

УДК 541.64:539(199+2+3)

© 1990 г. Е. М. Антипов, Е. В. Попова, Н. П. Красникова,
Г. П. Белов, А. А. Буняят-заде

ВЛИЯНИЕ НАРУШЕНИЙ ЛИНЕЙНОСТИ ЦЕПИ ПОЛИЭТИЛЕНА НА ЕГО СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Методами рентгеноструктурного анализа, механических испытаний и дилатометрии прослежена взаимосвязь между количеством и геометрическими размерами боковых групп, вводимых статистически в линейную цепь ПЭ, и характеристиками полимера. Увеличение количества «дефектов» относительно малого размера приводит к разрыхлению кристаллической решетки и к потере способности кристаллизоваться все большего числа фрагментов макромолекул вплоть до полного исчезновения кристаллической фазы, начиная с некоторого критического состава. Эти эффекты выражены тем более ярко, чем большие размеры боковых групп. Привески относительно большой длины, внедряясь в решетку практически без искажений последней, не изменяют существенно степень кристалличности полимера. Наиболее заметные искажения кристаллической решетки при относительно малом снижении кристалличности наблюдаются в сополимере, содержащем ~1 мол.% дефектных звеньев, при длине отверстий 2–6 атомов углерода в боковой цепи.

Первые исследования влияния разветвленности на структуру ПЭ проведены ~30 лет назад [1, 2]. Было установлено, что введение в линейную цепь полимера статистически распределенных боковых метильных групп, не меняя типа орторомбической упаковки, искажают кристаллическую решетку тем больше, чем выше концентрация дефектных звеньев в макромолекуле. При этом уменьшаются поперечные размеры кристаллитов и снижается степень кристалличности. В работе [3] показано, что при содержании пропилена в цепи в диапазоне от 15 и вплоть до 70 мол.% сополимер вообще перестает кристаллизоваться. Аналогичная картина, как оказалось, наблюдается для «почти регулярных» (по выражению авторов работы [4]), но все же нерегулярных сополимеров этилена с пропиленом, для которых обнаружено следующее. До 15 мол.% полимер имеет искаженную орторомбическую решетку, в диапазоне составов 15–30 мол.% кристаллизуется лишь при низких температурах (~200 К) и большой (6–7) степени растяжения, при содержании более 30 мол.% дефектных звеньев полимер при всех условиях оказывается аморфным.

Однако несмотря на довольно пристальное внимание исследователей к указанной проблеме, систематический анализ влияния количества и геометрических размеров боковых групп различной природы на структуру еще кристаллизующегося сополимера в литературе отсутствует. Интерес к системам подобного рода обусловлен также следующим обстоятельством. В последние годы появилась серия сообщений о том, что для линейных олефиновых цепей при определенных условиях удается обнаружить фазовый переход орторомбических кристаллов в так называемую псевдогексагональную модификацию или «кондис-мезофазу» [5, 6]. Однако, как удалось установить, для разветвленного полимера (ПЭНП) в строго идентичных условиях переход отсутствует [7]. Следовательно, имеется некоторая критическая концентрация дефектов линейности цепи, при которой подобное фазовое превращение ПЭ оказывается невозможным. Совокупность перечисленных факторов предопределила постановку данной работы.

Объектами исследования служили следующие материалы: ПЭВП, линейный полимер высокой плотности с малой степенью разветвленности $\leq 0,5$ групп CH_3 на

1000 атомов углерода, узким ММР $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$, остаточным количеством катализатора $Ti < 0,08\%$; $M_w \sim 1,8 \cdot 10^5$; статистические сополимеры различного состава этилена с propaneom (СЭП), 1-бутином (СЭБ), 1-гексеном (СЭГ), 1-октеном (СЭО), 1-депценом (СЭД), 1-додеценом (СЭДД), 1-тетрадецином (СЭТ) (условия синтеза и ММР этих сополимеров аналогичны соответствующим характеристикам линейного гомополимера ПЭВП [8, 9]); статистические сополимеры различного состава этилена с винилхлоридом (СЭВХ), стиролом (СЭС), trimetilsilanom (СЭСЛ), полученные в лабораторных условиях [10].

