

УДК 541.64:547.313.2

## ОЦЕНКА МАКСИМАЛЬНОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ<sup>1</sup>

© 2004 г. К. В. Демиденок, А. Д. Литманович

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 09.12.2003 г.  
Принята в печать 07.04.2004 г.

Предложен простейший метод компьютерного моделирования для оценки максимальной степени кристалличности статистических сополимеров этилена с пропиленом. Принимаются во внимание пространственные ограничения на вхождение звеньев пропилена (дефектов) в кристалл. Моделирование включает следующие стадии: генерирование марковской цепи первого порядка заданного состава и строения (варьируется произведение констант сополимеризации  $r_1 r_2$ ); самосборка цепи в кристаллический домен, при которой участки цепи, не соответствующие принятым пространственным ограничениям, вытесняются из кристалла. Исследовано влияние произведения констант  $r_1 r_2$  и пространственных ограничений на зависимость степени кристалличности и содержания пропилена в кристаллическом домене от состава сополимера.

### ВВЕДЕНИЕ

Теоретический анализ кристалличности статистических сополимеров впервые провел Flory [1, 2]. В его работах термодинамическое равновесие в системе кристалл–расплав для сополимера АВ рассматривалось в предположении, что кристаллы содержат только последовательности звеньев А (В – исключающая модель). Согласно теории, исключение звеньев В приводит к уменьшению конфигурационной энтропии системы и к понижению температуры плавления  $T_{пл}$  кристаллов статистических сополимеров, по сравнению с  $T_{пл}$  кристаллов гомополимера А. В работе [2] выведено уравнение, описывающее зависимость  $T_{пл}$  от состава сополимера, но результаты расчетов по этому уравнению сильно отклоняются от экспериментальных данных для статистических полиметиленов, полученных сополимеризацией дигазометана с метил-, этил- и *n*-пропилдиазометаном [3]. Позднее В-исключающую модель модифицировал Baur [4], который исходил из

представлений о частично кристаллизующемся сополимере как о псевдоэвтектической системе [5]. Расчеты по его уравнению для  $T_{пл}$  согласуются с данными опыта [3] значительно лучше, чем вычисления по уравнению Флори [2].

Альтернативную В-включающую модель кристалличности статистических сополимеров предложили Helfand и Lauritzen [6], Sanchez и Eby [7]. Эти авторы рассматривали включение звеньев В (дефектов) в кристаллы, образуемые последовательностями звеньев А, предполагая, что дефекты распределены в кристалле по закону случая и не взаимодействуют между собой. Включение в кристалл звена В вместо А сопряжено с возрастанием свободной энергии на величину  $\epsilon$ . Sanchez и Eby [7] вывели уравнения для зависимости  $T_{пл}$  и толщины кристалла (ламили)  $l$  от состава сополимера. Теория хорошо описывает линейную зависимость  $l$  от состава сополимера, наблюдавшуюся для статистических сополимеров L- и DL-лактидов [8], тогда как расчет по В-исключающей модели с этими результатами не согласуется.

Wendling и Suter [9] предложили новую В-включающую модель, в которой сочетаются рассмотрение статистических сополимеров как псевдоэвтектической системы и взаимодействие дефектов

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ по поддержке молодых ученых и ведущих научных школ (грант НШ-1598.2003.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33088).

E-mail: litmanovich@ips.ac.ru (Литманович Аркадий Давидович).

(звеньев В), приводящее к зависимости  $\epsilon$  от состава сополимера. Теория описывает зависимость  $T_{\text{пл}}$  от состава сополимера этилентерефталата и этилен-2,6-дикарбоксинафталата [10], чего не удается достичь с помощью уравнений Флори [2], Баура [3], Санчеса и Эби [7].

В цитированных работах по теории В-включающей модели [6, 7, 9] не рассматривается такая существенная характеристика, как максимально достижимая в равновесных условиях степень кристалличности  $\alpha$  статистических сополимеров разного состава и строения.

