

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА ОРИЕНТИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПРОСТЕЙШИХ ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ *in situ* НА НОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ¹

© 1999 г. Е. М. Антипов*, Ю. В. Кауфман*, А. В. Ребров*,
M. Stamm**, E. W. Fischer**

* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

** Max Planck – Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, Postfach 3148, D-55128 Mainz, Germany

Поступила в редакцию 03.08.98 г.

Принята в печать 04.11.98 г.

Методами РСА и ДСК исследована температурная эволюция структуры в ориентированных пленках трех смесевых композиций различного состава на основе ПЭ и ПП. Смеси получены полимеризацией *in situ* с использованием единой каталитической системы – биядерного металлокомплексного катализатора, нанесенного на поверхность твердого носителя. В изотропных образцах при нагревании наблюдаются два “обычных” фазовых перехода, связанных с последовательным плавлением двух компонентов смеси. В одноосно-ориентированных до различных степеней деформации пленках аналогичного состава цепь фазовых превращений имеет значительно более сложный характер. В частности, обнаружено, что плавление ПЭ – двуступенчатый процесс, на первой стадии которого наблюдается переход из ромбической кристаллической фазы в псевдогексагональную мезофазу, а на второй – плавление мезофазы и изотропизация материала. Такое поведение связано с наличием двух фракций диспергированного компонента в ПЭ-фазе ориентированного образца, одна из которых кристаллизуется со сложенными цепями, а другая – с выпрямленными макромолекулами.

ВВЕДЕНИЕ

Биядерные металлокомплексные катализаторы (БМК), нанесенные на поверхность твердого носителя, как оказалось, являются высокоэффективными каталитическими системами для синтеза ряда полиолефинов, таких как ПЭ, ПП, поли-4-метилпентен-1, а также некоторых полидиенов [1].

Высокая активность БМК при полимеризации мономеров различного химического строения, в частности этилена и пропилена, позволяет использовать подобные системы для приготовления высоко-дисперсных смесей термодинамически несовместимых полимеров посредством полимеризации *in situ* на едином катализаторе аналогично тому, как это

делалось при получении так называемых полиалломеров на основе ПП и ПЭ [2].

С анализа структуры и температурного поведения простейшей модельной системы (композиции на основе ПЭ и ПП) настоящая работа открывает серию публикаций по изучению нескольких впервые синтезированных с помощью БМК бинарных смесевых композиций на основе как простейших, так и высших поли- α -олефинов, некоторых ПБ, а также полиолефинов и полидиенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора и методика синтеза полимеров детально описаны в патентах [3, 4]. Исследовали три полимерные смеси различного состава, в которых ПП являлся матрицей, а ПЭ –

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32749).

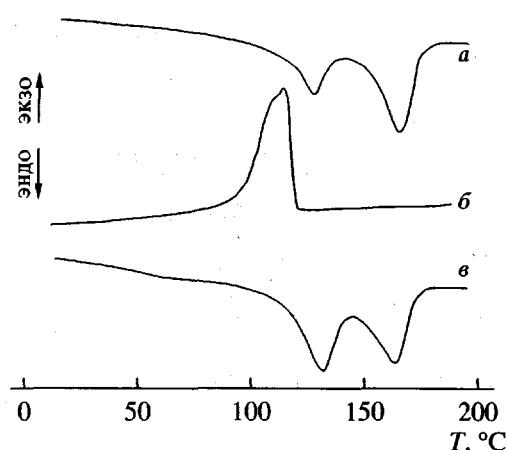


Рис. 1. ДСК-термограммы, полученные при первичном нагревании (*a*), охлаждении (*b*) и повторном нагревании (*c*) порошков с насцентной структурой смесевой композиции I со скоростью 10 град/мин.

диспергированным веществом. Согласно данным ИК-спектроскопии, композиции содержали 25 (I), 30 (II) и 35 мол. % ПЭ (III). В соответствии с методикой [2], полимеризацию проводили в две стадии. Сначала осуществляли синтез ПП, после чего остаток мономера удаляли из реактора и лишь затем проводили полимеризацию этилена.

Образцы изучали в виде пленок, приготовленных прессованием в расплаве (при 200°C) извлеченных из химического реактора высушенных порошков с насцентной структурой. Исследовали пленки – изотропные (1–2 мм) и ориентированные (0.1–0.2 мм) при 140°C до различной кратности вытяжки (от 500 до 2500%). Образцы для РСА представляли собой плотные наборы параллельно сложенных пленок (до 5–10 штук). В процессе съемки при варьировании температуры концы образцов были зафиксированы (изометрические условия). Для ДСК-измерений 10–20 мг полимера помещали в стандартные кюветы. С целью предотвращения влияния предыстории каждый образец использовали лишь один раз.

Рентгеновские измерения проводили на дифрактометре "Siemens D 500T" с регистрацией дифракционной картины посредством сцинтилляционного счетчика. Использовали CuK_α -излучение. Экваториальные и меридиональные дифрактограммы записывали в режимах на отражение и на просвет соответственно. Применили щелевую коллимацию съемки, причем первичный пучок монохроматизировал посредством отражения от графитового монокристалла. Кроме того, применяли импульсный дискриминатор, чувствительный к CuK_α -излучению ($\lambda = 0.154$ нм). Термокамера позволяла поддерживать температуру с точностью до 1°C в интервале 20–200°C, в котором проводили рентгеновские измерения.

Фоторентгенограммы в больших и малых углах дифракции получали при комнатной и повышенных температурах на 18 кВт-генераторе с вращающимся анодом фирмы "Rigaku" (Япония), оборудованном оптической скамьей длиной 3 м с переменной геометрией. Съемку осуществляли в режиме на просвет, используя излучение с диаметром первичного пучка 0.5 мм, время экспозиции 10 ч. В качестве регистрирующей системы использовали двумерный позиционно-чувствительный детектор фирмы "Siemens" (Германия).

Данные ДСК получали на калориметре "Mettler TA 4000" (Швейцария) в интервале 0–200°C со скоростью нагревания и охлаждения 10 град/мин. Эксперименты проводили на изотропных образцах и ориентированных пленках, поддерживаемых в свободном состоянии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных дифференциальной сканирующей калориметрии

Поскольку ДСК-термограммы порошков с насцентной структурой для трех изучаемых композиций качественно одинаковы, на рис. 1 приведены типичные кривые лишь для одного из образцов (I), а соответствующие теплофизические характеристики всех исследуемых материалов суммированы в табл. 1.