Несмотря на то, что отклонения от истинной статистики строения цепи [3, 4] не приводят к серьезным изменениям структурных характеристик, статистический характер распределения дефектных звеньев в цепи, задаваемый условиями синтеза [8–10], контролировали спектроскопическими методами.

Рентгенограммы получали на отечественных приборах ИРИС-3,0 (CuK_{α} , Ni-фильтр, плоская кассета) и ДРОН-3,0 (CuK_{α} , изогнутый кварцевый кристалл – монохроматор на первичном пучке). Полимеризаты в виде порошка прессовали при 470 К и давлении 200 бар. Изучали изотропные и ориентированные образцы. Для приготовления последних из членок толщиной 3 мм выбрали заготовки в форме лопатки, размер рабочей области которой составлял $3 \times 10 \times 5$ мм. Одноосное растяжение проводили на машине горизонтального типа с воздушным терmostатом (точность поддержания температуры ± 2 К) при повышенных температурах. Скорость деформации 0,1 мм/с. Плотность определяли методом градиентных труб в системе «вода – этиловый спирт» с точностью ± 5 кг/м³. Динамические механические испытания проводили на установке (ГОСТ 20812-83; стандарт СЭВ 3344-81) с собственным периодом 88 мс, разрешением по $\tan \delta = 2 \cdot 10^{-4}$ в моночастотном одномодовом режиме со скоростью нагревания 10^{-2} К/с.

Анализ рентгенограмм показал, что все исследуемые сополимеры кристаллизуются (в тех случаях, когда кристаллизация оказывается возможной) с образованием орторомбической решетки, типичной для ПЭ. На рис. 1 представлены зависимости основных структурных характеристик изотропных материалов от мольной доли дефектных звеньев в макромолекуле. Наиболее чувствительным к искажениям решетки, как оказалось, является параметр элементарной ячейки a (рис. 1, а). Параметр b меняется в значительно меньшей степени. Параметр c практически не чувствует нарушений линейности цепи.

Проследим основные закономерности на примере системы СЭП. По мере увеличения количества боковых метильных групп величина a возрастает, объем элементарной ячейки увеличивается, решетка становится менее плотной. Характерно, что наиболее интенсивно процесс развивается при относительно малых концентрациях. С ростом доли звеньев пропилена в цепи скорость изменения параметра a уменьшается и, начиная с 15 мол. % кривая практически выходит на плато. Это означает, что достигнут предел насыщения решетки дефектами и дальнейшее увеличение их концентрации уже не приводит к сокристаллизации звеньев ПЭ и ПП.

На том же рисунке (рис. 1, б) показана зависимость степени кристалличности η от концентрации. Кристалличность уменьшается с ростом числа метильных групп и становится равной нулю (экстраполяция на ось абсцисс) при 24–25 мол. %. Сополимер именно этого состава перестает кристаллизоваться. Одновременно наблюдается существенное уменьшение продольных размеров кристаллитов с 35 до 15 нм и слабое – поперечных размеров (рис. 1, б). Последнее обстоятельство указывает на истощение дефектных звеньев из кристалла главным образом во внутрифибриллярные аморфные области. Наиболее вероятно, что зоной локализации дефектов линейности является так называемая переходная (между кристаллической и аморфной областями) компонента [11].

Таким образом, можно констатировать, что с увеличением концентрации дефектов при их относительно малом содержании протекают два параллельных процесса. Первый связан с внедрением пропиленовых звеньев в решетку ПЭ, второй – с отторжением все большей доли материала в некристаллическую фазу. Первый процесс в основном завершается при 15 мол. %, второй протекает вплоть до 25 мол. %. При дальнейшем увеличении концентрации система становится полностью аморфной, ее плотность оказывается равной 856 кг/м³, причем эта величина в пределах точности экспериментального определения не зависит от состава (рис. 2, а).