Недавно Ни с соавторами [11] исследовали кристаллизацию сополимеров с помощью моделирования методом динамического Монте-Карло. В этой работе принимается атермическое смешение А и В и запрещается входжение звеньев В в кристаллические области по механизму диффузионного скольжения цепей, т.е. исследование проводится в рамках В-исключающей модели. В качестве меры "абсолютной" кристалличности авторы [11] вводят долю А-А-связей, имеющих более пяти параллельных соседних А-А-связей (таких параллельных соседних связей может быть до 24), от общего числа А-А-связей в сополимере. Исследовали три типа продуктов сополимеризации по концевой модели: однородные по составу (при произведении констант  $r_1r_2 = 1$  (бернуlliевы) и 0.42 (слабо чередующиеся)) и неоднородные по составу слабо чередующиеся ( $r_1r_2 = 0.42$ ) статистические сополимеры. Согласно результатам моделирования, максимальная абсолютная кристалличность однородных статистических сополимеров равна 0.8 – независимо от состава, тогда как для неоднородных сополимеров эта величина изменяется в пределах ~0.73–0.86 – в зависимости от среднего состава образца. Хотя для различающихся по строению цепи однородных образцов найдена одинаковая абсолютная кристалличность, авторы [11] заключают, что распределение звеньев в цепи является важнейшим фактором, влияющим на фазовые переходы в сополимерах, и подчеркивают, что современные "...знания о такой зависимости весьма ограничены, даже для наиболее широко изученных сополимеров этилена".

Для развития методов оценки максимальной степени кристалличности действительно представляют ценность результаты эксперименталь-

ных и теоретических исследований кристалличности сополимеров этилена и в первую очередь сополимеров этилена с пропиленом – далее ЕР-сополимеры.

Полученные еще в 60-е годы данные о кристалличности ЕР-сополимеров, синтезированных на катализаторах Циглера–Натта, рассмотрены в обзоре [12]. С увеличением содержания пропилена степень кристалличности  $\alpha$  уменьшается вплоть до нуля при содержании этилена в сополимере ~50–60 мол. %. Отмечается большой разброс значений  $\alpha$ : например, от 0.04 до 0.30 при содержании этилена 77 мол. %. Такой разброс объясняется, во-первых, многоцентровой природой катализаторов, вследствие чего продукт реакции представляет собой смесь сополимеров разного состава и строения, а во-вторых, различиями в режиме кристаллизации. Размеры кристаллических доменов (ламелей) оцениваются в  $10 \times 10 \times 10$  [12] или  $10 \times 10 \times 15$  нм<sup>3</sup> [13, 14]. По данным работ [13–15], с повышением содержания пропилена до ~15% уменьшение  $\alpha$  сопровождается увеличением размеров элементарной ячейки, характерной для ПЭ орторомбической решетки; наиболее чувствительным к искажениям решетки является параметр  $a$ , параметр  $b$  меняется в значительно меньшей степени, а параметр  $c$  практически не меняется [14]. С дальнейшим ростом содержания пропилена величина  $\alpha$  продолжает снижаться (до нуля при содержании пропилена 24–25%), однако размеры элементарной ячейки уже не изменяются. Это можно трактовать как свидетельство существования предельной концентрации дефектов (звеньев пропилена) в кристаллической области.

Недавно Олейник, Кармилов с соавторами [16, 17] методом молекулярной динамики детально исследовали структуру ЕР-сополимеров, полученных случайной заменой атомов Н в цепях ромбического кристалла *n*-парафина C<sub>50</sub>H<sub>102</sub> на группы CH<sub>3</sub>. Эффективность принятого в этих работах модельного подхода продемонстрирована сопоставлением с экспериментом; в частности, рассчитанная зависимость плотности ЕР-сополимеров от состава хорошо согласуется с данными опыта [14].

