

УДК 541.64:539(2+3)

СТРУКТУРА И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЭТИЛЕНОВЫХ ЗВЕНЬЕВ¹

© 1995 г. И. Л. Дубникова, А. М. Аладышев, В. И. Цветкова,
А. Н. Клямкина, А. Н. Задорин, Г. Н. Корниенко

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 22.12.94 г.

С использованием модифицированного титан-магниевого катализатора получены сополимеры пропилена с содержанием этилена от 2.2 до 12.5 мол. %. Исследованы структура и деформационное поведение сополимеров. Показано, что с увеличением содержания и уменьшением средней длины кристаллизующихся ПП-блоков в сополимерах снижается содержание α -кристаллической модификации и возрастает доля γ -модификации ПП. Модуль упругости и предел текучести (при комнатной температуре) сополимеров линейно снижаются с уменьшением содержания α -модификации ПП. С повышением содержания этилена возрастают предельные разрывные деформации и ударная вязкость сополимеров. Статистическая прочность при разрушении максимальна для сополимера с 2.2 мол. % этилена. Сополимеры с низким содержанием этилена, как и гомополимер, деформируются с образованием шейки. Повышение концентрации γ -кристаллической фазы ПП способствует развитию более гомогенного пластического течения в сополимерах с содержанием этилена более 6 мол. %.

ВВЕДЕНИЕ

Введение в ПП-цепь малого количества звеньев второго мономера (2 - 15 мас. %) (этилена, бутина-1) оказывает существенное влияние на его теплофизические [1 - 3] и механические [4, 5] свойства..

Молекулярная и кристаллическая структура сополимеров пропилена с низким содержанием этилена и бутина-1 широко исследована в работах [1 - 3, 6 - 9]. Авторами [8, 9] сделан вывод, что распределение мономерных звеньев в сополимере не является полностью статистическим, поскольку имеется тенденция к образованию коротких блоков второго мономера. Исследования кристаллической структуры [1 - 3, 6] показали, что при кристаллизации ПП-блоков сополимера образуются две кристаллические модификации: α -форма, типичная для гомополимера ПП (элементарная ячейка моноклинного типа) и γ -форма (элементарная ячейка триклинического типа). Образование γ -формы ПП авторы [6, 7] связывают с кристаллизацией наиболее коротких ПП-блоков. Влияние содержания сомономера на структуру некристаллических областей сополимеров исследовано значительно меньше, хотя этот фактор может оказывать существенное влияние на механические свойства [10].

Сополимеры пропилена с низким содержанием этилена характеризуются повышенной (по

сравнению с гомополимером ПП) пластичностью и ударной прочностью [4], что связывают обычно с уменьшением их степени кристалличности. Однако данные по этому вопросу весьма ограничены.

В настоящей работе искали связь между структурными параметрами пропилен-этиленовых сополимеров (СПЭ) и их деформационным поведением. Методом ИК-спектроскопии исследована молекулярная структура сополимеров (с содержанием этилена от 2.2 до 12.5 мол. %), проведен рентгеноструктурный и калориметрический анализ их кристаллической структуры, исследованы механические свойства сополимеров при медленном нагружении и ударе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию проводили при 50°C в металлическом реакторе в среде жидкого пропилена с участием высокоэффективного модифицированного катализатора $MgCl_2/D/TiCl_4-AlEt_3$ (D – смесь дигидротриптаната с этилбензоатом) в присутствии α -пропилтриметоксисилана в качестве стереорегулирующей добавки. Характеристики компонентов катализатора и мономеров приведены в работах [11, 12]. Состав сополимеров изменяли вариацией парциального давления этилена от 0 до 1.2 атм, что соответствует изменению концентрации этилена от 0 до 0.22 моль/л или увеличению мольного отношения $[C_2H_4]/[C_3H_6]$ от 0 до 0.02. В ходе сополимеризации давление

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09594).

Таблица 1. Характеристики молекулярной структуры сополимеров пропилена с этиленом разного состава

Содержание C ₂ H ₄ , мол. %	Доля изолированных этиленовых звеньев	$\Delta_{\text{Э}}$, мол. %	$\bar{l}_{\text{ПП}}$, мономерных единиц	Изотактичность	Макротактичность %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$
0	0	0	-	0.98	96	776	109
2.2	1	2.2	44	0.98	88	996	157
6	0.56	4.7	20	0.96	89	786	144
9	0.63	7.3	12	0.98	88	913	149
12.5	0.63	10.2	8.5	0.96	83	882	123

Примечание. $\Delta_{\text{Э}}$ – число нарушений молекулярной структуры, рассчитанное как сумма изолированных и двойных этиленовых звеньев. $\bar{l}_{\text{ПП}}$ – рассчитанная средняя длина пропиленовых последовательностей между нарушениями $\Delta_{\text{Э}}$.

этилена, температуру и скорость перемешивания поддерживали постоянными.

Средний состав сополимеров контролировали по расходу этилена в ходе опыта и методом ИК-спектроскопии в конечном сополимере. Характер распределения этиленовых звеньев определяли из полос в ИК-спектрах в области 720 - 750 см⁻¹. Изотактичность и макротактичность (число спиральных кристаллических конформаций, содержащих 12 пропиленовых единиц [13, 14]) ПП-блоков в сополимерах определяли по соотношению интенсивностей полос 841 и 975 см⁻¹ и 998 и 975 см⁻¹ соответственно. ИК-спектры записывали на спектрометре "Beckman IR-4260". Композиционную неоднородность исследовали фракционированием *n*-гептаном при различных температурах.

ММ и ММР определяли на гель-хроматографе "Waters 150-C" при 145°C в *o*-дихлорбензоле с использованием линейной μ -styragel НТ колонки. Концентрация раствора полимера 0.04%.

Из порошков сополимеров готовили пленки толщиной 0.5 мм прессованием при 190°C и давлении 10 МПа. Образцы охлаждали водой под давлением со скоростью 16 К/мин.

Рентгеноструктурный анализ изотропных пленочных образцов гомо- и сополимеров проводили на дифрактометре "Rigaku Dmax-RC" (CuK α , Ni-фильтр, 12 КВт) в диапазоне от 5° до 45°.