Любопытно отметить, что изменение положения аморфного гало ($2\theta_{\max}$) в зависимости от состава для расплавов СЭП (рис. 2, б) происхо-

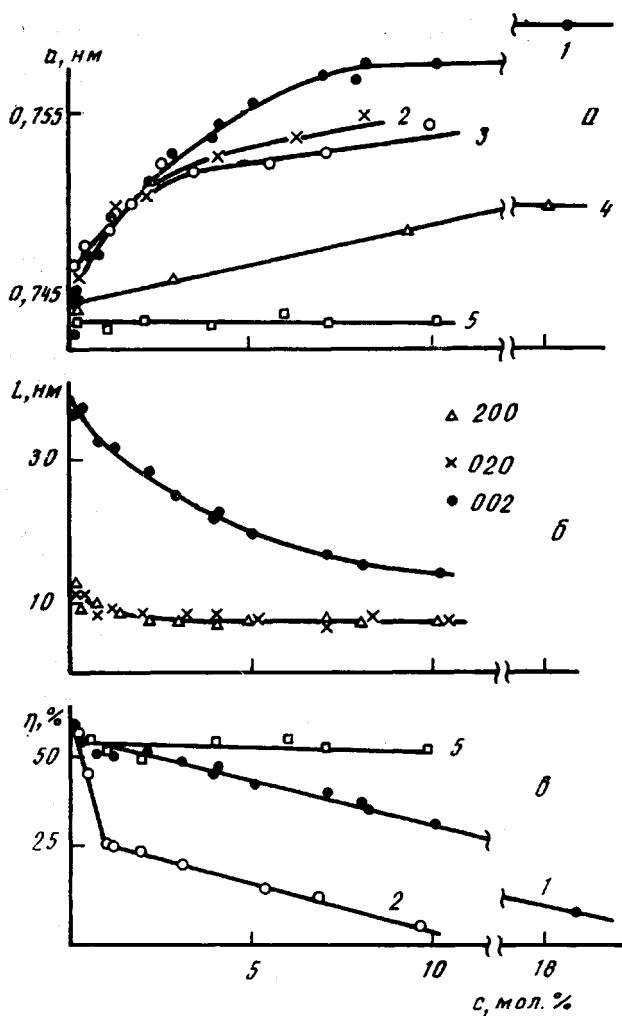


Рис. 1. Зависимости параметра элементарной ячейки a (а), размеров кристаллитов L (б) и степени кристалличности η (в) от содержания c дефектов в макромолекуле ПЭ: 1 – СЭП, 2 – СЭБ, 3 – СЭС, 4 – СЭВХ, 5 – СЭД

дит симбатно изменению η и ρ . Ранее было показано [12], что положение диффузного максимума ПЭ определяет среднее межмолекулярное расстояние полимера и, следовательно, связано с макроплотностью материала в целом. Такой характер приведенных закономерностей указывает, что расплав ПЭ (или сополимера при относительно малых концентрациях дефектных звеньев) оказывается не бесструктурным и может значительно отличаться по степени упорядоченности от каучуков СКЭП. Подробно этот вопрос рассмотрен в работе [13].

Одноосное растяжение образцов СЭП (аналогично тому, как это наблюдается для ПЭ [14]) – процесс, механизм которого существенно зависит от температуры T_v . На рис. 3, а для сравнения представлены данные по кратности вытяжки λ , достигаемой при различных температурах для ПЭВП, ПЭНП и СЭП трех различных составов. Экстремальный ход зависимостей λ от T_v наблюдается для всех разветвленных полимеров в отличие от линейного ПЭВП. Независимо от причины возникновения области температур, оптимальной для достижения максимальных величин деформации (обсуждение механизма этого явления проведено, например, в работе [14]), по мере уменьшения содержания дефектных звеньев предельные кратности растяжения увеличиваются, достигая довольно высоких значений ~ 35 . Зависимость λ от состава приведена здесь же (рис. 3, б).