Таблица 1. Данные ДСК для порошков с насцентной структурой трех смесевых композиций различного состава на основе ПП и ПЭ

| Образец | $T_{\text{ПЭ}}$, °C | $Q_{\text{ПЭ}}$, кДж/кг | $T_{\text{ПП}}$, °C | $Q_{\text{ПП}}$, кДж/кг |
|---------|----------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
| I | 129.6/125.0 | 50.7/30.5 | 161.4/162.0 | 44.7/52.0 |
| II | 128.7/129.7 | 81.7/62.5 | 162.5/162.4 | 42.9/49.1 |
| III | 130.2/129.0 | 83.8/56.5 | 161.9/162.6 | 32.6/39.5 |

Примечания. Величины, приведенные в числителе, получены при первом, а в знаменателе – при втором нагревании образца. T и Q – температура и теплота плавления соответственно.

На ДСК-термограмме первого нагревания (рис. 1, кривая *a*) наблюдали два эндомаксимума, локализованные в температурных областях 100–140 и 140–180°C, отвечающие плавлению ПЭ и ПП соответственно. На ДСК-термограмме охлаждения (термограмма, *b*) в области 80–120°C наблюдали экзомаксимум явно бимодального характера, указывающий на близость температур кристаллизации обоих полимерных компонентов в смеси. Повторное нагревание (термограмма, *c*) качественно воспроизводит картину первого нагревания с той лишь разницей, что теплота плавления ПЭ становится на 25–30% меньше соответствующей величины для исходного материала (табл. 1).

Последнее обстоятельство, вероятно, указывает на повышенную степень кристалличности ПЭ в порошках с насцентной структурой. И действительно, как показали соответствующие оценки, суммарная теплота кристаллизации обоих компонентов смеси при охлаждении всех трех смесевых образцов близка к сумме энталпий плавления ПЭ и ПП при повторном и последующих нагреваниях, но существенно меньше суммарной величины, зарегистрированной при первом нагревании материала. Следует также отметить, что ДСК-термограммы спрессованных из порошков изотропных пленок (данные в работе не приведены) оказались полностью аналогичны кривым повторного нагревания исходных образцов.

Таким образом, характер ДСК-кривых, полученных при нагревании–охлаждении порошков с насцентной структурой и приготовленных из них изотропных пленок, оказался типичным для смесей на основе ПП и ПЭ. Однако одноосная ориентация смесевого материала радикально меняет ординарную ситуацию. Соответствующие данные представлены на рис. 2.

ДСК-термограмма ориентированного образца I (рис. 2, кривая *a*) помимо обычных пиков плавления ПЭ и ПП содержит два дополнительных эндомаксимума, локализованных между ними. Эти максимумы еще более ярко выражены на ДСК-термограмме образца II с относительно низкой степенью растяжения (рис. 2, термограмма *b*). При более высокой величине деформации кривая содержит уже не четыре, а как минимум пять эндоэффектов (рис. 2, кривая *c*). Напротив, ДСК-термограмма образца III (рис. 2, кривая *г*) выглядит относительно бедной и, казалось бы, почти не отличается от соответствующей кривой исходных образцов (рис. 1, термограмма *a*).

Однако при сравнении температурных характеристик в последнем случае оказывается (табл. 2),

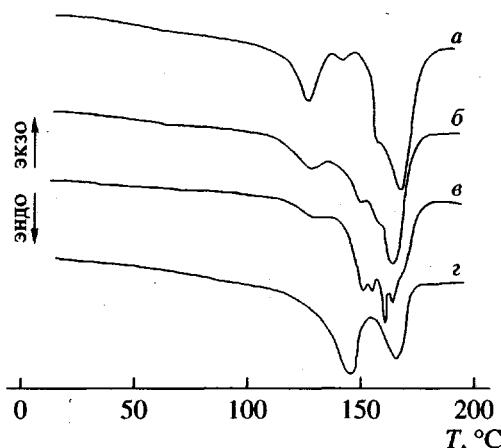


Рис. 2. ДСК-термограммы, полученные при первичном нагревании со скоростью 10 град/мин ориентированных пленок смесевых композиций I (*a*), II (*b, c*) и III (*г*). Степень деформации образцов 1770 (*a*), 1050 (*b*), 2500 (*c*) и 1320% (*г*).

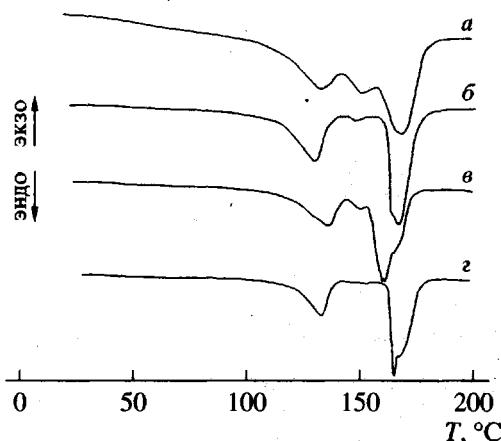


Рис. 3. ДСК-термограммы предварительно отожженных в изометрических условиях образцов III (*a*) и II (*b–г*), полученные при нагревании со скоростью 10 град/мин. Степень деформации образцов 1320 (*a*), 1050 (*b*) и 2500% (*c, г*). Отжиг при 165 (а), 160 (б, г) и 150°C (б).

что температура плавления ПЭ существенно выше обычной и составляет 143.2°C, что равно равновесной $T_{\text{пп}}$ полимерного монокристалла [5]. Если образец не перегревая отжечь в изометрических условиях (например, при 165°C), то пик плавления ПЭ распадается на два максимума (рис. 3, кривая *a*), локализованных при 128 и 146°C, суммарная теплота которых равна энталпии соответствующего перехода на ДСК-кривой неотожженного образца (рис. 2, кривая *г*). Таким образом, несмотря на кажущуюся простоту ДСК-термограммы, перечисленные обстоятельства указывают на достаточно сложный характер фа-