Таблица 2. Фракционный состав сополимера, содержащего 12.5 мол. % этилена

Образец*	Содержание фракции, мас. %	Содержание C ₂ H ₄ , мол. %	$\bar{l}_{\text{ПП}}$, мономерных единиц
Исходный	100	12.5	8.5
1	14	22	3.5
2	16	8.4	12
3	70	8.5	13

* 1 – фракция, растворимая в холодном *n*-гептане; 2 – фракция, растворимая в кипящем *n*-гептане; 3 – фракция, не растворимая в кипящем *n*-гептане.

Скорость вращения гониометра составляла 0.1 - 0.25 К/мин.

Теплофизические характеристики материалов исследовали на калориметре ДСК-910 ("Dupont Instrument"). Образцы массой 8 - 12 мг в закрытых алюминиевых капсулах нагревали в токе азота со скоростью 20 К/мин. При первом сканировании использовали прессованные пленочные образцы, полученные при скорости охлаждения 16 К/мин. Второе сканирование проводили после охлаждения образца в калориметре от 200°C со скоростью 5 К/мин. Исследовали также образцы, отожженные при постоянной температуре (150°C) в течение 1 ч.

Растяжение образцов в форме лопаток толщиной 0.5 мм проводили на испытательной машине "Инстрон-1122" при 25°C и скорости 0.67 мин⁻¹.

Ударную вязкость по Изоду определяли на образцах с надрезом на маятниковом копре КМ-2121-0.06 по ГОСТ 19109-84 при 25°C. Образцы в виде брусков размером 80 × 10 × 4 мм вырезали из прессованных пластин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и молекулярная структура сополимеров

Исследовали такие характеристики сополимеров как ММ, содержание и характер распределения этиленовых звеньев, средняя длина пропиленовых блоков между этиленовыми включениями, степень композиционной неоднородности, изотактичность и макротактичность ПП-блоков. Полученные характеристики сополимеров приведены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 1, в исследованном диапазоне составов (от 2.2 до 12.5 мол. % этилена) молекулярно-массовые характеристики нефракционированных сополимеров практически не изменяются.

Измеренные константы относительной реакционной способности $r_1 = 7.4 \pm 0.4$, $r_2 = 0.13 \pm 0.02$ и $r_1 r_2 = 1.0 \pm 0.1$ хорошо согласуются с данными

работы [11] и свидетельствуют о статистическом характере процесса сополимеризации.

Анализ ИК-спектров показал, что в спектре сополимера с 2.2 мол. % этилена имеется полоса 731 см^{-1} , характеризующая наличие в полимерной цепи изолированных этиленовых звеньев. В сополимерах с более высоким содержанием этилена в спектрах появляется плечо 722 см^{-1} , указывающее на присутствие метиленовых $(\text{CH}_2)_n$ -последовательностей с $n \geq 5$ и соответственно на образование этиленовых блоков. С учетом полученных значений констант сополимеризации и отсутствия в ИК-спектрах полосы 1894 см^{-1} (кристаллическая фаза ПЭ) было заключено, что в данном диапазоне составов образуются этиленовые блоки из двух мономерных единиц. При этом доля изолированных этиленовых звеньев составляет около 0.6 (табл. 1).

На основании полученных данных рассчитывали общее число нарушений (структурных дефектов) $D_{\text{э}}$ в ПП-цепи и среднюю длину пропиленовых блоков $\bar{l}_{\text{пп}}$ между этиленовыми включениями (табл. 1). Из табл. 1 видно, что с повышением содержания этилена от 2.2 до 12.5 мол. % число нарушений в цепи увеличивается от 2.2 до 10 на 100 пропиленовых звеньев, а $\bar{l}_{\text{пп}}$ уменьшается от 44 до 8.5 мономерных единиц для нефракционированных образцов сополимеров. При этом из данных по фракционированию (табл. 2) следует, что сополимеры характеризуются значительной композиционной неоднородностью и соответственно существованием широкого распределения пропиленовых последовательностей по длинам.

Анализ стереорегулярности ПП-блоков показал, что в исследованном диапазоне составов внедрение этиленовых звеньев не снижает изотактичности ПП-блоков по сравнению с гомополимером (табл. 1). Эти результаты согласуются с литературными данными [15 - 17]. В то же время с увеличением содержания этилена макротактичность снижается, что свидетельствует об уменьшении доли пропиленовых последовательностей, содержащих 12 пропиленовых единиц.

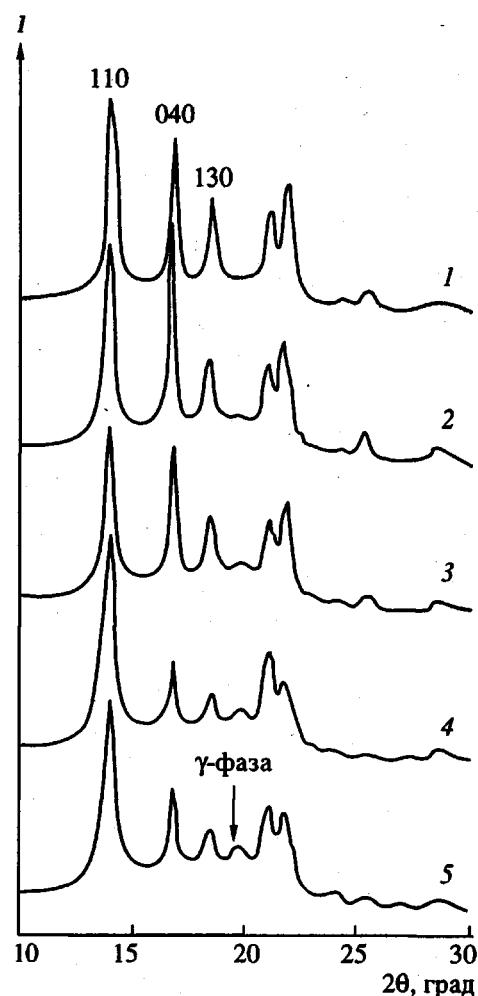


Рис. 1. Широкоугловые дифрактограммы ПП (1) и сополимеров пропилена с этиленом, содержащих 2.2 (2), 6 (3), 9 (4) и 12.5 мол. % (5) этилена.