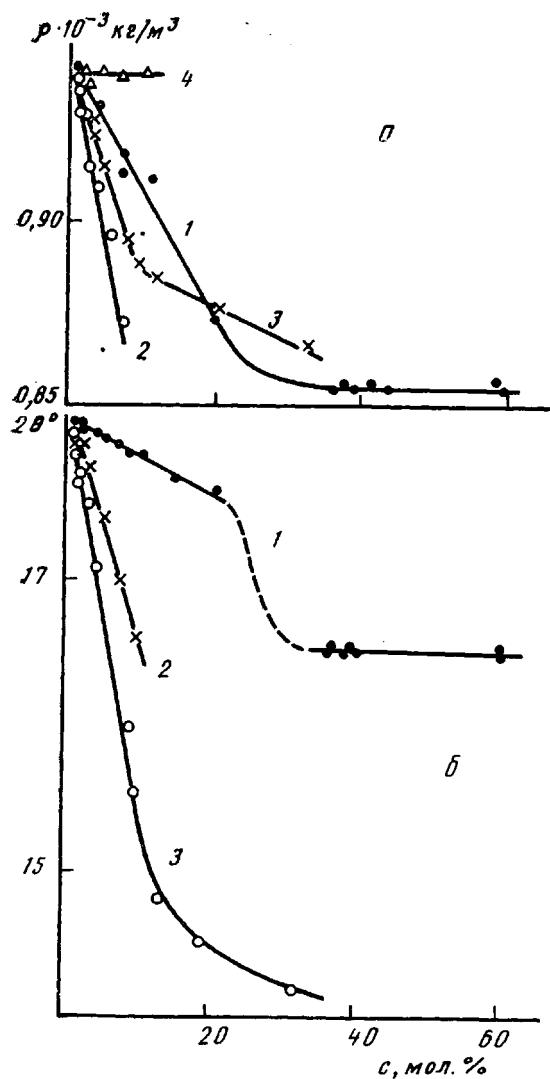


Рис. 2. Зависимости плотности ρ (а) и положения максимума аморфного гало расплава (470 К) $2\theta_{\max}$ (б) сополимеров на основе ПЭ от содержания c инородных звеньев в цепи: 1 – СЭП, 2 – СЭБ, 3 – СЭСЛ, 4 – СЭД

Таким образом, можно заключить, что наличие относительно малого ($\leq 1\%$) количества нарушений линейности цепи ПЭ способствует достижению высоких значений ориентации полимерного материала. Отметим также, что при столь малых количествах дефектных звеньев в макромолекуле искажения кристаллической решетки довольно существенны, тогда как степень кристалличности еще практически не изменяется.

До сих пор рассматривали системы, содержащие минимальные по геометрическим размерам боковые группы, т. е. метильные. При увеличении громоздкости бокового обрамления наблюдаются следующие закономерности. Чем больше размер боковой привески, тем при меньшей концентрации происходит насыщение кристаллической решетки дефектами. Так, для СЭБ параметр a слабо зависит от состава, начиная с 4 мол. %, для СЭС с 3 мол. % (рис. 1, а). Скорость уменьшения плотности полимера возрастает по мере увеличения размера боковых групп (рис. 2, а). Степень кристалличности, например для СЭБ, падает более, чем вдвое уже при содержании второго компонента 1 мол. %, т. е. намного резче, чем в такой системе, как СЭП (рис. 1, в). Скорость изменения положения аморфного гало расплава также заметно увеличивается в ряду сополимеров СЭП – СЭБ –