Из полученного авторами [16, 17] обширного материала выделим два результата. Согласно расчетам, при введении в кристалл более 10%

пропилена структура утрачивает дальний порядок, а при концентрации пропилена более 15% система полностью аморфизуется; таковы оценки предельного содержания пропилена в кристаллической области ЕР-сополимеров [16]. По данным моделирования, единичный дефект (группа СН–СН<sub>3</sub>) возмущает соседние цепи так, что локальные объемы увеличиваются в основном только в первой координационной сфере; вдоль цепи возмущение распространяется на четырех–шесть атомов С от дефекта [17]. Это существенно для моделирования пространственных ограничений (взаимодействия дефектов).

В настоящей работе предлагается простейший метод оценки максимальной степени кристалличности статистических ЕР-сополимеров в рамках В-включающей модели. Принимается, что максимальное значение  $\alpha$  определяется двумя факторами: первичной структурой цепи (распределением звеньев) и взаимодействием дефектов, обуславливающим пространственные ограничения на входжение звеньев пропилена в кристалл.

Моделирование включает следующие стадии: генерирование длинной цепи заданного состава и строения; самосборка цепи в кристаллический домен, при которой участки цепи, не соответствующие принятым пространственным ограничениям, вытесняются из кристалла; расчет  $\alpha$  и состава кристаллической области.

### ГЕНЕРИРОВАНИЕ ЦЕПИ ЕР-СОПОЛИМЕРА

Генерировали марковскую цепь первого порядка (концевая модель сополимеризации), состоящую из 240000 мономерных звеньев, причем звенья пропилена присоединялись по схеме “голова–хвост”. Такая цепь задается четырьмя условными вероятностями присоединения мономерных звеньев к растущей цепи:  $p_{EE} = Y/(1 + Y)$ ;  $p_{EP} = 1/(1 + Y)$ ;  $p_{PP} = U/(1 + U)$ ;  $p_{PE} = 1/(1 + U)$ , где  $Y = \{n - 1 + [(n - 1)^2 + 4r_1r_2]^{1/2}\}/2$ ;  $U = \{m - 1 + [(m - 1)^2 + 4r_1r_2]^{1/2}\}/2$ ;  $n = p(E)/p(P)$ ;  $m = 1/n = p(P)/p(E)$ ;  $p(E)$ ,  $p(P)$  – вероятности найти в цепи сополимера звено этилена и пропилена соответственно. Эти соотношения легко получить, используя уравнение состава сополимера. Таким образом, строе-

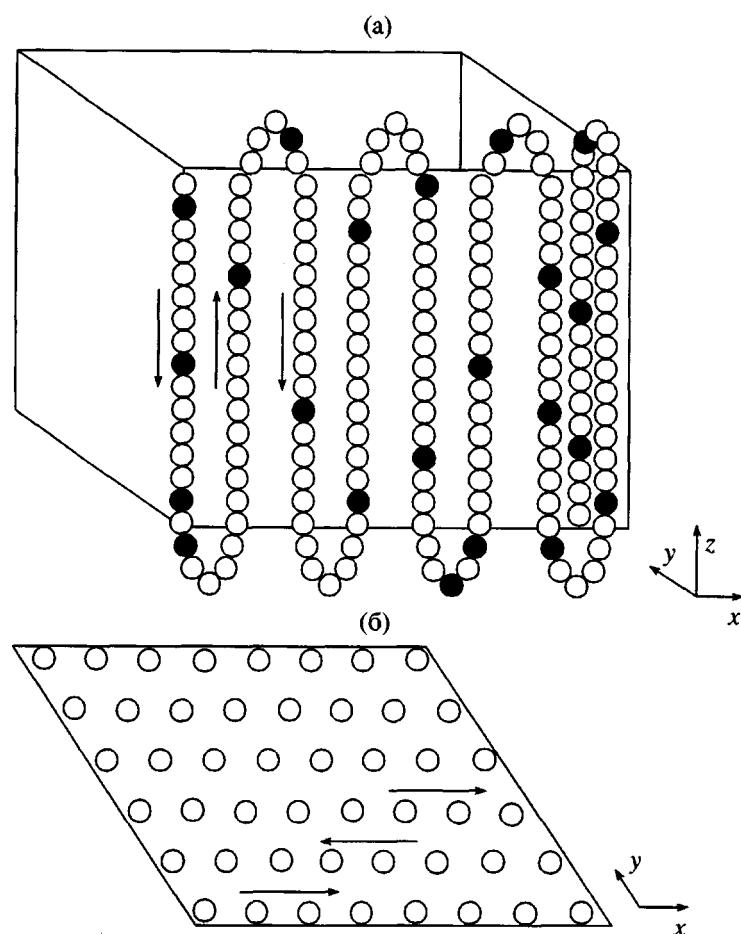
ние генерируемой цепи (в терминах вероятностей) определяется заданными значениями произведения констант сополимеризации  $r_1r_2$  и состава цепи сополимера  $n$ .