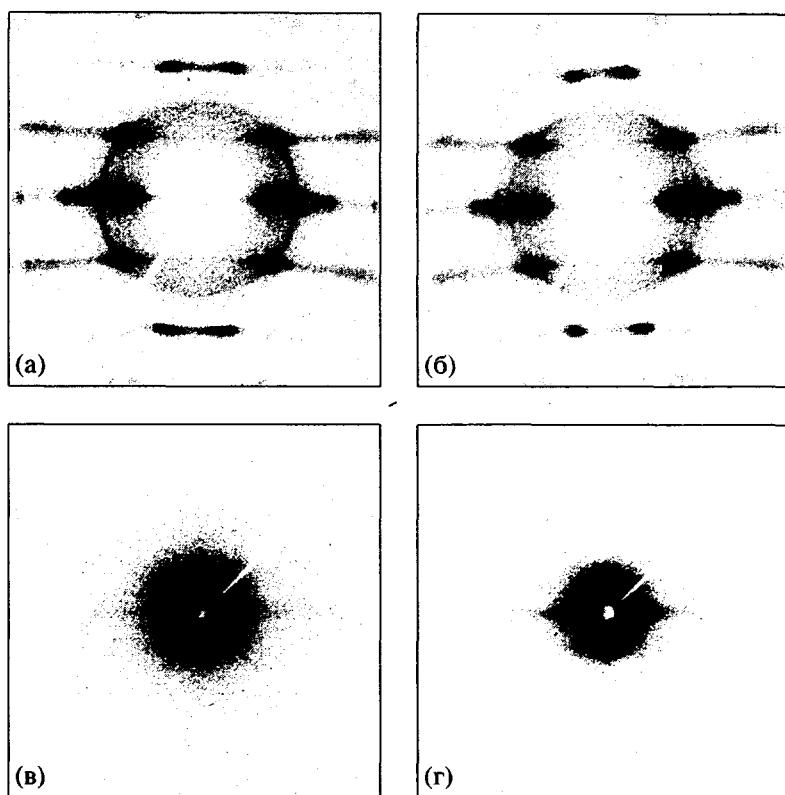


Рис. 4. Тектуррентгенограммы в больших (а, б) и малых (в, г) углах дифракции, полученные при прямой (а, в) и боковой (б, г) видах съемки ориентированных пленок смесевой композиции I при комнатной температуре. Ось ориентации образца направлена вертикально.

зовых переходов в образце III, аналогично тому, как это наблюдается и для двух других композиций.

Отжиг ориентированного образца в изометрических условиях в области температур между точками плавления ПЭ и ПП всегда приводит к увеличению площади эндоэффекта на ДСК-кривой (следовательно, к увеличению энтальпии перехода) с максимумом при $\sim 130^\circ\text{C}$, отвечающего процессу плавления "обычного" ПЭ (рис. 3). Напротив, эндоэффект, связанный с фазовым переходом высокоплавкого ПЭ, максимум которого локализован в области $145\text{--}150^\circ\text{C}$ при отжиге заметно уменьшается по интенсивности или вообще исчезает на ДСК-термограмме (рис. 3).

ДСК-термограммы охлаждения и повторного нагревания ориентированных образцов, нагретых до 200°C (данные в работе не приведены), идентичны аналогичным кривым для изотропных пленок или исходных порошков (рис. 1, термограммы *b* и *v*), что означает потерю ориентации цепей или изотропизацию материала при нагревании выше точки плавления обоих полимерных компонентов смеси.

Идентификация фазовых переходов, наблюдавшихся на ДСК-кривых, проведена методом РСА.

Анализ фоторентгенограмм в больших и малых углах дифракции

Характер фоторентгенограмм ориентированных пленок (рис. 4–6) указывает на высокую степень ориентации макромолекул обоих компонентов в образцах (*c*-осевая текстура).

На рис. 4 представлены данные для композиции I с наименьшим содержанием ПЭ. Анализ картин рассеяния в больших углах дифракции (рис. 4а и 4б) свидетельствует о наличии дополнительной текстуры в материале, связанной с процессом эпитаксиальной кристаллизации ПЭ на поверхности ПП, детально проанализированной ранее в работе [6]. Наличие рефлексов каплеобразной формы на меридиане малоугловых рентгенограмм (рис. 4в и 4г) указывает на ламеллярную морфологию материала, причем величина большого периода для обоих компонентов совпадает. Кроме того, при прямой съемке картина рассеяния (рис. 4в) содержит четыре рефлекса, расположенных под азимутальным углом $\sim 40^\circ$ к экватору, наличие которых свидетельствует о существовании склоненных слоев в композиции, как это наблюдалось в работе [6].

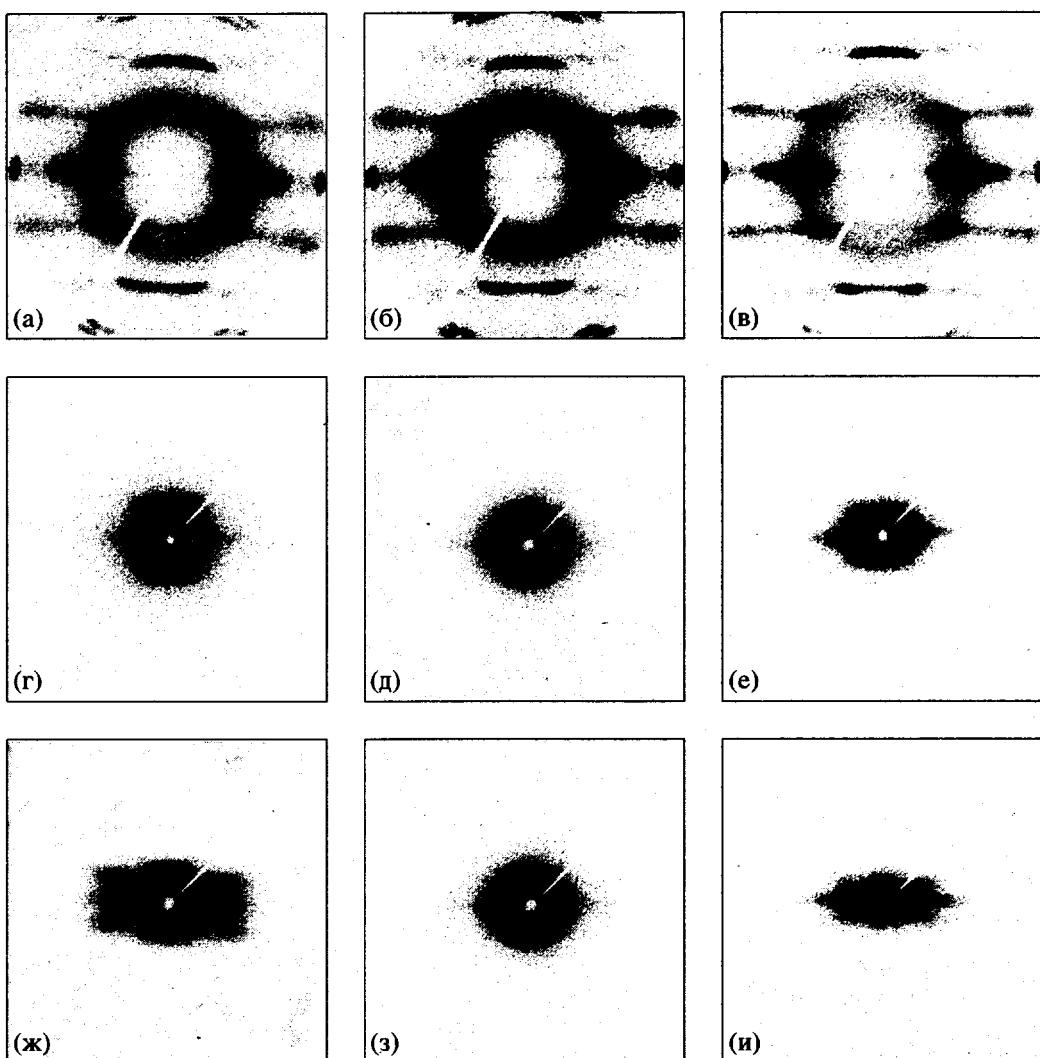


Рис. 5. Тектуррентгенограммы в больших (а–в) и малых (г–и) углах дифракции, полученные при прямой (а–е) и боковой (ж–и) видах съемки ориентированных пленок смесевой композиции II при комнатной температуре. Степень деформации образцов 670 (а, г, ж), 1050 (б, д, з) и 2500% (в, е, и). Ось ориентации образца направлена вертикально.