Кристаллическая структура сополимеров

Структуру гомо- и сополимеров исследовали методами РСА и ДСК.

Широкоугловые дифрактограммы образцов представлены на рис. 1. Суммарную степень кристалличности $X_{\text{сум}}$ определяли из соотношения интегральной интенсивности кристаллической составляющей и суммарной интенсивности изотропных образцов. Из табл. 3 видно, что с увеличением

Таблица 3. Рентгеноструктурные характеристики ПП и сополимеров пропилена с этиленом

Содержание C_2H_4 , мол. %	$X_{\text{сум}}$, %	Доля γ -формы	X_{γ} , %	X_{α} , %	$d_{110}, \text{\AA}$	$d_{040}, \text{\AA}$	$d_{130}, \text{\AA}$	$d_{\gamma}, \text{\AA}$	$L, \text{\AA}$
-	62	0	0	62	6.28	5.25	4.78	-	200
2.2	58	0	0	58	6.31	5.26	4.79	-	210
6	49	0.17	8	41	6.28	5.25	4.78	4.46	185
9	50	0.33	17	33	6.30	5.25	4.78	4.46	130
12.5	45	0.41	19	26	6.31	5.26	4.79	4.54	150

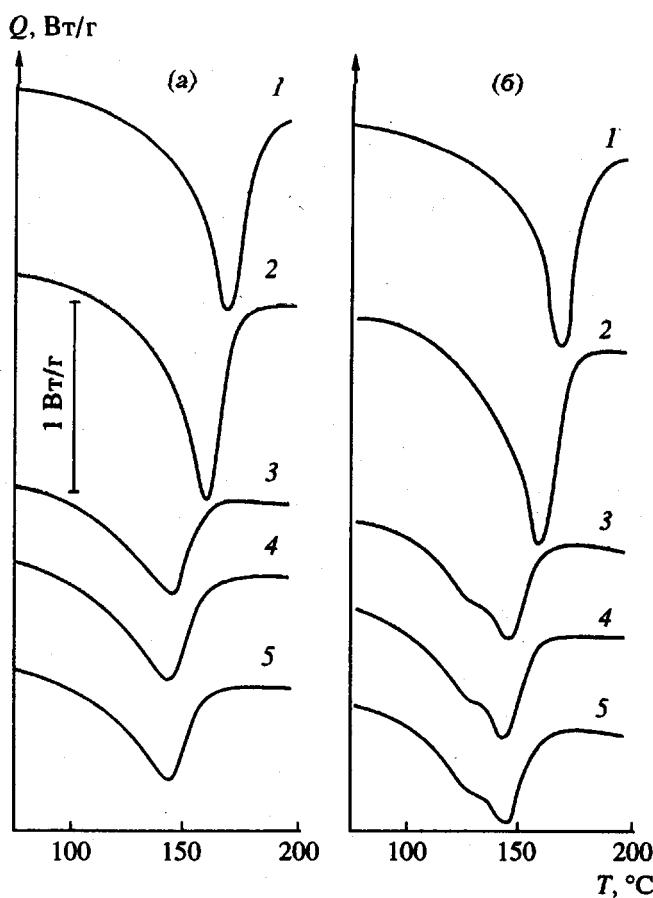


Рис. 2. Кривые ДСК (Q – тепловой поток) в области плавления при первом (а) и втором (б) сканировании для ПП (1) и сополимеров, содержащих 2.2 (2), 6 (3), 9 (4) и 12.5 мол. % (5) этилена.

содержания этиленовых звеньев в сополимерах до 6 мол. % $X_{\text{сум}}$ снижается от 62 (для гомополимера) до 49%, а при содержании этилена выше 6 мол. % практически не изменяется.

Элементарная ячейка кристалла гомополимера соответствует моноклинному типу решетки, характерной для α -фазы ПП (табл. 3). Ячейка образована спиральными конформациями, включающими 12 пропиленовых мономерных звеньев [7]. Дифрактограммы СПЭ начиная с содержания этилена 6 мол. % имеют рефлекс $2\theta = 19.88^\circ$, соответствующий межплоскостному расстоянию 4.46 \AA (рис. 1, табл. 3), что характерно для γ -формы ПП [6, 7]. Остальные рефлексы γ -модификации практически совпадают с рефлексами α -фазы. Образование γ -модификации ПП в сополимерах связывают с наличием коротких кристаллизующихся ПП-блоков [6, 7]. Долю γ -фазы в сополимерах различного состава рассчитывали на основании предложенного Тернером метода [6] по соотношению интенсивностей рефлекса γ -фазы $2\theta = 19.88^\circ$ и рефлекса (130) α -фазы ПП. С повышением содержания этиле-

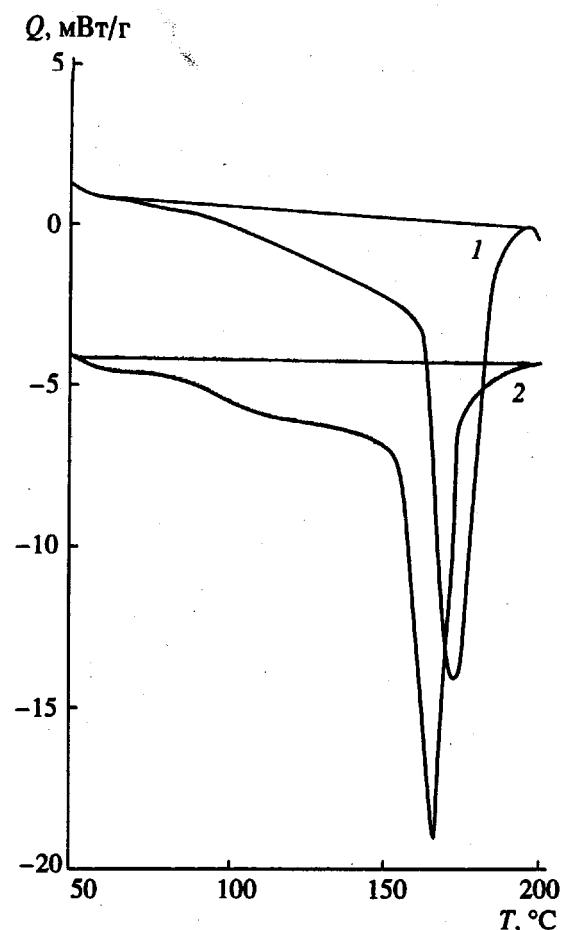


Рис. 3. Кривые ДСК в области плавления для отожженных при 150°C образцов ПП (1) и сополимера с 12.5 мол. % этилена (2).

