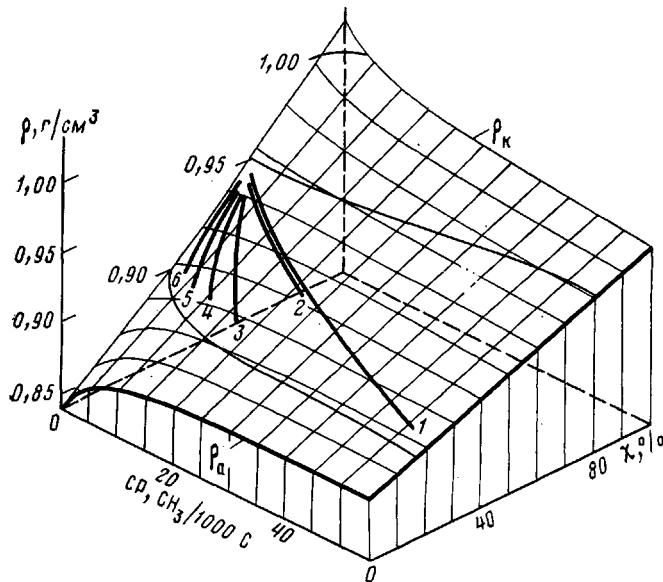


Рис. 4

Рис. 3. Сдвиг углов дифракции ЛПЭНП при увеличении разветвленности. Угловые сдвиги рефлексов [200] (1) и [110] (2)

Рис. 4. Положение на «структурной поверхности»  $\rho=f(\chi)$  сополимеров этилена с различными типами ответвлений: 1 – ЛПЭНП, исследованный в настоящей работе; 2 – C<sub>1</sub>; 3 – C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>; 4 – C<sub>2</sub>; 5 – C<sub>6</sub>; 6 – C<sub>8</sub>

Рис. 5. Зависимость коэффициента формы  $K_\phi$  кривой РТЛ от степени разветвленности: 1 – ЛПЭНП, 2 – ПЭНП, 3 – ПЭВП

плава, во всех случаях была одинакова. Но прежде остановимся на методе определения  $\rho_a$  и  $\rho_k$  и рассмотрим его на примере двух ЛПЭНП: с разветвленностью, близкой к нулю и равной 29,1 CH<sub>3</sub>/1000°C (рис. 1).

Кривая 1, связывающая точки  $\rho_k=1,014$  и  $\rho_a=0,855$  г/см<sup>3</sup> в координатах плотность образца – степень кристалличности, имеет форму, соответствующую уравнению (1). Восемь экспериментальных точек, отражающих плотность образцов исследуемого ЛПЭНП при разветвленности, близкой к нулевой, от их степени кристалличности, лежат несколько ниже кривой 1, что свидетельствует о несоответствии  $\rho_a$  величине 0,855 г/см<sup>3</sup>. В самом деле, подставляя экспериментально найденные значения  $\rho$  и  $\chi$  образцов ЛПЭНП и теоретическое значение  $\rho_k=1,014$  в уравнение (1), решая его каждый раз (в данном случае 8 раз) относительно  $\rho_a$  и вычисляя ее среднеарифметическое значение по результатам восьми определений, находим, что  $\rho_a$  ЛПЭНП при степени разветвленности, близкой к нулю, оказывается равной  $0,841 \pm 0,010$  г/см<sup>3</sup>, а зависимость  $\rho-\chi$  представляется кривой 2 (рис. 1).

Так как боковые ответвления в макромолекуле, как отмечалось выше, вызывают деформирование решетки кристаллита ЛПЭНП и поэтому сни-

Таблица 1

Зависимость углов дифракции, параметров кристаллической ячейки, плотности кристаллической и аморфной фаз ЛПЭНП от степени разветвленности (ММ образцов одинакова)

СР, CH <sub>3</sub> -групп на 1000 С	Угол дифракции 2θ		Параметры ячейки, Å		Плотность, г/см <sup>3</sup>			Количество измерений
	[110]	[200]	a	b	ρ <sub>к</sub>	ρ <sub>а</sub>	± Δρ <sub>а</sub>	
~0	21°44'	24°11'	7,36	4,92	1,014	0,841	0,010	20
4,0	21°32'	23°56'	7,44	4,96	0,996	0,854	0,006	6 (ПЭВП)
4,2	—	—	—	—	0,996	0,865	0,011	24
7,0	21°31'	23°52'	7,46	4,96	0,993	—	—	
10,0	—	—	—	—	0,989	0,874	0,014	21
12,0	21°28'	23°48'	7,48	4,97	0,988	—	—	
15,0	—	—	—	—	0,984	0,880	0,007	12
17,0	21°25'	23°45'	7,49	4,98	0,985	—	—	
19,5	—	—	—	—	0,981	0,879	0,007	6
22,0	21°23'	23°40'	7,52	4,99	0,979	0,857	0,005	6 (ПЭНП)
26,5	—	—	—	—	0,978	0,888	0,006	13
28,0	21°22'	23°39'	7,52	4,99	0,979	—	—	
29,1	—	—	—	—	0,977	0,883	0,008	6
52,1	21°18'	23°32'	7,56	5,00	0,973	0,886	0,005	4