Апробация адекватности модельных теоретических расчетов (и корректировка модели) может быть осуществлена на основе экспериментальных исследований кристалличности относительно однородных ЕР-сополимеров, полученных, например, на одноцентровых металлоценовых катализаторах. При сополимеризации на таких катализаторах величина  $r_1r_2$  находится в интервале ~0.2–3.0 [18]. Соответственно в наших расчетах задавали значения  $r_1r_2 = 0.33$  (тенденция к чередованию), 1.0 (случайный, или бернульев, сополимер) и 3.0 (тенденция к блочности).

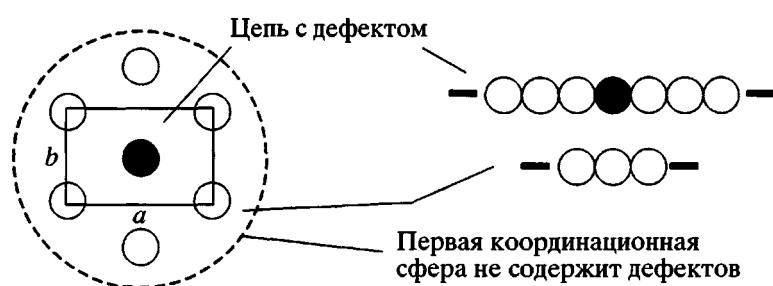
### САМОСБОРКА ЦЕПИ В КРИСТАЛЛ

Схема самосборки цепи в кристаллический домен показана на рис. 1. При размере домена, например,  $10 \times 10 \times 10 \text{ нм}^3$  последовательность из 80 атомов С основной цепи (далее – фрагмент С-80) длиной 10 нм образует первый ряд вдоль оси  $z$ . Затем цепь выходит из домена, совершает поворот и образует второй ряд. Так заполняется первый слой и далее слой за слоем весь домен. На поворот затрачивается фрагмент, содержащий минимум пять атомов С основной цепи [19]. Таким образом, домен представляет собой параллельные ряды, длина которых ограничена высотой домена, а взаимное расположение определяется симметрией кристалла [19].

В соответствии с данными эксперимента [13–15] и молекулярной динамики [16, 17] были приняты ограничения на входжение звеньев пропилена в кристалл. Каждый фрагмент С-80, содержащий дефекты, т.е. группы СН–СН<sub>3</sub>, испытывается на возможность его включения в домен. С этой целью проверяются соседние с ним (в первой координационной сфере) уже уложенные ряды (рис. 2). В каждом соседнем ряду проверяются места напротив дефекта, а также на шаг до и после него (вдоль цепи). Если хотя бы одно такое место содержит группу СН–СН<sub>3</sub>, испытуемый фрагмент С-80 не удовлетворяет ограничениям и не может входить в домен. Это ограничение на включение дефектов в домен назовем объемным.



**Рис. 1.** Схема самосборки. Формирование первого слоя (а) и заполнение домена (б); стрелками показана последовательность заполнения домена; здесь и на рис. 2–4 светлыми кружками обозначены группы CH<sub>2</sub>, а черными CH-CH<sub>3</sub>.