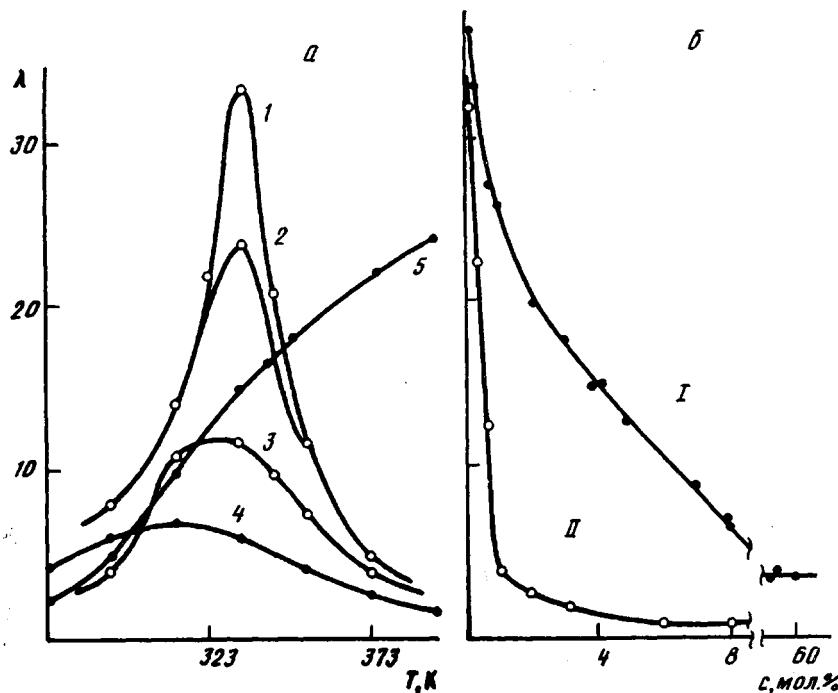


Рис. 3. Зависимости максимальной кратности вытяжки λ от температуры одноосного растяжения (а) и содержания дефектов с линейности цепи ПЭ (б): 1 – СЭП 0,7%; 2 – СЭП 2,5%; 3 – СЭП 7,0%; 4 – ПЭНП; 5 – ПЭВП; I – СЭП, II – СЭБ

СЭСЛ (рис. 2, б). Наконец, максимальная кратность растяжения также очень чувствительна к такому параметру, как размер бокового заместителя.

Итак, чем более громоздкими являются боковые группы, тем меньшее их количество может внедриться в кристаллическую решетку и тем при меньших концентрациях дефектов наблюдается полная аморфизация полимера (например, для СЭСЛ уже при 10 мол.-% второго компонента признаков кристалличности не наблюдается). Вместе с тем интересен следующий экспериментальный факт. При достаточно большой длине олефиновой боковой цепи, например для системы СЭД, параметр a элементарной ячейки, степень кристалличности, плотность, как оказалось, не зависят от доли дефектных звеньев в макромолекуле (рис. 1, а, в; 2, а). Складывается впечатление, что существует некоторая критическая длина алкановой группы, начиная с которой решетка либо «не замечает» внедренный в нее дефект, либо исторгает эти звенья за пределы кристаллической фазы. Второй механизм представляется менее вероятным, поскольку в данном случае следовало ожидать существенного уменьшения степени кристалличности и плотности системы. Так как этого не происходит, остается верным первое предложение.

На возможность сокристаллизации длинных ответвлений в кристаллической решетке ПЭ при незначительном искажении последней указывали еще в работе [2].

На рис. 4 представлены зависимости параметров элементарной ячейки, а также поперечных и продольных размеров кристаллитов от числа атомов углерода n в боковой цепи для сополимеров с 2 мол.-% второго компонента. Наиболее сильное разрыхление решетки, как оказалось, характерно для таких систем, как СЭБ и СЭГ (рис. 4, а). Именно для этих сополимеров наблюдается наиболее существенное снижение размеров кристаллитов (рис. 4, б) и степени кристалличности (рис. 1, в). По мере увеличения длины ответвлений кривые зависимостей a , b , $L=F(n)$ выходят на плато, причем структурные характеристики этих систем почти не отличаются от исходных для ПЭВП.