новых звеньев в СПЭ наблюдается увеличение доли γ -фазы ПП от 0 до 0.41 (табл. 3). При этом абсолютное содержание α -фазы X_α снижается от 62 до 26%, а содержание γ -фазы – X_γ возрастает от 0 до 19% (табл. 3).

Анализ дифрактограмм также показывает, что для образцов сополимеров с содержанием этилена более 6 мол. % наблюдается существенное увеличение полуширины рефлекса (110), что указывает на уменьшение поперечных размеров кристаллитов (табл. 3).

Из кривых ДСК определяли следующие характеристики: температуру плавления $T_{\text{пп}}$, температуру максимума пика плавления $T_{\text{пп}}^{\text{макс}}$, температурный интервал плавления $\Delta T_{\text{пп}} = T_{\text{пп}}^{\text{макс}} - T_{\text{пп}}$, энталпию плавления $\Delta H_{\text{пп}}$, температуру стекловидности T_c и скачок теплоемкости $\Delta C_p(T_c)$.

На рис. 2а приведены кривые нагревания исходных пленочных образцов ПП и сополимеров в области плавления, характеризующиеся наличием широкого эндотермического пика. Видно, что при

Таблица 4. Термофизические характеристики ПП и сополимеров пропилена с этиленом в области плавления по данным ДСК

Содержание C_2H_4 , мол. %	$T_{пл}^n$, °C	$T_{пл}^{макс}$, °C	$\Delta T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	X_k^* , %	$\Delta H_{пл}^{100}$, Дж/г
-	150	168	18	93	56	150
2.2	140	161	21	88	53	152
6	113	145	32	56	33	128
9	112	144	32	59	36	120
12.5	113	143	30	54	33	120

* Рассчитано с использованием значения $\Delta H_{пл,0} = 165 \pm 18$ Дж/г [18].

содержании более 6 мол. % этилена (кривые 3 - 5) появляется плечо на низкотемпературной ветви пика. Дублетность пика плавления возрастает при медленном охлаждении (5 К/мин) образцов СПЭ с высоким содержанием этилена (рис. 2б, кривые 3 - 5) и образцов, подвергнутых изотермическому отжигу при 150°C в течение 1 ч (рис. 3, кривая 2). Эти данные указывают на присутствие в СПЭ с высоким содержанием этилена двух кристаллических фаз с различной $T_{пл}$. Поскольку ММ и ММР образцов близки (табл. 1), этот факт не может быть объяснен различием в ММ сополимеров. Образование отдельной кристаллической фазы с более низкой $T_{пл}$ связано скорее всего с кристаллизацией коротких пропиленовых последовательностей. Этот вывод соответствует результатам фракционирования сополимеров, указывающим на содержание в сополимере с 12 мол. % этилена фракции со значением $\bar{l}_{пп} = 4$ мономерным единицам в количестве 14 мас. % (табл. 2).

Высокотемпературный пик на кривых ДСК относится к плавлению α -фазы ПП, образующейся в результате кристаллизации длинных ПП-блоков. Как видно из данных по фракционированию (табл. 2), в наиболее обогащенном этиленом сополимере доля фракции с $\bar{l}_{пп} = 12 - 13$ пропиленовых единиц достаточно высока и составляет около 86%. С увеличением содержания этилена от 0 до 6 мол. % $T_{пл}^{макс}$ заметно снижается и расширяется температурный интервал плавления (табл. 4), что указывает на уменьшение средней толщины кристаллитов α -формы ПП и уширение их распределения по толщине. Такая зависимость объясняется [18, 19] снижением температуры кристаллизации (при неизотермических условиях) регулярных блоков в сополимерах с уменьшением их длины. При повышении содержания этилена значения $T_{пл}^{макс}$ и $\Delta T_{пл}$ меняются незначительно, а увеличение доли коротких ПП-блоков (менее 12 мономерных единиц) проявляется в накоплении в сополимерах кристаллической фазы с низкой $T_{пл}$.

Из значений $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{пл,0} = 165$ Дж/г [18] рассчитывали калориметрическую степень кристалличности X_k (табл. 4). На рис. 4 показано изменение степени кристалличности с составом СПЭ по данным РСА и ДСК. С ростом содержания этилена X_α монотонно снижается (кривая 3), $X_{сум}$ (кривая 1) и X_k (кривая 2) практически перестают изменяться при содержании этилена выше 6 мол. %. При этом X_k имеет промежуточное значение между $X_{сум}$ и X_α . Для гомополимера из значений $\Delta H_{пл}$ и $X_{сум}$ была рассчитана величина энталпии плавления полимера при 100%-ной степени кристалличности $\Delta H_{пл}^{100}$, которая составила 150 Дж/г, что близко к значению стандартной $\Delta H_{пл,0}$ ПП. Такой же расчет для сополимеров разного состава показал, что величина $\Delta H_{пл}^{100}$ зависит от состава и снижается при содержании этилена выше 6 мол. % (табл. 4). Эти данные указывают на более низкую $\Delta H_{пл}$ γ -кристаллической фазы ПП по сравнению с α -фазой ПП, что, в частности, может быть связано с более рыхлой структурой элементарной ячейки γ -модификации ПП.