жают его ρ<sub>к</sub>, последняя определялась из эмпирической зависимости ρ<sub>к</sub> ЛПЭНП от СР, полученной нами (рис. 2, кривая 1; на кривую 1 нанесены также данные работы [13]) на основании угловых сдвигов рефлексов [200] и [110] (рис. 3).

Процедура определения ρ<sub>а</sub> для случая разветвленного ЛПЭНП (СР = 29,1 CH<sub>3</sub>/1000 С – рис. 1, кривая 3) аналогична уже описанной, только в уравнение (1) подставляется ρ<sub>к</sub>, равная 0,976 г/см<sup>3</sup>. Здесь по результатам шести измерений ρ<sub>а</sub>=0,883±0,008 г/см<sup>3</sup>, а зависимость ρ–χ представляется кривой 3 на рис. 1.

Результаты экспериментов и расчетов сведены в табл. 1, откуда можно видеть, что ни ρ<sub>а</sub>, ни ρ<sub>к</sub> исследуемого ЛПЭНП в широком диапазоне СР постоянными величинами не являются: первая с возрастанием СР увеличивается, вторая – уменьшается. Аналитически изменения ρ<sub>а</sub> и ρ<sub>к</sub> ЛПЭНП, показанные на рис. 2 кривыми 2 и 1, с точностью не хуже четверти процента аппроксимируются экспоненциальными функциями

$$\rho_k = \rho_{k_0} - (\rho_{k_0} + \rho_{k_1}) \exp(-k_k B^{n_k}) \quad (2)$$

$$\rho_a = \rho_{a_0} - (\rho_{a_0} - \rho_{a_1}) \exp(-k_a B^{n_a}) \quad (3)$$

Подстрочные индексы «к» и «а» относятся соответственно к кристаллической и аморфной фазам; ρ<sub>k0</sub> и ρ<sub>a0</sub> – плотности фаз при нулевой разветвленности соответственно 1,014 и 0,841 г/см<sup>3</sup>; ρ<sub>k1</sub> и ρ<sub>a1</sub> – плотности фаз при эквимольном содержании сомономеров, т. е. при максимальной разветвленности, соответственно 0,936 и 0,886 г/см<sup>3</sup> (обе величины получены экстраполяцией кривых 1 и 2 на рис. 2 на эквимольное содержание сомономеров); коэффициенты k<sub>k</sub>=0,116 и k<sub>a</sub>=0,190; показатели степени n<sub>k</sub>=-0,54 и n<sub>a</sub>=-0,88; размерность коэффициентов k<sub>k</sub> и k<sub>a</sub> такова, что показатель экспоненты -kB<sup>n</sup> остается безразмерным, при этом степень разветвленности B выражается числом CH<sub>3</sub>-групп на 1000 углеродных атомов полимерной цепи.

Хотя глубокого физического смысла в величине ρ<sub>k0</sub>=0,936 г/см<sup>3</sup>, по-видимому, искать не следует (плотность кристаллической фазы при отсутствии таковой), тем не менее любопытно отметить, что ρ<sub>к</sub> ПП, в котором каждый второй атом углерода имеет метильное ответвление, тоже равна 0,936 г/см<sup>3</sup> [10].

Если ρ<sub>к</sub> и ρ<sub>а</sub>, записанные в виде соотношений (2) и (3), подставить в уравнение (1), то получим уравнение «структурной» поверхности, связывающее между собой три основных структурных параметра образцов

ЛПЭНП – плотность  $\rho$ , степень кристалличности  $\chi$  и разветвленность  $B$  (рис. 4).

Из уравнений (2) и (3) можно исключить степень разветвленности  $B$ , заменив ее функцией, связывающей  $B$  с параметрами кристаллической решетки ЛПЭНП  $a$  и  $b$ , которые определяются по углам дифракции рефлексов [200] и [110], и таким образом метод ИК-спектроскопии из методов, описывающих структуру ЛПЭНП, в дальнейшем исключить.