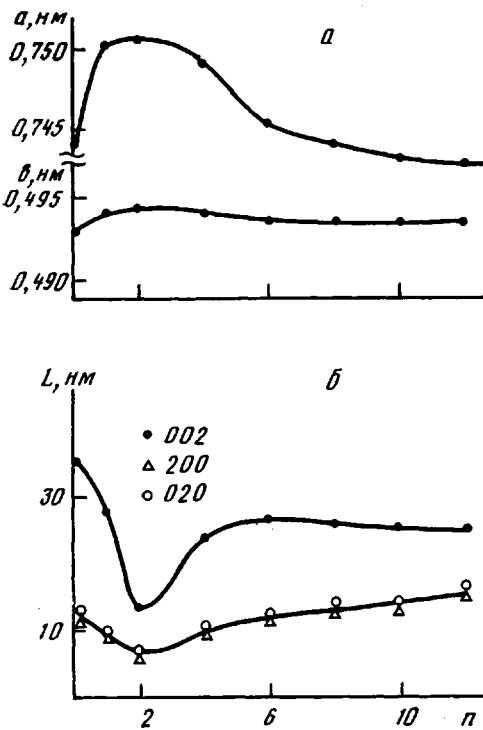


Рис. 4. Зависимости параметров элементарной ячейки a и b (а), а также размеров кристаллитов L (б) от числа атомов углерода n в боковой цепи для сополимеров на основе ПЭ, содержащих 2 мол.% инонодных звеньев

Аналогичным образом изменяется температура стеклования сополимеров при увеличении длины ответвлений (рис. 5, а). Понижение этой величины при n от 2 до 6 указывает на большую неоднородность не только кристаллической фазы, как это отмечалось выше, но и аморфной компоненты. Более низкий по сравнению с СЭП пик стеклования на зависимости тангенса механических потерь (рис. 6, а) имеет значительно большую ширину. Это свидетельствует о том, что релаксационный процесс происходит в более широком температурном интервале. Величина модуля упругости в системах с относительно короткими ответвлениями оказывается существенно меньшей, чем в ПЭВП (рис. 6, б). Введение звеньев пропилена в макромолекулу ПЭ приводит к появлению релаксационного перехода при 275 К. Этот переход связан с размораживанием подвижности метильных групп, поскольку с увеличением длины боковых цепей проявляется все слабее. С ростом длины разветвлений температура стеклования стабилизируется и становится примерно равной соответствующей величине для ПЭВП. Однако пик стеклования по-прежнему имеет более широкую форму аналогично тому, как это наблюдается для систем с более короткими ответвлениями.

Наличие дефектов линейности цепи понижает максимально возможную степень вытяжки. Чем длиннее боковые группы, тем меньших величин λ удается достигнуть при растяжении (рис. 5, б). В системах с относительно высокой концентрацией громоздких боковых заместителей сформировать микрофибрillярную структуру вообще не удается. Шейка при этом не образуется, разрушение сополимера наблюдается при незначительных величинах деформации. При относительно малых концентрациях (≤ 2 мол.%) одноосная вытяжка оказывается возможной для всех типов бокового обрамления, исследованных в настоящей работе. При этом по-прежнему сохраняется закономерность: чем меньше длина боковых групп, тем выше предельная величина λ .