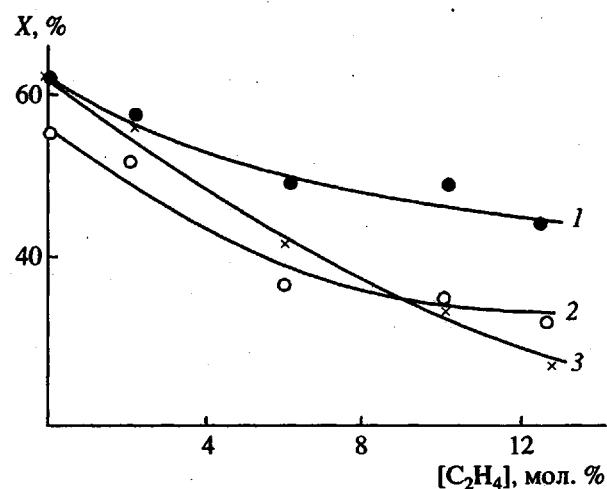


Рис. 4. Зависимости $X_{сум}$ (1), X_k (2) и X_α (3) от содержания этилена в сополимерах.

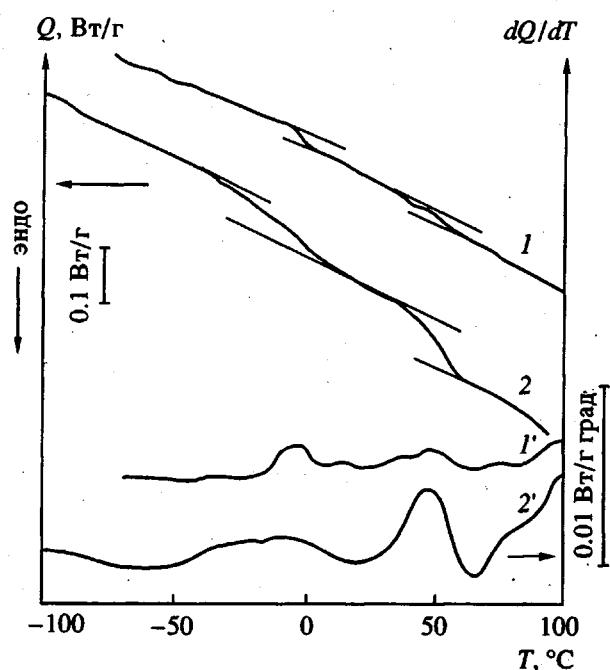


Рис. 5. Кривые ДСК (1, 2) и их производные (1', 2') в области релаксационных переходов для гомополимера ПП (1', 1') и сополимера, содержащего 12.5 мол. % этилена (2, 2').

Анализ кривых ДСК в низкотемпературной области показал, что для ПП и сополимеров характерно наличие двух температурных переходов: в интервале $-20 \dots +5^\circ\text{C}$ (I) и в интервале $45 \dots 55^\circ\text{C}$ (II), непосредственно предшествующем области плавления. На рис. 5 приведены кривые ДСК полипропилена и СПЭ с содержанием 12 мол. % этилена в диапазоне температур $-100 \dots +60^\circ\text{C}$. В ПП переход I относят к стеклованияю и обычно связывают с размораживанием конформационной подвижности сильно свернутых проходных цепей, длинных нерегулярных петель и концов макромолекул. Интерпретация природы релаксационного перехода II неоднозначна. По-видимому, он может быть обусловлен размораживанием сегментального движения, в значительной мере ограниченного присутствием кристаллов — коротких складок или практически выпрямленных проходных цепей, концы которых зажаты в ламелях [20, 21].

Таблица 5. Температурные характеристики релаксационных переходов в ПП и сополимерах пропилена с этиленом по данным ДСК

Содержание C_2H_4 , мол. %	$T_c(\text{I})$, $^\circ\text{C}$	$\Delta T_c(\text{I})$, $^\circ\text{C}$	$\Delta C_p(\text{I})$, Дж/г К	$T_c(\text{II})$, $^\circ\text{C}$	$\Delta T_c(\text{II})$, $^\circ\text{C}$	$\Delta C_p(\text{II})$, Дж/г К
—	-0.5	4	0.11	53	16	0.11
2.2	-4	27	0.14	54	14	0.15
6	-10	20	0.13	52	15	0.21
9	-10	23	0.18	52	14	0.21
12.5	-14	33	0.22	51	12	0.28

В табл. 5 приведены характеристики температурных переходов I и II. Видно, что с ростом содержания этилена $T_c(\text{I})$ снижается от -0.5°C до -14°C , значительно увеличиваются $\Delta T_c(\text{I})$ (от 4 до 33°C) и скачок теплоемкости (от 0.11 до 0.22 Дж/г К). $T_c(\text{II})$ и $\Delta T_c(\text{II})$ с повышением содержания этилена изменяются незначительно, но существенно возрастает величина $\Delta C_p(T_c)$ (II) — от 0.11 до 0.28 Дж/г К.

Снижение $T_c(\text{I})$ и расширение температурного интервала перехода I указывают на изменение природы размораживающихся молекулярных элементов. В сополимерах это может быть связано с концентрацией в межламелярных областях некристаллизующихся участков цепей, содержащих этиленовые звенья. Аналогичная зависимость $T_c(\text{I})$ от состава сополимеров была получена при использовании метода термостимулированной ползучести (ТСП) [22].

Рост скачка теплоемкости в частично кристаллических полимерах обычно связывают с увеличением доли неупорядоченных областей c_n , либо концентрации подвижных элементов структуры в них [20, 21]. Из данных табл. 3 и 5 видно, что в исследованном диапазоне составов сополимеров $\Delta C_p(\text{I})$ и $\Delta C_p(\text{II})$ возрастают, а содержание аморфной фазы $c_a = 100 - X_{\text{сум}}$ перестает изменяться при концентрации этилена выше 6 мол. %. При этом наблюдается линейная зависимость $\Delta C_p(\text{I})$ и $\Delta C_p(\text{II})$ от c_n если в качестве структурного параметра использовать сумму $c_a + X_\gamma$ (рис. 6а и 6б, кривые 2). Зависимость скачка теплоемкости при T_c от содержания γ -кристаллической модификации ПП свидетельствует о значительной нерегулярности и дефектности образующихся пограничных слоев и об их участии в размораживании конформационной подвижности.