**Рис. 2.** Объемные ограничения на входение дефектов в кристалл. *a*, *b* – размеры элементарной ячейки.

Кроме этого, введем линейные ограничения, т.е. ограничения на расположение дефектов вдоль цепи. Согласно данным молекулярной динамики [16, 17], фрагмент цепи, содержащий две соседние группы CH-CH<sub>3</sub> (структура “голова-к-голове”), не может входить в кристалл. Поэтому были рассмотрены три модели с одинаковыми

объемными условиями, отличающиеся лишь строгостью линейных ограничений.

В первой модели фрагмент C-80, входящий в домен, может содержать звенья пропилена, расположенные не менее чем через одно звено этилена (между двумя дефектами должно находиться не менее трех групп CH<sub>2</sub>). Во второй модели меж-

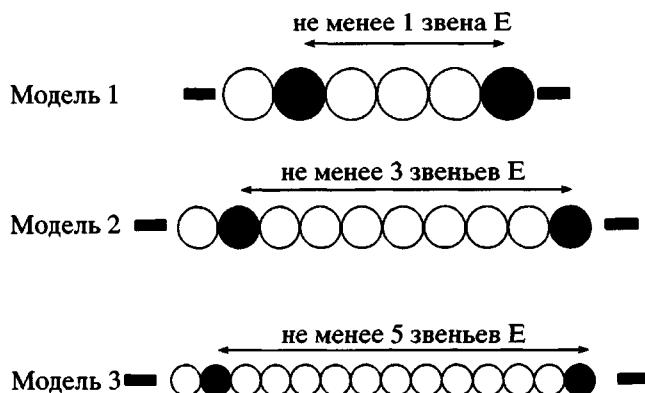


Рис. 3. Линейные ограничения на вхождение дефектов в кристалл. Пояснения в тексте.

ду дефектами должно находиться не менее трех звеньев, а в третьей модели – не менее пяти звеньев этилена (рис. 3).

Если испытуемый фрагмент С-80 не удовлетворяет введенным объемным или линейным ограничениям, происходит соответствующий сдвиг цепи за пределы домена в некристаллическую область. Так, на рис. 4 показаны сдвиги при невыполнении линейных (а) и объемных (б) ограничений для второй модели.

Таким образом, цепь (в соответствии с принятыми ограничениями) образует кристаллическую (домен) и некристаллическую области. Процесс самосборки заканчивается по заполнению домена, так что сумма звеньев, образующих эти области, как правило, была меньше 240000, а не использо-

ванный при самосборке участок цепи в расчетах не учитывался.

Фрагмент, образующий поворот и содержащий ровно пять атомов С основной цепи, называется складкой и включается в кристаллическую область. Принимается, что находящаяся в складке группа  $\text{CH}-\text{CH}_3$  не взаимодействует с дефектами в кристаллическом домене. Поэтому на ее включение в складку ограничения не распространяются.

## РАСЧЕТ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И СОСТАВА ДОМЕНА

Степень кристалличности ЕР-сополимера рассчитывали как отношение числа звеньев этилена и пропилена, находящихся в домене (включая складки), к числу всех звеньев в домене и некристаллической области. Именно такая относительная степень кристалличности может быть определена методом РСА. Кроме того, рассчитывали долю пропиленовых звеньев в кристаллической области – по отношению к числу всех звеньев в домене.

Программа моделирования реализована на персональном компьютере.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе моделирования варьировали состав  $n$ , строение цепи (величины  $r_1, r_2$ ) и высоту кристаллита при постоянной площади основания  $10 \times 10 \text{ нм}^2$ . Для каждого набора варьируемых параметров