На основании полученных экспериментальных данных можно предло-

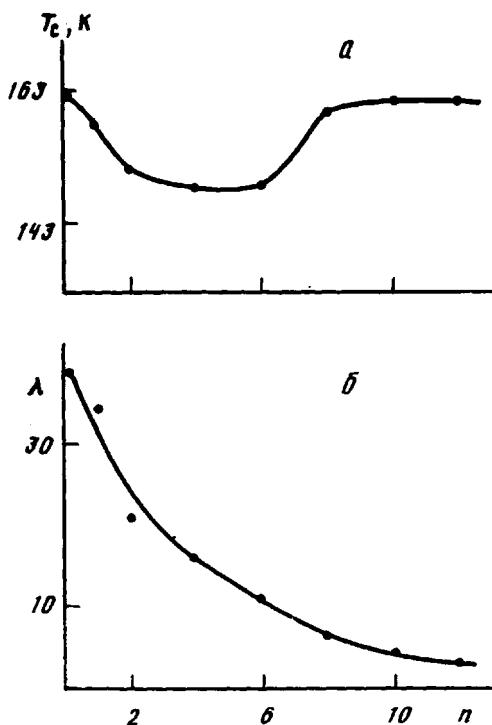


Рис. 5. Зависимости температуры стеклования T_c (а) и максимальной кратности вытяжки λ (б) от числа атомов углерода в боковой цепи для сополимеров на основе ПЭ, содержащих 2 мол.% инородных звеньев

жить следующую схему классификации различных типов ПЭ. ПЭВП – полимер, содержащий минимальное количество дефектов линейности цепи, кристаллизуется с образованием орторомбической решетки с параметрами элементарной ячейки $a=0,743$, $b=0,493$ и $c=0,254$ нм и степенью кристалличности 60–70%. Температура стеклования такого полимера составляет ~ 163 К. При одноосном растяжении деформация оказывается тем большей, чем выше температура, при которой проводится процесс. Типичные величины λ как правило не превышают 25.

Цепи ПЭНП в отличие от ПЭВП содержат относительно большое количество разветвлений, причем имеется некоторое распределение боковых привесок по длинам, начиная от самых коротких, метильных групп, и кончая длинными боковыми цепями, соизмеримыми по длине с основной макромолекулой. В подобной системе наблюдается заметное разрыхление орторомбической кристаллической решетки и некоторое снижение степени кристалличности (до $\sim 50\%$), связанное прежде всего с наличием относительно коротких боковых групп. Более длинные ответвления, как установлено, существенно не влияют на структурные параметры, однако не позволяют деформировать материал (в данном случае ПЭНП) до высокой кратности вытяжки.

Своебразное место между двумя крайними ситуациями – ПЭВП и ПЭНП – занимает так называемый ПЭ среднего давления, или как его не совсем строго принято называть в зарубежной литературе – линейный ПЭ средней плотности, поскольку этот полимер на самом деле представляет собой статистический сополимер этилена с бутеном, гексеном или октеном. В данном полимере размер боковых ответвлений строго калиброван, распределения по длинам не наблюдается. И, как установлено в настоящей работе, это именно те боковые группы, которые наиболее сильно искажают орторомбическую кристаллическую решетку полимера. Содержание разветвлений в подобном сополимере, как правило, невелико (≤ 1 мол. %), что не может, как это было показано выше, существенно снизить степень кристалличности полимерного материала. Именно поэтому линейный ПЭ