Таким образом, калориметрические и рентгеновские данные указывают на существование в СПЭ с содержанием этилена выше 6 мол. % двух кристаллических модификаций ПП, а также на более низкую термодинамическую стабильность кристаллитов γ -формы ПП. Полученные результаты согласуются с данными работы [2], где фаза с пониженной T_m была отнесена к γ -модификации ПП.

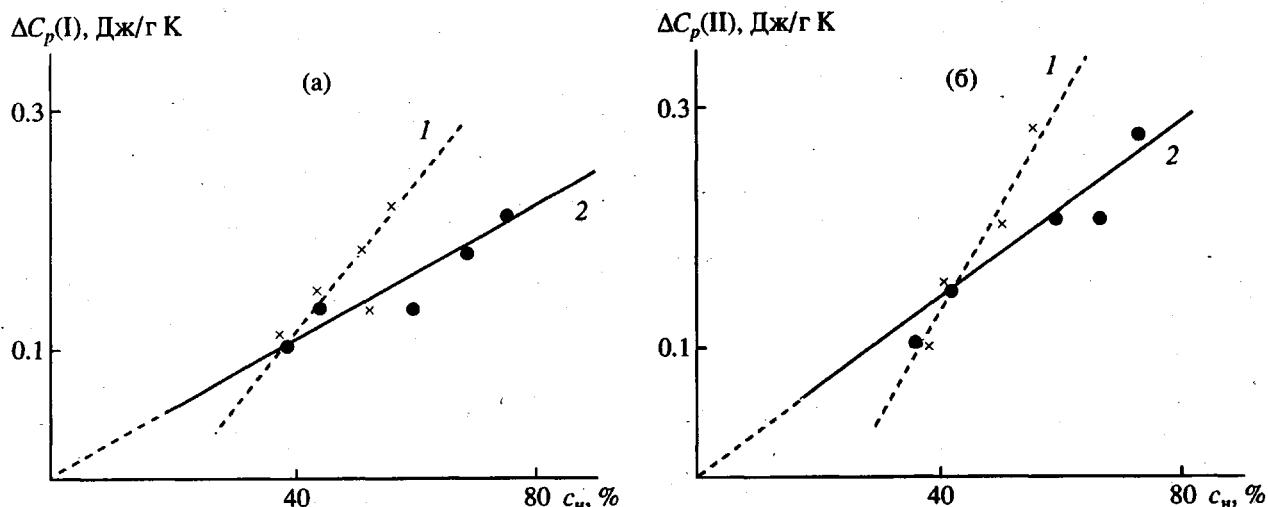


Рис. 6. Зависимости ΔC_p (I) (а) и ΔC_p (II) (б) от c_H : $c_H = c_a$ (1); $c_H = c_a + X_\gamma$ (2).

Механические свойства сополимеров

На рис. 7а приведены диаграммы растяжения σ - ϵ ПП и сополимеров с разным содержанием этилена, на рис. 7б – их начальные участки. ПП деформируется с резкой локализацией пластического течения и образованием шейки. Для диаграммы растяжения ПП характерно наличие явно выраженного пика текучести (рис. 7а и 7б, кривые 1), а для деформированного образца – сильное уменьшение поперечного сечения в области шейки ($s_0/s_w = 3.5$) (табл. 6). С повышением содержания этилена в сополимере разность между σ_t и σ_w уменьшается и пик текучести на диаграммах растяжения сополимера уширяется (рис. 7б). Сополимеры, содержащие 2.2 и 6 мол. % этилена, как и гомополимер, деформируются с образованием шейки (рис. 7а, кривые 2, 3). При более высоком содержании этилена характер σ - ϵ диаграмм существенно изменяется (рис. 7а, кривые 4, 5): после достижения σ_t , происходит одновременное образование большого числа деформационных зон по длине образца, пластическое течение развивается без резкой локализации и с меньшим изменением поперечного сечения образца (табл. 6). Деформационное упрочнение начинается уже при деформациях 60–100%. Таким образом, для сополимеров, обогащенных этиленом, характерна тенденция к макроскопически более гомогенному пластическому течению.

В табл. 6 приведены рассчитанные из диаграмм растяжения механические характеристики ПП и сополимеров. Модуль упругости E и предел текучести σ_t линейно снижаются с увеличением содержания этилена. Предельные удлинения ϵ_p сополимеров повышаются по сравнению с ПП (табл. 6, рис. 7а), причем более значительно в случае сополимеров, проявляющих тенденцию к гомогенному деформированию. Значения инженер-

ной σ_p и истинной прочности при разрушении $\sigma_p^{\text{ист}}$ максимальны для сополимера с содержанием этилена 2.2 мол. %.

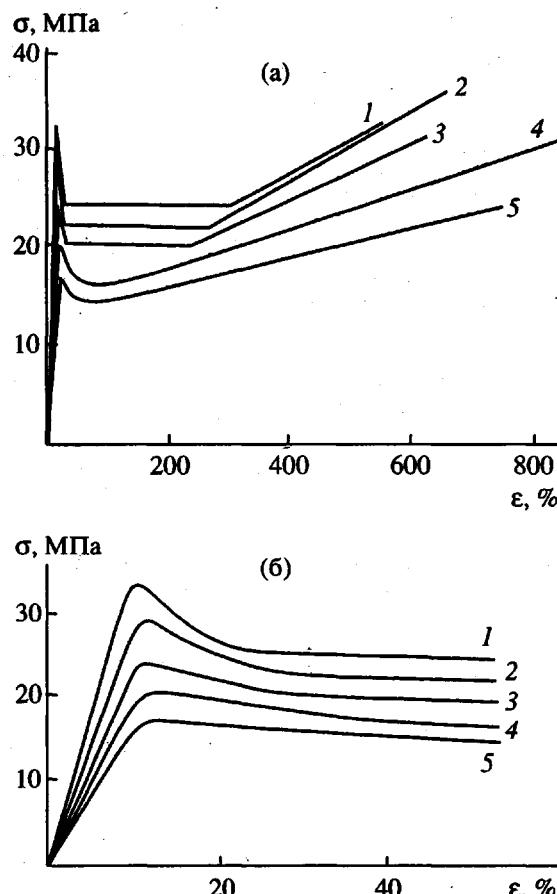


Рис. 7. Диаграммы σ - ϵ (а) и их начальные участки (б) для ПП (1) и сополимеров, содержащих 2.2 (2), 6 (3), 9 (4) и 12.5 (5) мол. % этилена.