На рис. 5 представлены аналогичные дифрактограммы для образцов II с различной степенью ориентации. При минимальной деформации материала (рис. 5а, 5г, 5ж) наблюдается сложная комбинация двух текстур (*c*-осевой и скошенной), как это описано выше для композиции I. Увеличение степени деформации (рис. 5б, 5д, 5з) ведет к формированию относительно простой ламелярной морфологии с межслоевой периодичностью 31.5 нм. При достижении максимально возможной кратности растяжения образца (рис. 5в, 5е, 5и) морфология материала остается ламелярной, однако большой период достигает 50 нм и выше, что указывает на близость структуры к строению кристаллов с выпрямленными цепями [7].

Кроме того, в последнем случае на экваторе малоугловых рентгенограмм (рис. 5е, 5и) наблюдается интенсивное рассеяние диффузного характера, связанное с наличием в образце микропустот резко анизотропной формы с длинной осью, ориентированной вдоль волокна. Данное заключение подтверждается появлением ярко выраженных трещин серебра в высокодеформированных пленках. Ориентированные образцы композиции III с наибольшим содержанием ПЭ, как оказалось, обладают относительно простым по сравнению с другими смесями строением и обладают типичной *c*-осевой текстурой и ламелярной морфологией (рис. 6). Поэтому именно на такой системе прослежена температурная эволюция дифракционной картины при нагревании образца в изометрических условиях (рис. 7).

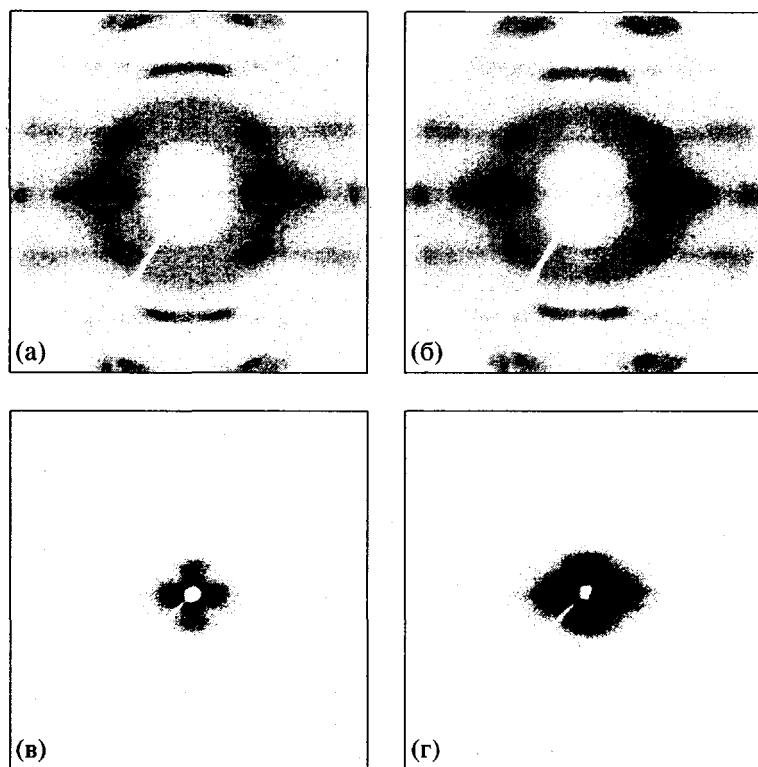


Рис. 6. Текстуррентгенограммы в больших (а, б) и малых (в, г) углах дифракции, полученные при прямой (а, в) и боковой (б, г) видах съемки ориентированных пленок смесевой композиции III при комнатной температуре. Ось ориентации образца направлена вертикально.

При повышении температуры от 20 до 120°C (рис. 7а, 7б) наблюдаются лишь эффекты, связанные с отжигом материала. При этом становится заметной тенденция к сближению угловых положений экваториальных рефлексов (110) и (200) ромбической кристаллической фазы ПЭ. При 140°C эта тенденция еще более усиливается (рис. 7в), а при 150°C, когда, согласно данным ДСК, фазовый переход полностью завершен (рис. 2, термограмма 2), рефлексы ромбической фазы ПЭ на рентгенограмме исчезают и вместо них появляются брэгговские максимумы (100), (110) и (200), отвечающие гексагональной структуре (рис. 7г). Впервые подобное явление, связанное с формированием псевдогексагональной мезофазы ПЭ, для композиций аналогичного состава зарегистрировано в работе [8].

Важно отметить, что степень ориентации цепей ПЭ в состоянии мезофазы очень высокая (по крайней мере не ниже, чем в частично кристаллическом состоянии) и сохраняется по крайней мере до 160°C, когда матрица ПП уже начинает плавиться (рис. 7д). Количественный анализ ДСК-данных показывает, что в композиции III более 90% фазы ПЭ участвуют в превращении кристалл–мезофаза, тогда как в композиции II в

предельно деформированном образце – 80%, в пленках с меньшей степенью деформации – до 60%, а в композиции I – лишь 15–20%.

Таким образом, следует заключить, что в ориентированных смесевых композициях существуют две фракции ПЭ, одна из которых кристаллизуется со сложенными цепями (“обычный” ПЭ с $T_{\text{пл}} \sim 125\text{--}130^\circ\text{C}$), а другая – с выпрямленными макромолекулами (температура перехода в мезофазу $\sim 145^\circ\text{C}$). Причина формирования при ориентации смесевого материала структуры, близкой по своему строению к кристаллам с выпрямленными цепями [7], по нашему мнению, связано с возможностью образования при двустадийном синтезе, описанном выше, некоторой доли макромолекул диллоксополимера ПП–ПЭ, которые при кристаллизации смесевой композиции сокристаллизуются соответствующими частями своих цепей с химически “родственной” фазой. В результате два термодинамически несовместимых компонента смеси оказываются как бы слегка подшипными друг к другу.

При одноосной ориентации материала, проводимой, согласно работам [9–11], в узком температурном интервале 140–150°C, когда ПЭ уже расплавлен, а матрица ПП деформируется как твер-

дое пластическое тело, происходит распрямление цепей диспергированного компонента и фиксация его структуры относительно небольшим количеством химических сшивок, локализованных в межкомпонентных областях. Подробнее этот механизм проанализирован в работе [8].