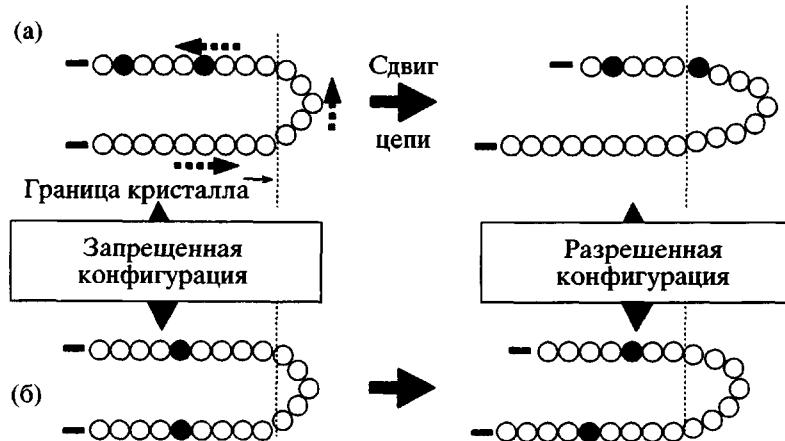


Рис. 4. Сдвиг фрагментов цепи при невыполнении линейных (а) и объемных ограничений (б) (для модели 2); штриховыми стрелками показано направление “укладки”.

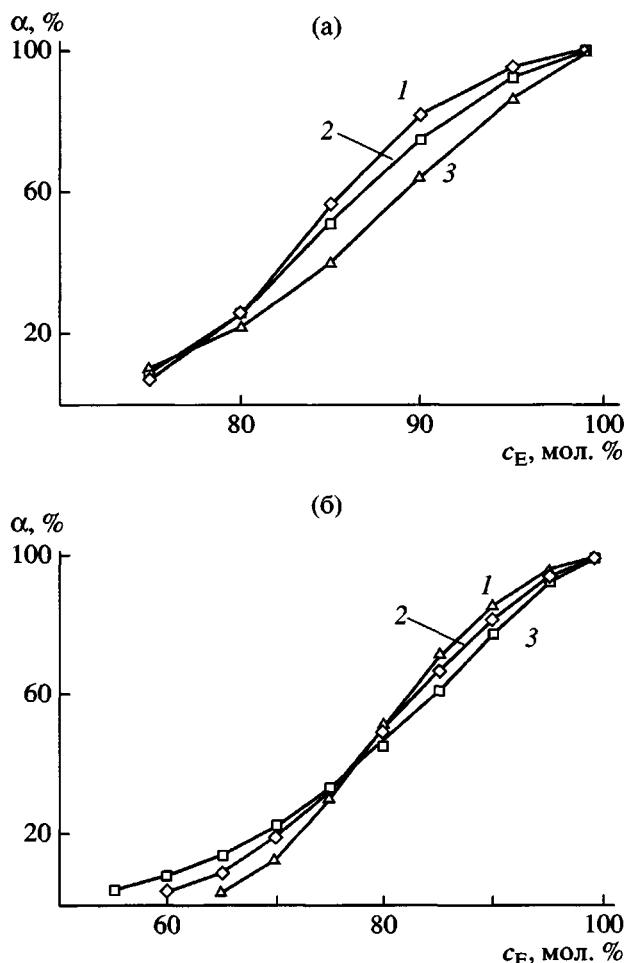


Рис. 5. Зависимость степени кристалличности  $\alpha$  от содержания этилена в сополимере  $c_E$  для  $r_1r_2 = 0.33$  (1), 1 (2) и 3 (3); высота домена 10 (а) и 5 нм (б).

проводилось 10 математических экспериментов, результаты которых усреднялись.

На рис. 5 представлены зависимости степени кристалличности от состава сополимера при высоте доменов 10 и 5 нм и ограничениях, принятых в первой модели (между двумя дефектами в цепи должно быть не менее трех групп  $\text{CH}_2$ ). Форма кривых  $\alpha$ -состав сополимера зависит от произведения констант сополимеризации  $r_1r_2$ . При малом содержании пропилена  $\alpha$  снижается с ростом доли пропилена сильнее всего в случае  $r_1r_2 = 3$  (на рис. 5б, кривая 3). Это объясняется тем, что при малом содержании пропилена включение дефектов в кристалл определяется линейными ограничениями: при тенденции к блочности ( $r_1r_2 = 3$ ) повышается вероятность нахождения в цепи диад пропилен–пропилен, которые в процессе само-