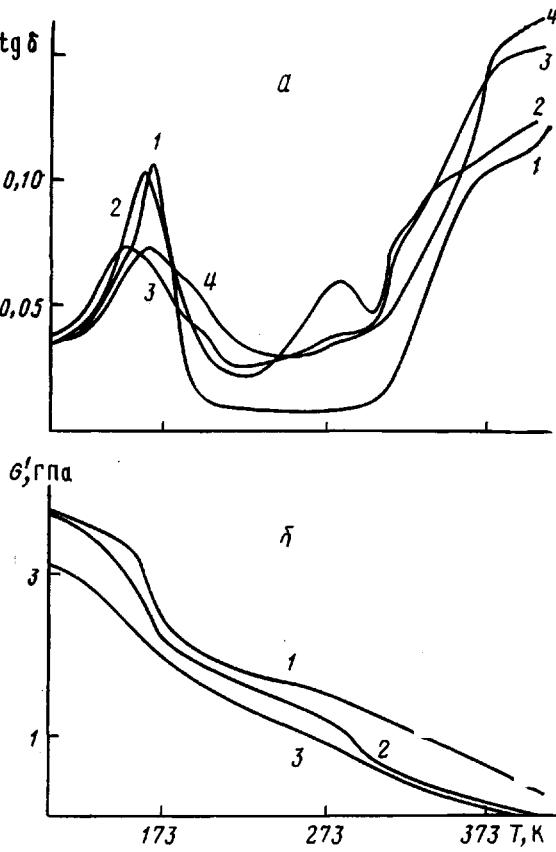


Рис. 6. Зависимости тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (а) и модуля упругости G'' (б) от температуры: 1 – ПЭВП,
2 – СЭП, 3 – СЭГ, 4 – СЭД

имеет плотность, близкую к плотности ПЭВП ($935\text{--}940 \text{ кг}/\text{м}^3$) при степени кристалличности $\sim 60\%$. Однако наличие небольшой доли относительно коротких разветвлений в таком материале, по-видимому, существенно влияет на механизм деформации полимера, приводя к удивительно высоким достигаемым при одноосной вытяжке кратностям вытяжки: >40 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eichorn P. R. // J. Polymer Sci. 1958. V. 31. № 1. P. 197.
2. Swan P. R. // J. Polymer Sci. 1962. V. 56. № 2. P. 406.
3. Gianotti G., Dall'Astra G., Volvassori A., Zambori V. // Makromolek. Chem. 1971. B. 149. № 1. S. 117.
4. Bassi I. W., Scordamaglia R. // Makromolek. Chem. 1975. B. 176. № 5. S. 1503.
5. Ungar G. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 1317.
6. Popov V. P., Antipov E. M., Kuptsov S. A., Kuzmin N. N., Bezruk L. I., Frenkel S. Ya. // Acta Polymerica. 1985. B. 36. № 3. S. 131.
7. Антипов Е. М., Купцов С. А., Попова Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2575.
8. Буният-заде А. А., Плаксунов Т. К. Совершенствование технологии производства полиолефинов. (Тематический обзор). М., 1986. С. 84.
9. Далин М. А., Буният-заде А. А., Булатникова Э. Л., Бабаева М. А., Плаксунов Т. К. // Тез. докл. XXII конф. по высокомолекулярным соединениям. Алматы, 1985. С. 54.
10. Belov G. P., Belova V. N., Raspopov Z. N., Kissin Y. V., Brikenshtein K.-M. A., Chirkov N. M. // Polymer J. 1972. V. 3. № 6. P. 681.
11. Кузьмин Н. Н., Чебанюк С. А., Овчинников Ю. К., Лещенко С. С., Карпов В. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 102.
12. Овчинников Ю. К., Антипов Е. М., Маркова Г. С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1806.

13. Антипов Е. М., Овчинников Ю. К., Ребров А. В., Белов Г. П., Маркова Г. С..
Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1727.
14. Termonia Y., Allen S. R., Smith P. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 3485.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
17.05.89

**Ye. M. Antipov, Ye. V. Popova, N. P. Krasnikova, G. P. Belov,
A. A. Buniyat-Zade**

**INFLUENCE OF DISTORTIONS OF THE LINEAR CHARACTER
OF THE POLYETHYLENE CHAIN ON ITS STRUCTURE
AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES**

S u m m a r y

The correlation between the amount and geometrical dimensions of side groups introduced at random into the PE linear chain and characteristics of a polymer has been studied by X-ray analysis, mechanical testing and dilatometry methods. An increase of the number of «defects» of the relatively small size results in the «loosening» of the crystalline lattice and in the loss of capacity to crystallize for the increasing number of the macromolecule fragments up to complete disappearance of the crystalline phase at some critical composition. The more are dimensions of side groups the more pronounced are these effects. The side chains of the rather long length do not practically distort the lattice and the degree of crystallinity of a polymer. The strongest distortions of the crystalline lattice with minimal decrease of crystallinity are observed in a polymer containing ~1 mol % of defect units with 2-6 carbon atoms in the side branch.