Если все известные виды сополимеров этилена при разветвленности, близкой к нулевой, привести для наглядности сравнения к плотности 0,95 г/см<sup>3</sup> или, что то же, к степени кристалличности, равной 65%, можно отметить (рис. 4), что темпы падения значений  $\rho$  и  $\chi$  при увеличении разветвленности в зависимости от типа ответвлений различны. Так, темпы падения упомянутых величин у различных образцов ЛПЭНП, содержащих этильные и бутильные ответвления, совпадают с темпами падения  $\rho$  и  $\chi$  для сополимеров, содержащих метильные ответвления (кривая 2), и несколько ниже для сополимеров, содержащих одновременно метильные и этильные (кривая 3) или только этильные ответвления (кривая 4) [16]. Низкие темпы падения  $\rho$  и  $\chi$  ЛПЭНП, по-видимому, компенсируются возрастанием их  $\rho_a$ , тогда как остальные сополимеры этого лишены из-за постоянства их  $\rho_a$ , равной 0,855 г/см<sup>3</sup>. Обращает на себя внимание тот факт, что уменьшение  $\rho$  и  $\chi$  образцов сополимеров с длинноцепочечными ответвлениями  $C_7$  и  $C_{11}$  (кривые 5 и 6) происходит более быстро, чем в случае короткоцепочечных ответвлений, даже несмотря на то, что боковые ответвления такого типа служат самостоятельными центрами кристаллизации [17]. Из рис. 4 можно также видеть, что темпы падения  $\rho$  и  $\chi$  сополимеров тем выше, чем больше величина ответвлений.

Структура образцов ЛПЭНП подтверждается также методом РТЛ – увеличение  $\rho_a$  отмечается возрастанием коэффициента формы кривой РТЛ (рис. 5). Известно, что кривые РТЛ полиэтиленов характеризуются двумя областями интенсивного высвечивания, которые относят на счет областей  $\gamma$ - и  $\beta$ -релаксации – размораживание подвижности мелких независимых структурных элементов макромолекул и сегментальной подвижности аморфной фазы соответственно [18].

Систематическое изменение коэффициента форм кривой РТЛ (рис. 5), как и непрерывный рост плотности аморфной фазы (рис. 2, кривая 2), происходящие при увеличении степени разветвленности, прослеживаются на обоих рисунках. Так как коэффициент формы кривой РТЛ  $K_f$  равен отношению интенсивности  $\beta$ -максимума к интенсивности  $\gamma$ -максимума, предположив, что число мелких независимых структурных элементов макромолекул ( $\gamma$ -релаксация) при увеличении разветвленности остается неизменным, приходим к единственному выводу: увеличение  $K_f$  указывает только на затормаживающуюся сегментальную подвижность в аморфной фазе. Причиной затормаживания  $\beta$ -релаксации может служить увеличение плотности аморфной фазы ЛПЭНП, т. е. уменьшение в ней свободного объема.

Исследованный параллельно с двумя промышленными образцами ПЭВП и ПЭНП линейный ЛПЭНП по температуре стеклования, прозрачности пленок и механическим свойствам занимает промежуточное положение и только в области разветвленности 20–30 СН<sub>3</sub>/1000 С его свойства ближе всего соответствуют свойствам ПЭНП, аналогом которого он должен быть (табл. 2).

Таким образом, результаты настоящего исследования показывают, что увеличение разветвленности ЛПЭНП вплоть до 52 СН<sub>3</sub>/1000 С приводит к уменьшению  $\rho_k$  от 1,014 до 0,973 г/см<sup>3</sup> и увеличению  $\rho_a$  от 0,841 до 0,886 г/см<sup>3</sup>. Уменьшение  $\rho_k$  связывается нами с увеличением межмолекулярных параметров элементарной ячейки кристаллита ЛПЭНП, характерного для всех сополимеров этилена. Для объяснения увеличения  $\rho_a$  следует обратиться к современным представлениям об устройстве аморфной фазы, заключенной между двумя ламеллярными (складчатыми) кристаллитами [19].

Распределение плотности цепей в области между кристаллитами, т. е.

Таблица 2

**Зависимость некоторых физико-механических свойств ЛПЭНП  
от степени разветвленности**

СР	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\chi$ , %	$\sigma_t$ , МПа	$\varepsilon_t$ , %	$E$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$T_c$ °
0	0,942	61	21,5	15	900	36,5	640	-67
4*	0,951	64	—	—	—	—	—	-67
5	0,939	57	17,5	20	600	37,5	730	-67
10	0,930	57	17,0	25	500	18,0	660	-66
14	0,918	44	11,0	40	500	21,0	330	-64
18	0,915	42	10,0	50	300	23,0	450	-64
22**	0,917	45	9,0	50	250	12,5	400	-43
29	0,916	39	6,5	50	200	18,0	590	-62
52	0,893	23	4,0	50	150	5,0	160	-58

Примечание.  $\sigma_t$  и  $\varepsilon_t$  — предел текучести и соответствующее ему удлинение;  $E$  — модуль упругости;  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  — разрывные прочность и удлинение;  $T_c$  — температура стеклования. Индекс текучести расплава полимеров при 190° 1—3 г/10 мин.