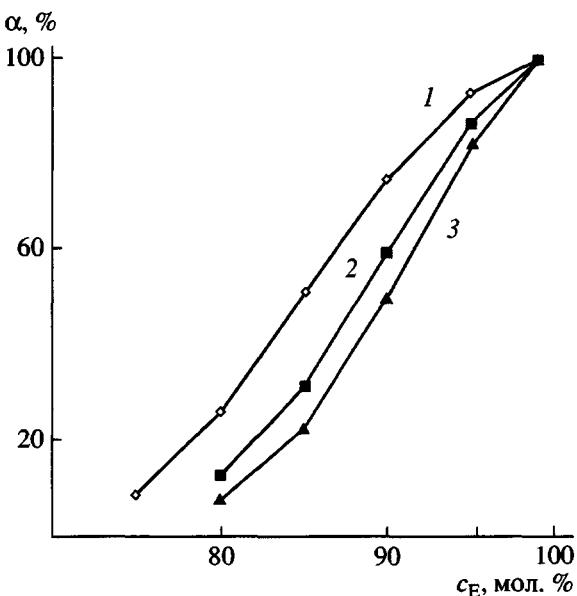


Рис. 6. Зависимость степени кристалличности  $\alpha$  от содержания этилена в сополимере для моделей 1 (1), 2 (2) и 3 (3);  $r_1r_2 = 1$ ; высота домена 10 нм.

сборки исключаются из домена вместе с соседними последовательностями звеньев этилена.

При относительно большом содержании пропилена  $\alpha$  резко снижается в случае  $r_1r_2 = 0.3$  (рис. 5б, кривая 1). Это связано с тем, что с повышением доли пропиленовых звеньев в сополимере возрастает роль объемных ограничений. Очевидно, в случае чередования при сдвиге фрагмента цепи (вследствие объемных ограничений) из кристалла вместе с изолированными дефектами исключается относительно большее число звеньев этилена, чем при исключении (вследствие линейных ограничений) блоков пропилена.

Как видно из рис. 5, с уменьшением высоты домена величина  $\alpha$  растет, т.е. в случае более коротких рядов уменьшается вероятность взаимодействия дефектов. В связи с этим отметим, что ЕР-сополимеры с высоким содержанием пропилена (30–45 мол. %) образуют чрезвычайно мелкие низкоплавкие кристаллы, при этом  $\alpha$  очень низка [20].

На рис. 6 представлена зависимость степень кристалличности–состав для разных моделей на примере бернуллиева сополимера. Как видно,  $\alpha$  снижается по мере усиления линейных ограничений.

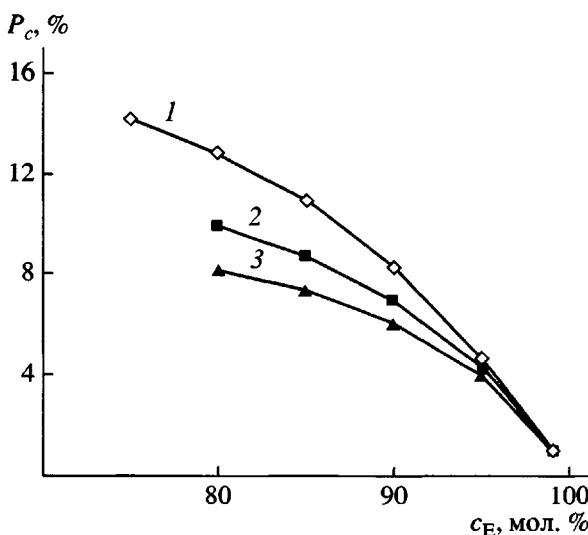


Рис. 7. Зависимость содержания пропилена в кристаллической области  $P_c$  от состава сополимера для моделей 1 (1), 2 (2) и 3 (3);  $r_1 r_2 = 1$ ; высота домена 10 нм.

Доля пропилена в кристаллической области во всех случаях меньше, чем в некристаллической, и при обогащении сополимера пропиленом (например, в бернуллиевом сополимере) стремится к предельному значению при  $\alpha \rightarrow 0$  (рис. 5 и 7). Для разных моделей предельные значения составляют ~8–15% пропилена, что согласуется с данными эксперимента [14] и молекулярной динамики [16].