Анализ малоугловых рентгенограмм (рис. 7) свидетельствует о заметном возрастании интенсивности экваториального диффузного рассеяния при нагревании образца до 120°C и выше (рис. 7e–7k), что обусловлено переходом фракции ПЭ из относительно плотного кристаллического состояния в существенно менее плотное состояние ориентированной мезофазы, в которой отсутствует периодическое чередование аморфных и кристаллических областей в продольном направлении. Итак, выше 140–150°C лишь матрица ПП сохраняет ламелярную структуру. При 20°C величина суммарного большого периода (малоугловой рефлекс, отвечающий большой периодичности, не разрешается на рентгенограмме для каждого из двух компонентов в отдельности) составляет 35 нм, при 140–150°C, когда ПЭ уже находится в состоянии мезофазы, это значение становится заметно меньше 24.5 нм, а после продолжительной выдержки образца при 160°C (отжиг матрицы ПП) вновь повышается до 30–35 нм.

При дальнейшем нагревании образца происходит одновременное плавление кристаллической фазы ПП и мезоморфной структуры ПЭ. Этому процессу соответствует высокотемпературный эндоэффект на ДСК-кривой (рис. 2, термограмма г). Макромолекулы обоих компонентов теряют ориентацию, и при 170°C материал становится полностью изотропным.

Анализ дифрактограмм, полученных при повышенных температурах для ориентированных до различных степеней деформации образцов

На рис. 8 и 9 показаны соответственно экваториальные и меридиональные дифрактограммы образца II, деформированного на 1050%, полученные при различных температурах при нагревании в изометрических условиях до 153°C и последующем охлаждении до комнатной температуры (для сравнения см. также термограмму б на рис. 2).

Количественное сопоставление интегральных интенсивностей экваториальных рефлексов с учетом их азимутального распределения (оценка сделана по фоторентгенограммам рис. 5) показало, что степень кристалличности в исходном образце при 25°C (рис. 8, кривая а) составляет 50%

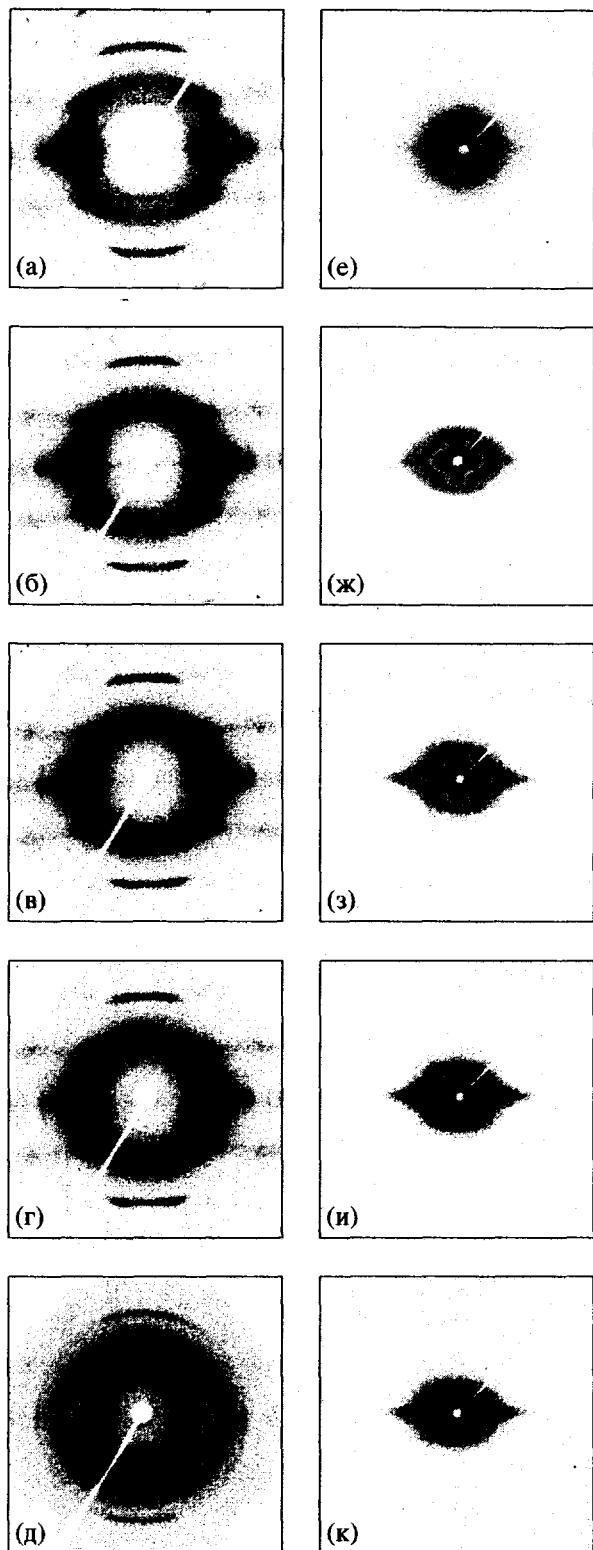


Рис. 7. Текстуррентгенограммы в больших (а–д) и малых (е–к) углах дифракции, полученные при 25 (а, е), 120 (б, ж), 140 (в, з), 150 (г, и) и 160°C (д, к) для ориентированных пленок смесевой композиции III. Ось ориентации образца направлена вертикально.

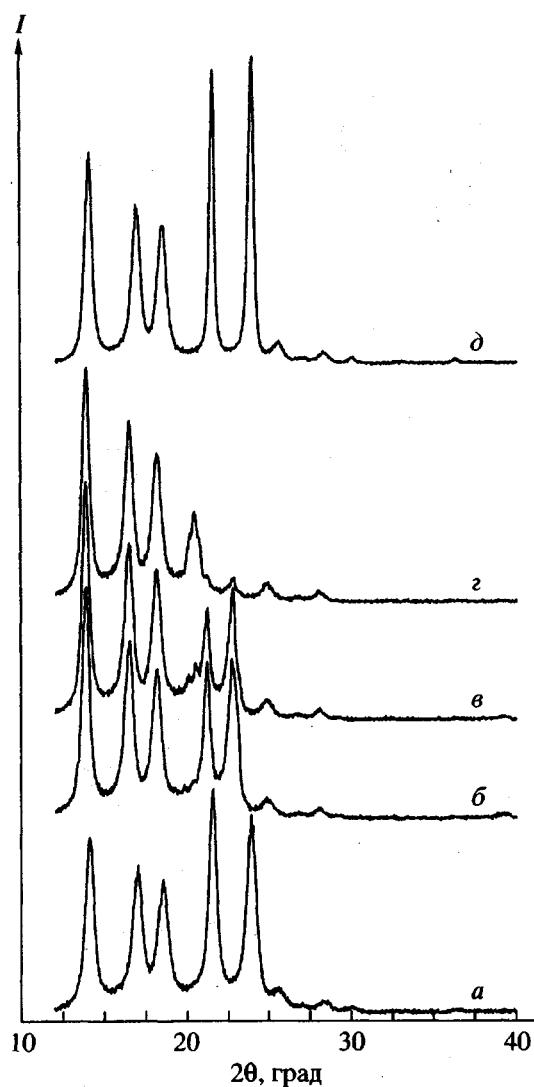


Рис. 8. Экваториальные дифрактограммы ориентированной до 1050% пленки образца II, полученные при нагревании в изометрических условиях от 25 (а) до 135 (б), 145 (в), 153°C (г) и последующем охлаждении до комнатной температуры (д).