Таблица 6. Физико-механические характеристики ПП и сополимеров пропилена с этиленом

Содержание C_2H_4 , мол. %	E	σ_t	σ_w	$S_0/S_{ш}$	ε_p , %	σ_p	σ_p^u	a , кДж/м ²
	МПа					МПа		
-	1200	31	25	3.5	550	32	210	8
2.2	1100	29	22	3.3	650	39	290	17
6	950	24	20	3.1	600	30	210	14
9	850	21	17	2.9	820	31	280	-
12.5	670	17	15	2.6	750	24	210	30

Примечание. E – модуль упругости при растяжении; σ_t – предел текучести; σ_w – напряжение распространения шейки; σ_p и σ_p^u – инженерная и истинная прочность при разрушении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; $S_0/S_{ш}$ – отношение поперечного сечения исходного и деформированного образца (при $\varepsilon = 100\%$); a – ударная прочность образцов с надрезом по Изоду при 25°C.

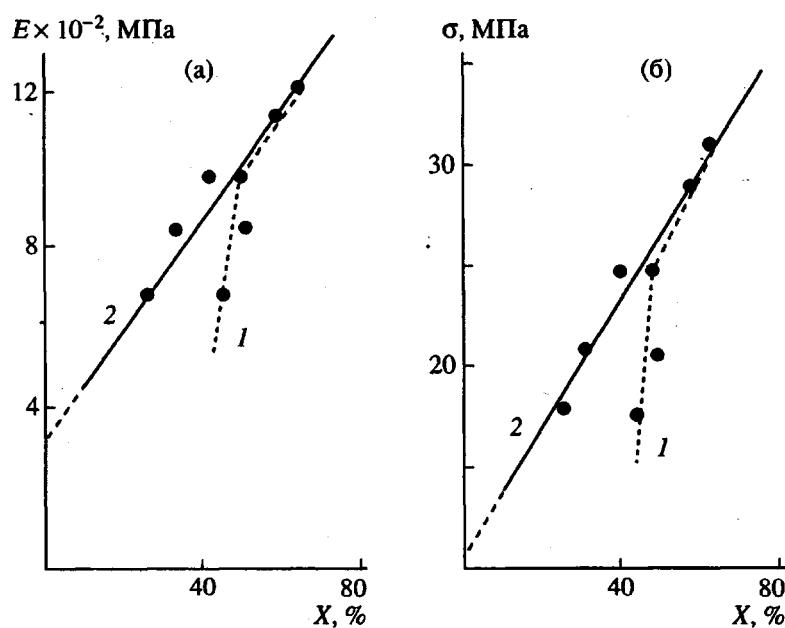
Данные по влиянию состава СПЭ на ударную прочность также представлены в табл. 6. Видно, что ударная прочность растет с увеличением содержания этилена. Ударная прочность СПЭ с 12.5 мол. % этилена в 4 раза выше по сравнению с гомополимером.

Полученные зависимости механического поведения СПЭ от состава могут быть объяснены особенностями их кристаллической структуры.

На рис. 8 приведены зависимости E и σ_t от $X_{\text{сум}}$ и X_α . Видно, что зависимости E и σ_t от степени кристалличности линейны, если в качестве структурного параметра используется содержание α -кристаллической модификации ПП (рис. 8а и 8б, кривые 2). Из полученных данных следует, что механические свойства сополимеров в области малых деформаций (связанные с содержанием

кристаллической фазы), определяются содержанием наиболее совершенной кристаллической α -фазы. По-видимому, кристаллы γ -фазы имеют более низкое значение E и более низкую сопротивляемость пластическому деформированию по сравнению с кристаллами α -модификации.

С этой точки зрения может быть объяснено изменение механизма пластического деформирования сополимеров с увеличением содержания этилена от 6 до 12.5 мол. %. В этом диапазоне составов суммарная степень кристалличности сополимеров практически не изменяется, но возрастает доля γ -формы ПП (табл. 3). Более гомогенный характер деформирования сополимеров, обогащенных этиленом, обусловлен, по-видимому, изменением структуры кристаллической фазы. Можно предположить, что менее прочные кристаллы γ -фазы являются областями развития об-

Рис. 8. Зависимость модуля упругости (а) и предела текучести (б) от $X_{\text{сум}}$ (1) и X_α (2).

легченного локального пластического течения в блоке образца, что в свою очередь способствует инициированию и росту большого числа деформационных зон по объему образца. Вследствие этого в СПЭ снижается тенденция к локализации пластического течения и образованию шейки.

На разрушение кристаллитов γ -модификации при перестройке исходной структуры в микрофибриллярную без последующей рекристаллизации коротких ПП-блоков и образования из них отдельной фазы указывают данные анализа фотопрентгенограмм пластически деформированных образцов сополимеров. Рентгенограммы свидетельствуют о существовании одного типа кристаллографической решетки и об отсутствии рефлексов γ -фазы ПП. В предельно вытянутых образцах наименьшая степень ориентации наблюдалась для сополимеров с наиболее высоким содержанием этилена (9 и 12.5 мол. % этилена). Следовательно, увеличение доли этилена в СПЭ, приводящее к нарушению регулярности пропиленовых последовательностей в цепях и росту концентрации нерегулярных участков цепи, снижает способность сополимеров к деформационному упрочнению и прочность при разрушении, но приводит к повышению предельных деформаций при разрыве по сравнению с гомополимером (табл. 6). В случае сополимера с 2.2 мол. % этилена увеличение ϵ_p (по сравнению с ПП) (табл. 6) при сохранении еще достаточно высокой регулярности молекулярной структуры обуславливает повышение степени ориентации и возрастание σ_p^u .