\* ПЭВП; \*\* ПЭНП.

в аморфной фазе, имеет плавный характер, однако в ней выделяют две крайние плотности — максимальную, равную плотности цепей в кристаллите на его границе, и минимальную — посередине между кристаллитами. При этом, если цепи состоят из свободно сочлененных сегментов, минимальная плотность цепей не превышает половины максимальной. Боковые ответвления в цепи ЛПЭНП  $C_2$ ,  $C_4$  или даже  $C_6$  делают цепь не свободно сочлененной, поэтому вероятность части такой цепи возвратиться в кристаллит, откуда она вышла, уменьшается, и часть цепи остается в аморфной фазе, уплотняя ее. При низкой разветвленности ЛПЭНП таких цепей мало, и, по-видимому, само распределение плотности цепей в аморфной фазе имеет более резкий переход, что приводит к низкой эффективной  $\rho_a$ , равной 0,841 г/см<sup>3</sup>.

Однако на данном этапе исследования полной уверенности в том, что аморфная фаза ЛПЭНП дополнительно не «уплотняется» низкомолекулярными продуктами сополимеризации, оставшимися за пределами кристаллита, нет.

Авторы выражают благодарность В. И. Шевцову за помощь в аппроксимации функций  $\rho_k$  и  $\rho_a$ , а также сотрудникам Технического института им. Карла Шорлеммера (ГДР) за помощь в определении типа разветвленности методом ЯМР.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chem. Engng. 1973. V. 80. № 18. P. 42.
- Хим. пром-сть за рубежом. 1973. № 9. С. 49.
- Ениколопян Н. С., Распопов Л. Н., Помогайло А. Д., Хрисостомов Ф. А., Бочкин А. М., Карпова Н. Д., Филиппов В. В., Никольский В. Г., Дьячковский Ф. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 6. С. 1392.
- Помогайло А. Д., Хрисостомов Ф. А., Лисицкая А. П., Бочкин А. М., Голубева Н. Д., Дьячковский Ф. С., Ениколопов Н. С. // Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы: Матер. симпоз. Ч. I. Новосибирск, 1980. С. 151.
- Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Попов В. Г., Мартынова М. А., Ульянова М. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 335.
- Помогайло А. Д., Голубева Н. Д., Ивлева И. Н., Ечмаев С. Б., Дьячковский Ф. С. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 5. С. 1145.
- Бочкин А. М., Помогайло А. Д., Дьячковский Ф. С. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 4. С. 914.
- Гольденберг А. Л. // Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т. 19. № 3. С. 510.
- Swan P. R. // J. Polymer Sci. 1962. V. 56. № 164. P. 403.
- Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. М., 1972. С. 96.
- Dyachkovskii F. S., Belov G. P., Raspopov L. N., Novokshonova L. A., Musaelyan I. N. The 2nd Japan - USSR Polymer Symp. Kyoto, 1976. P. 1.
- Теплофизические и реологические характеристики полимеров: Справочник/Под ред. Липатова Ю. С. Киев, 1977. С. 244.
- Walter E. R., Reding F. P. // J. Polymer Sci. 1956. V. 21. № 99. P. 561.
- Preedy J. E. // Brit. Polymer J. 1973. V. 5. P. 13.

15. Згаевский В. Э., Распопов Л. Н., Шахова Г. Е., Френкель С. Я. // Физические и химические проблемы в производстве волокон: Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Т. I. Калинин, 1974. С. 34.
16. Распопов Л. Н., Белов Г. П., Брикенштейн Х.-М. А., Мусаелян И. Н., Матковский П. Е., Чирков Н. М. // Пласт. массы. 1975. № 9. С. 57.
17. Буният-Заде А. А., Плаксунов Т. К., Финогенова Л. Т. // Междунар. симпоз. по макромолек. химии. Т. 7. М., 1978. С. 58.
18. Nikol'skii V. G. // Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. № 2. P. 493.
19. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л., 1966. С. 336.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
14.07.88

N. S. Yenikolopyan, L. N. Raspopov, A. D. Pomogailo,  
F. A. Khrisostomov, A. M. Bochkin, V. V. Filippov,  
V. G. Nikol'skii

### STRUCTURE AND DENSITY OF AMORPHOUS AND CRYSTALLINE PHASES OF LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENES

#### Summary

The structure of linear LDPE obtained on bifunctional metal-complex catalysts (Ti(IV) or V(IV) and Ni(II)) disposed onto polymer carriers has been studied. The density of crystalline and amorphous phases was shown to be changed with the change of the degree of branching. The structure of samples was confirmed using the data of X-ray analysis, densitometry and radiothermoluminescence methods. The dependence of main physico-mechanical properties of a polymer on the degree of branching was found.