для ПП и 60% для ПЭ. Нагревание до 110°C, т.е. до начала первого эндомаксимума на ДСК-кривой, приводит к типичному эффекту отжига – некоторому возрастанию кристалличности обоих компонентов ~5–10% и увеличению поперечных размеров кристаллитов с 18 до 20 нм.

При 135°C (рис. 8, кривая б) интенсивность кристаллических рефлексов ПЭ уменьшается на 35–40%, тогда как максимумы ПП остаются практически неизменными. Это означает, что “обычный” ПЭ со сложенными цепями, доля которого, как отмечалось выше, составляет около 40%, расплавился. Этому процессу соответствует

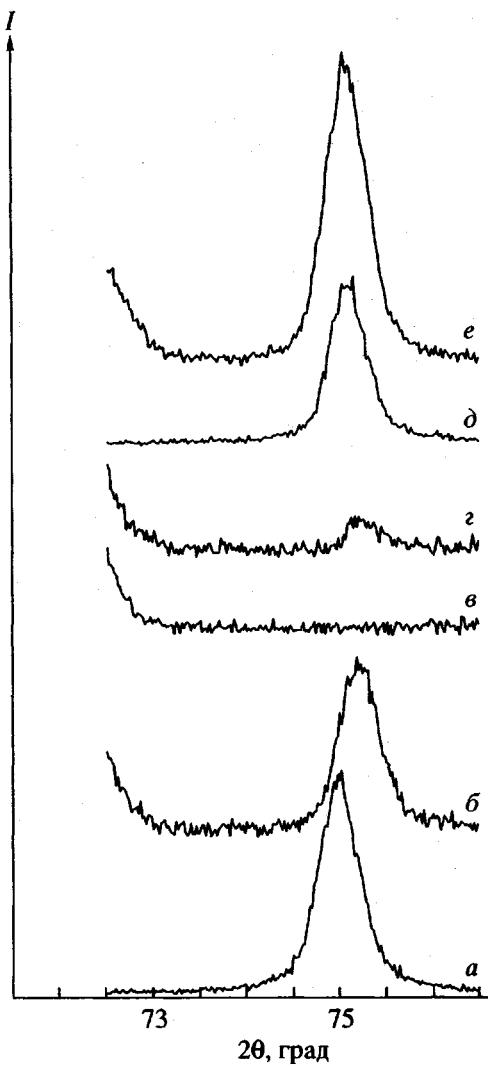


Рис. 9. Меридиональные дифрактограммы ориентированной до 1050% пленки образца II, полученные при нагревании в изометрических условиях от 25 (а) до 136 (б), 144°C (в) и последующем охлаждении до 136 (г), 112°C (д) и комнатной температуры (е).

эндоэффект с максимумом при 127°C на ДСК-термограмме.

Дальнейшее нагревание до 145 (рис. 8, кривая в), а затем до 153°C (кривая г) приводит к погасанию рефлексов (110) и (200) ромбической фазы ПЭ и развитию рефлекса (110) гексагональной мезофазы. В этом интервале температур исчезает также меридиональный рефлекс (002), вместо которого в данной угловой области наблюдается лишь диффузное рассеяние (рис. 9). Последнее обстоятельство указывает на отсутствие конформационного порядка в ориентированных цепях ПЭ, центры тяжести которых тем не менее упа-

кованы в двумерную гексагональную решетку с дальней позиционной упорядоченностью.

Таким образом, второй эндоэффект на ДСК-термограмме с максимумом при 148°C отвечает фазовому превращению ПЭ ромбический кристалл – псевдогексагональная мезофаза. Заметим, что переход, как и следовало ожидать, имеет обратимый характер. При охлаждении от 153°C до комнатной температуры исходная рентгенограмма качественно восстанавливается (рис. 8, кривая δ и 9), с той лишь разницей, что степень кристалличности возрастает у ПП до 65%. Это нормальное следствие отжига, однако, степень кристалличности ПП увеличивается до аномально высокой величины ~90%, что является следствием его кристаллизации из состояния мезофазы. Поперечные размеры кристаллитов при этом достигают у ПЭ 30 нм, а продольные 40–50 нм.

Рис. 10 иллюстрирует обратимое изменение интенсивности и углового положения меридионального рефлекса ПЭ (002) в цикле нагревание–охлаждение. Наивысшая температура, при которой еще удается зарегистрировать этот рефлекс, – 144°C. При 145°C на второй слоевой линии рентгенограммы наблюдается лишь диффузное рассеяние. При охлаждении рефлекс впервые удается зафиксировать при 140°C, после чего его интенсивность монотонно возрастает и становится максимальной при комнатной температуре (рис. 10а). Величины угловых положений рефлекса (002) при нагревании и охлаждении ложатся на единую прямую зависимость (рис. 10б).

При повторном нагревании образца выше 153°C (данные в работе не приведены) сначала наблюдается плавление мезофазы ПЭ, а затем – плавление кристаллической фазы ПП. Этим процессам соответствуют третий и четвертый эндо-максимумы на ДСК-термограмме (рис. 2, кривая δ).

Как оказалось, образец II с более высокой степенью деформации (2300%) характеризуется более высокими величинами кристалличности уже в исходном состоянии – 60% для ПП и 75% для ПЭ. Температурная эволюция экваториальной картины рассеяния приведена на рис. 11 (для сравнения см. также термограмму δ на рис. 2).