Таким образом, предложенный метод позволяет исследовать степень кристалличности ЕР-сополимеров и состав кристаллической области в зависимости от строения цепи и взаимодействия дефектов. Алгоритм моделирования легко модифицировать. В частности, можно моделировать самосборку домена, используя не одну “сверхдлинную” цепь, а ансамбль более коротких цепей (напомним, однако, что участки марковской цепи первого порядка, разделенные хотя бы двумя звеньями, независимы, поэтому такая замена не должна существенно сказаться на оценке максимальной степени кристалличности, если при самосборке цепи укладываются в домен последовательно одна за другой). Можно варьировать и другие параметры самосборки. Однако модифицировать алгоритм следует на основе соответствующих экспериментов по исследованию кристаллизации однородных ЕР-сополимеров в режимах, позволяющих в принципе реализовать

максимальную степень кристалличности: например, в случае чистого ПЭ высоких значений  $\alpha$  можно достичь кристаллизацией из расплава при нормальном [21] и высоком [22] давлении.

Авторы выражают благодарность Е.М. Антипову и Я.В. Кудрявцеву за полезные дискуссии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. № 9. P. 684.
- Flory P.J. // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. № 6. P. 848.
- Evans R.D., Mighton H.R., Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. № 9. P. 685.
- Baur H. // Makromol. Chem. 1966. B. 98. S. 297.
- Kilian H.G. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1965. B. 202. № 2. S. 97.
- Helfand E., Lauritzen J.I., jr. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 4. P. 631.
- Sanchez C., Eby R.K. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 5. P. 638.
- Fischer E.W., Sterzel H.J., Wegner G. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1973. B. 251. № 12. S. 980.
- Wendling J., Suter C.W. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 8. P. 2516.
- Lu X., Windle A.H. // Polymer. 1995. V. 36. № 2. P. 451.
- Hu W., Mathot V.B.F., Frenkel D. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 6. P. 2165.
- Baldwin F.P., Strate G.V. // Rubber Chem. and Technol. 1972. V. 45. № 3. P. 709.
- Антипов Е.М. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1990.
- Антипов Е.М., Попова Е.В., Красникова Н.П., Белов Г.П., Буняят-заде А.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1482.
- Антипов Е.М., Попова Е.В., Френкин Э.И., Подольский Ю.Я., Буняят-заде А.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1491.
- Олейник Э.Ф., Кармилов И.А., Шеногин С.В., Балабаев Н.К., Мазо М.А., Чвалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1869.
- Кармилов И.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 2002.
- Galimberti M., Piemontesi F., Fusco O., Camurati I., Destro M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 11. P. 3409.

19. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. Л: Химия, 1968.
20. Pizzoli M., Righetti M.C., Vitali M., Ferrari P. // Polymer. 1998. V. 39. № 6–7. P. 1445.
21. Mandelkern L., Posner A.S., Diorio A.F., Roberts D.E. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. № 8. P. 1509.
22. Щербина М.А., Чвалун С.Н., Аулов В.А., Селихова В.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 87.

## Estimation of the Maximum Degree of Crystallinity of Ethylene–Propylene Copolymers by Computer Simulation

K. V. Demidenok and A. D. Litmanovich

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

**Abstract**—A very simple computer simulation method is proposed for estimating the maximum degree of crystallinity of random ethylene–propylene copolymers. Spatial limitations on the inclusion of propylene units (defects) to crystal are taken into account. The simulation procedure comprises the following steps: the generation of a first-order Markovian chain with a given composition and structure (the product of reactivity ratios  $r_1r_2$  of copolymerization is varied) and chain self-assembling into a crystalline domain, in which chain fragments that fall under these space limitations are expelled from crystal. The effect of the reactivity ratio product  $r_1r_2$  and space limitations on the dependence of the degree of crystallinity and propylene content in the crystalline domain on the copolymer composition was studied.