Установленный характер взаимосвязи между структурой и деформационным поведением СПЭ при испытании на растяжение позволяет объяснить наблюдаемое влияние их состава на прочность при высокоскоростном нагружении. Возрастание ударной прочности сополимера с 2.2 мол. % этилена связано с увеличением σ_p^u по сравнению с ПП (табл. 6). Более существенное возрастание ударной прочности сополимера, содержащего 12.5 мол. % этилена (имеющего меньшую σ_p^u), можно объяснить снижением тенденции к локализации пластического течения. При высокоскоростном нагружении рост доли кристаллов γ -формы ПП в СПЭ приводит к увеличению числа центров зарождения пластической деформации и последующего разрушения в блоке образца, что делает процесс диссипации механической энергии более эффективным и обуславливает повышение вязкости разрушения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты позволяют понять взаимосвязь между исходной

молекулярной структурой сополимеров пропилен с малым содержанием этиленовых звеньев, их кристаллической структурой и деформационным поведением. В диапазоне содержания этилена в СПЭ от 0 до 6 мол. % длина пропиленовых последовательностей между этиленовыми включениями ($l_{pp} > 20$) остается достаточной для спиральных кристаллических конформаций, способных образовывать α -модификацию ПП. При этом увеличение доли структурно нерегулярных участков цепей (этиленовых включений) сопровождается уменьшением содержания кристаллической фазы, а уменьшение длины кристаллизующихся ПП-блоков – уменьшением размеров кристаллитов α -формы ПП. В сополимерах с содержанием этилена более 6 мол. % увеличение числа дефектов цепи до 7 - 10 на 100 пропиленовых единиц и уменьшение l_{pp} до 12 - 8 мономерных звеньев приводят к снижению доли кристаллической α -модификации ПП и к возрастанию доли менее стабильных кристаллитов γ -формы ПП. При этом суммарное содержание кристаллической фазы (степени кристалличности) практически не меняется. Таким образом, рост числа структурных дефектов цепи и, как следствие, уменьшение длины кристаллизующихся ПП-блоков обусловливает уменьшение содержания и степени совершенства кристаллической фазы.

Механическое поведение сополимеров при комнатной температуре определяется в первую очередь содержанием и структурой кристаллической фазы. Значения E и σ_t линейно снижаются с уменьшением содержания α -модификации ПП. Предельные разрывные характеристики сополимеров (ϵ_p и σ_p) в большей степени связаны с молекулярной структурой сополимеров: с увеличением числа некристаллизующихся участков цепей возрастает ϵ_p и снижается σ_p при разрушении. Повышение доли более дефектной γ -кристаллической фазы ПП способствует развитию макроскопически гомогенного пластического течения при деформировании, что при высоких скоростях нагружения приводит к возрастанию ударной прочности сополимеров. Близкие закономерности были получены при исследовании влияния структурной неоднородности полимеров на основе полистирина (содержащих короткие разветвления и звенья сомономеров) на их деформационное поведение [23].

Авторы выражают благодарность В.А. Захарову и С.А. Сергееву (Институт катализа СО РАН) за предоставление образцов титан-магниевого катализатора и С.В. Шеногину (Институт химической физики РАН) за исследование сополимеров методом ТСП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Avella M., Martuscelli E., Della Volpe G. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. № 8. S. 1927.
2. Guidetti G.P., Busi P., Giulianelli I. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. № 9. P. 757.
3. Busico V., Corradini P., De Rosa C., Di Benedetto E. // Eur. Polym. J. 1985. V. 21. № 3. P. 239.
4. Galli P., Haylock J.C. // Progr. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 443.
5. Ibhodon A.O. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 6. S. 1375.
6. Turnér-Jones A. // Polymer. 1971. V. 12. № 8. P. 487.
7. Bruckner S., Meille S.V., Petraccone V., Pirozzi B. // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 361.
8. Ray G.J., Johnson P.E., Knox J.R. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 4. P. 773.
9. Kakugo M., Naito Y., Mizunama K., Miyatake T. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1150.
10. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1997. С.238.
11. Гульцева Н.М., Ушакова Т.М., Аладышев А.М., Распопов Л.Н., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1074.
12. Аладышев А.М., Лисицын Д.М., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 377.
13. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. С. 471.
14. Киссин Ю.В., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5. С. 1092.
15. Kissin Y.V. Isospecific Polymerization of Olefins. New York: Springer-Verlag, 1985. P. 439.
16. Zambelli A., Bajo G. and Rigamonti E. // Makromol. Chem. 1978. B. 179. № 5. S. 1249.
17. Zakharov V.A., Yechevskaja L.G., Bukatov G.D. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 12. S. 2865.
18. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3. С. 484.
19. Wunderlich B. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 1395.
20. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 216.
21. Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 255.
22. Mompagens J.C., Chatain D.G., Lacubanne C., Gautier P.F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. № 5. P. 767.
23. Poply R.P., Mandelkern L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. № 3. P. 441.

Structure and Stress–Strain Behavior of Propylene Copolymers with Low Content of Ethylene Units

**I. L. Dubnikova, A. M. Aladyshev, V. I. Tsvetkova,
A. N. Klyamkina, A. N. Zadorin, and G. N. Kornienko**
*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract – Propylene copolymers containing 2.2 - 12.5 mol % of ethylene units were prepared using a modified titanium–magnesium catalyst. The structure and stress–strain behavior of the copolymers were studied. It was shown that the content of α -crystalline modification decreases and the fraction of γ -crystalline modification of polypropylene (PP) increases with an increase in the content of ethylene units and a decrease in mean length of crystallizable PP blocks in copolymers. The modulus of elasticity and yield stress at room temperature linearly decrease with the decreasing content of α -modification of PP. When the content of ethylene units increases, the values of ultimate elongation a break and the impact strength of copolymers rise. The value of tensile strength is maximum for the copolymer containing 2.2 mol % of ethylene units. Necking occurs both in homopolymer and copolymers with low content of ethylene units. In the case of copolymers containing more than 6 mol % of ethylene units, the increasing content of γ -crystalline phase of PP makes the plastic flow more homogeneous.