Как и в предыдущем случае, при нагревании образца в изометрических условиях сначала плавятся кристаллы со сложенными цепями, доля которых составляет ~20% общего содержания ПЭ в смесевой композиции (низкотемпературный эндоэффект на ДСК-кривой). Затем 80% оставшегося диспергированного вещества претерпевают фазо-

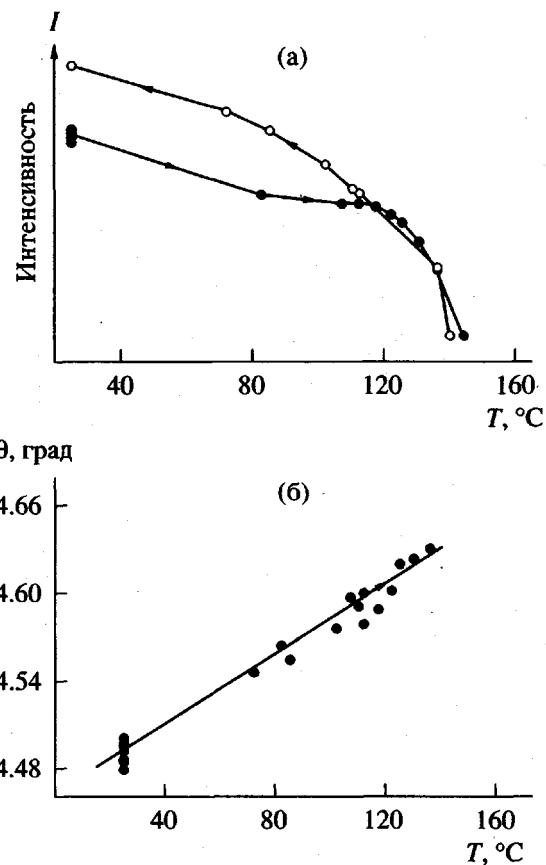


Рис. 10. Температурные зависимости интенсивности (а) и углового положения (б) рефлекса (002) на меридиане рентгенограммы ориентированной до 1050% пленки образца II при нагревании–охлаждении образца в изометрических условиях.

вое превращение ромбический кристалл – псевдогексагональная мезофаза, завершающийся к 155°C (второй эндоэффект с максимумом при 151°C). Именно при этой температуре наблюдается наибольшее содержание мезофазы ПЭ в образце.

Дальнейшее развитие событий при нагревании выше 155°C удобнее проследить по температурным зависимостям интенсивности и угловых положений основных рефлексов ПЭ и ПП (рис. 12). Сопоставляя данные РСА, согласно которым плавление псевдогексагональной мезофазы ПЭ и кристаллической фазы ПП становится заметным, начиная со 165°C (рис. 12а), с результатами ДСК (рис. 2, кривая δ), можно заключить, что эндоэффект на ДСК-кривой с максимумом при 163.7°C (табл. 2), имеющий, по-видимому, бимодальный характер, относится именно к плавлению мезофазы ПЭ и кристаллитов ПП.

Таким образом, остается открытым лишь один вопрос, чему соответствуют два промежу-

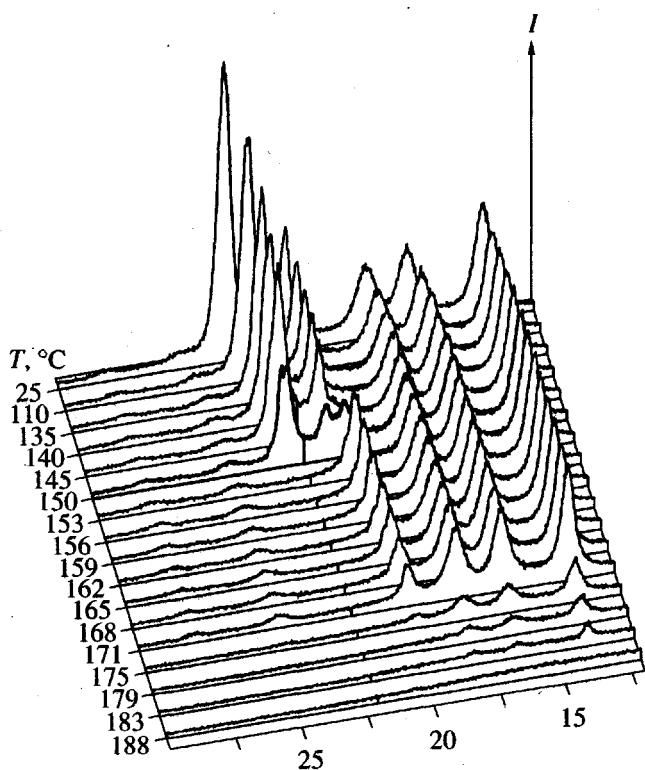


Рис. 11. Температурная эволюция экваториальной дифракционной картины ориентированной до 2500% пленки образца II при нагревании образца в изометрических условиях.

точных эндоэффекта на ДСК-кривой (рис. 2, крия *в*), локализованные в интервале 155–165°C с максимумами при 155.5 и 159.6°C (табл. 2).

С нашей точки зрения, наиболее вероятным объяснением этого экспериментального факта является существование части ориентированных цепей ПЭ в указанной температурной области в виде ориентированного расплава. Действительно, как отмечалось выше, 20% кристаллов ПЭ со сложенными цепями уже расплавлены ранее, тогда как оставшиеся 80% со структурой, близкой к кристаллам с выпрямленными цепями, казалось бы, должны перейти в мезоморфное состояние с псевдогексагональной структурой. Однако даже при температуре максимального содержания мезофазы в образце 150–155°C, ее доля не превышает 30% от общего содержания ПЭ в композиции.

Следовательно, 50% ПЭ не участвует ни в плавлении кристаллов со сложенными цепями, ни в фазовом превращении ромбический кристалл–псевдогексагональная мезофаза. Единственное заключение, которое в данном случае можно сделать, и оно выглядит наиболее вероятным, это предположение о том, что при 155.5°C (первый эндоэффект неизвестной природы на ДСК-кри-

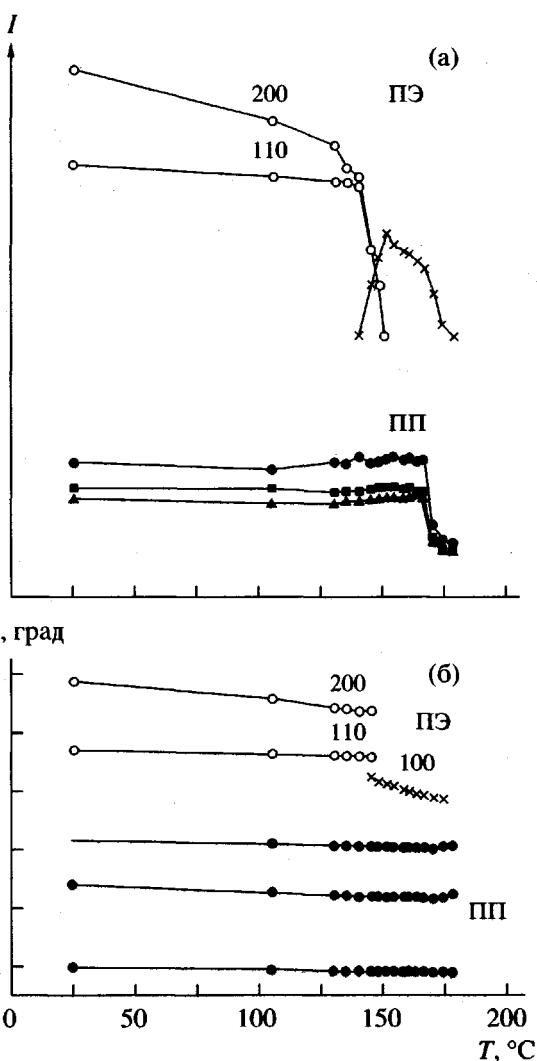


Рис. 12. Температурные зависимости интенсивности (а) и углового положения (б) основных экваториальных рефлексов ПЭ и ПП на рентгенограммах ориентированной до 2500% пленки образца II при нагревании в изометрических условиях.

вой) 50% цепей ПЭ переходит в состояние ориентированного расплава, структура которого характеризуется наличием дальнего ориентационного порядка и лишь ближней позиционной упорядоченности вдоль трех независимых осей, аналогично тому, как это наблюдается для ЖК-нematicиков. При дальнейшем нагревании до 159.6°C (второй эндоэффект неизвестной природы на ДСК-кривой), эта часть ПЭ плавится с образованием изотропного расплава, тогда как плавление псевдогексагональной мезофазы ПЭ и кристаллического ПП наблюдается при еще более высоких температурах.

Таблица 2. Данные ДСК для ориентированных образцов трех смесевых композиций различного состава на основе ПП и ПЭ

| Образец | $\epsilon, \%$ | Значения для различных переходов | | | | | |
|---------|----------------|----------------------------------|------------|------------|------------|------------|----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| I | 1770 | 125.0/26.4 | 139.4/4.1 | 155.6/17.0 | — | 166.1/65.3 | — |
| II | 1050 | 126.8/22.9 | 148.2/32.7 | 157.0/18.6 | — | 159.5/61.2 | — |
| | 2500 | 127.2/16.0 | 150.6/35.6 | 155.5/15.9 | 159.6/26.3 | 163.7/41.0 | —* |
| III | 1320 | — | 143.2/73.8 | — | — | 164.1/42.3 | — |

Примечание. В числителе указана температура ($^{\circ}\text{C}$), а в знаменателе – теплота перехода (кДж/кг).

* Переход возможен, но это заключение неоднозначно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детальное РСА- и ДСК-исследование структуры и температурного поведения впервые синтезированных с использованием новой каталитической системы БМК смесевых композиций на основе простейших полиолефинов, в которых ПП являлся матрицей, а ПЭ – диспергированным веществом, показало, что в одноосно-ориентированных образцах таких материалов при нагревании в изометрических условиях наблюдается сложная цепь фазовых превращений.

В частности, установлено, что в наиболее интересном случае на ДСК-термограмме нагревания полиолефиновой композиции, содержащей 30 мол. % ПЭ и 70 мол. % ПП, деформированной до предельно возможной степени растяжения (~2500% при 140°C) наблюдаются шесть эндоэффектов. Первый из них связан с плавлением кристаллов со сложенными цепями (~20% от общего содержания ПЭ в системе), второй – с переходом ~30% ПЭ из ромбической кристаллической фазы в псевдогексагональную мезофазу, а третий – с превращением ~50% ПЭ в состояние ориентированного расплава. Три высокотемпературных максимума отвечают изотропизации ориентированного расплава ПЭ, плавлению псевдогексагональной мезофазы ПЭ и плавлению частично-кристаллического ПП в композиции соответственно.

Причины обнаруженного необычного поведения связаны, на наш взгляд, с наличием повышенного взаимодействия компонентов в смесевой композиции, обусловленного образованием при двухстадийной полимеризации *in situ* на едином катализаторе некоторого количества цепей дилок-сополимера на основе ПП и ПЭ.

Авторы выражают искреннюю признательность Е.А. Мушиной за любезно предоставленные образцы полиолефиновых композиций для

данного исследования. Авторы из России благодарят также своих немецких коллег за возможность проведения значительной части измерений в институте полимерных исследований общества Макса Планка (г. Майнц, Германия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mushina E., Gavrilenko I., Antipov E., Podolsky Yu., Frolov V., Tinyakova E., Krentsel B., Gabutdinov M., Solojankin S., Vakhbreit A., Medvedeva C., Cherenin V.* // Appl. Catalysis. A. 1998. V. 166. C. 153.
2. *Попов В.П.* Дис. ... д-ра хим. наук. Грозный: Грозненский филиал ОНПО "Пластполимер", 1989.
3. *Мушкина Е.А., Габутдинов М.С., Махина Т.К., Лебедева Т.Л., Кренцель Б.А., Фролов В.М., Черевин В.Ф., Юсупов Н.К., Вахбрейт А.З., Солодянкин С.А., Медведева С.Б., Иванов Л.А., Гавриленко И.Ф.* // Пат. 2 001 042 Россия, 1993 // Chem. Abstrs. 1995. 123. 84296 v.
4. *Мушкина Е.А., Габутдинов М.С., Платэ Н.А., Гавриленко И.Ф., Подольский Ю.Я., Кренцель Б.А., Фролов В.М., Черевин В.Ф., Юсупов Н.К., Вахбрейт А.З., Солодянкин С.А., Медведева С.Б., Иванов Л.А., Махина Т.К.* // Пат. 2 001 041 Россия, 1993 // Chem. Abstrs. 1995. 123. 84297 w.
5. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3. Гл. 8.
6. *Антипов Е.М., Купцов С.А., Белоусов С.И., Котова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 154.
7. *Basset D.C., Turner B.* // Natur Phys. Sci. (London) 1972. V. 240. P. 146.
8. *Антипов Е.М.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1990.
9. *Kolnaar J.W.H., Keller A.* // Polymer. 1994. V. 35. № 18. P. 3863.
10. *Kolnaar J.W.H., Keller A.* // Polymer. 1995. V. 36. № 4. P. 821.
11. *Kolnaar J.W.H., Keller A.* // Polymer. 1997. V. 38. № 8. P. 1817.

The Structure of Oriented Compositions Based on Simplest Polyolefins Obtained by *in Situ* Polymerization on a New Catalytic System

E. M. Antipov*, Yu. V. Kaufman*, A. V. Rebrov*, M. Stamm**, and E. W. Fischer**

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

**Max Planck – Institut für Polymerforschung,
Ackermannweg 10, Postfach 3148, D-55128 Mainz, Germany

Abstract—Temperature-induced evolution of the structure of oriented films of three PE–PP blend compositions was studied by X-ray diffraction and DSC. The blends were obtained by *in situ* polymerization using a common catalytic system comprising a binuclear metal complex catalyst supported on a solid carrier. On heating, the isotropic samples exhibit two “ordinary” phase transitions reflecting sequential melting of the two blend components. The uniaxially oriented films of similar composition, deformed to various degrees, exhibit a more complicated pattern of phase transitions. In particular, the melting of the PE component is a two-stage process, with the transition from an orthorhombic phase to pseudohexagonal mesophase in the first stage and the melting of the mesophase and isotropization of the material, in the second stage. This behavior is related to the presence of two fractions of dispersed component in the PE phase of the oriented blend. One of these fractions exhibits crystallization with folded chains, while the other fraction crystallizes with unfolded macromolecules.