

УДК 541.64:539.2

## НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА

© 2004 г. И. Н. Мешкова\*, Т. М. Ушакова\*, Н. М. Гульцева\*, Н. П. Сапошников\*\*, С. П. Кузнецов\*\*, А. Д. Перекрестенко\*\*, Л. Н. Распопов\*\*\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\* Физический институт им. П.Н. Лебедева  
Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 53

\*\*\* Институт проблем химической физики  
Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 01.12.2003 г.  
Принята в печать 26.04.2004 г.

Проведено исследование надмолекулярной структуры изотактического ПП, модифицированного малыми добавками статистического этилен-пропиленового сополимера (от 0.03 до 0.1 г сополимера/г ПП) и обладающего повышенной морозостойкостью. Образцы получены в двустадийном процессе полимеризации пропилена с последующей сополимеризацией пропилена и этилена на титан-магниеком катализаторе. Согласно рентгенографическим данным, в присутствии малых добавок этилен-пропиленового сополимера средний размер кристаллитов модифицированного ПП не изменяется, степень кристалличности немного уменьшается. Методом рассеяния очень холодных нейтронов (энергия  $10^{-7} \dots \leq E \leq 10^{-4}$  эВ) с длиной волны от единиц до сотни нанометров в аморфных прослойках модифицированного ПП установлено наличие неоднородностей, отсутствующих в немодифицированном ПП. Объемная доля и размер этих неоднородностей растут с увеличением содержания этилен-пропиленового сополимера. Результаты работы позволяют сделать заключение, что в системе ПП–(сополимер этилен–пропилен) из-за ограниченной совместимости полимерных компонентов имеет место структурная пластификация изотактического ПП, которая приводит к снижению температуры хрупкости материала и к улучшению его морозостойких свойств.

Установление взаимосвязи макроскопических свойств полимеров с их строением и надмолекулярной структурой является одной из главных задач при создании новых материалов на основе полимерных смесей. Известно, что модификация изотактического ПП этилен-пропиленовым сополимером, осуществляемая как механическим смешением его с указанным сополимером, так и введением сополимера в ПП непосредственно в процессе синтеза приводит к улучшению ударных характеристик такого материала [1–11]. Ранее было установлено, что ударпрочные свойства и морозостойкость ПП, полученного в двустадийном процессе полимеризации пропилена с после-

дующей сополимеризацией пропилена и этилена, повышаются при введении в ПП-матрицу уже малых количеств сополимера (до 0.1 г сополимера/г ПП) [11].

В литературе имеются результаты изучения надмолекулярной структуры системы ПП–(сополимер этилен–пропилен) методами ДСК, электронной микроскопии и рентгенографии [3–8]. Экспериментальные данные из указанных работ позволяют качественно представить надмолекулярную структуру модифицированного изотактического ПП. В случае модификации ПП непосредственно в процессе синтеза молекулы сополимера образуются на катализаторе, распределенном в аморфной части субчастиц ПП, сформировавшихся на

E-mail: lnov@chph.ras.ru ( Мешкова Ирина Николаевна).

первой стадии синтеза полимерной смеси ПП–(сополимер этилен–пропилен) – стадии гомополимеризации пропилена. Согласно данным электронной микроскопии, при низком содержании сополимера в ПП (до 0.25 г/г ПП), когда свойства материала в области низких температур уже значительно меняются, его внутренняя структура остается подобной структуре немодифицированного изотактического ПП [8]. Изменение в морфологии изотактического ПП авторы [4, 5, 7, 8] наблюдали только в образцах ПП, содержащих большее количество сополимера.

Цель настоящей работы – изучение влияния малых добавок этилен-пропиленового сополимера (от 0.03 до 0.1 г сополимера/г ПП) на надмолекулярную структуру и физико-механические свойства изотактического ПП, модифицированного этилен-пропиленовым сополимером в процессе двухстадийного синтеза с титан-магниевым катализатором. Количественные данные об изменении надмолекулярной структуры ПП при введении в него синтетическим путем таких малых добавок сополимера в литературе отсутствуют.

Надмолекулярную структуру изотактического ПП и системы ПП–сополимер изучали с помощью метода рассеяния очень холодных нейтронов (ОХН), обладающих длиной волны от единиц до сотни нанометров, по порядку величины совпадающей с характерными размерами надмолекулярной структуры полимеров. Выполненные ранее теоретические и экспериментальные исследования однофазных гетерогенных структур и двухфазных, обладающих надмолекулярной структурой разной степени упорядоченности (поликристаллические, квазимонотакристаллические, монокристаллические), показали, что рассеяние ОХН определяется размером, концентрацией и формой рассеивающей частицы [12–14]. Для установления средних размеров кристаллитов  $L_k$  и степени кристалличности  $\chi$  изотактического ПП и модифицированного изотактического ПП использовали метод рентгеноструктурного анализа

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПП–(сополимер этилен–пропилен) получали в двухстадийном процессе гомополимеризации пропилена с последующей сополимеризацией пропилена и этилена на катализаторе  $MgCl_2/D_1/TiCl_4-AlEt_3$  ( $D_1$  – смесь дибутилфталата

с этилбензоатом) в присутствии стереорегулирующей добавки ( $D_2$ ) фенилтриэтоксисилана. Катализатор был предоставлен Институтом катализа СО РАН. Содержание титана в катализаторе составляло 2.3 мас. %, мольное отношение  $AlEt_3 : Ti = 320$ ,  $AlEt_3 : D_2 = 20$ . Использовали этилен и пропилен “полимеризационной степени чистоты” [15].

Процесс проводили на металлической установке при давлении выше атмосферного в реакторе объемом 0.4 л. Первую стадию (суспензионную полимеризацию пропилена) осуществляли в среде сухого спектрально-чистого *n*-гептана, при давлении пропилена 2.5 атм. После удаления из реакционной зоны непрореагировавшего пропилена и растворителя вторую стадию процесса, т.е. сополимеризацию пропилена с этиленом, проводили в газофазном режиме при давлении мономерной смеси 4.5 атм. Мольное отношение  $C_3H_6 : C_2H_4$  в подпитывающей мономерной смеси было 1 : 1.

Содержание этиленовых звеньев в суммарном полимерном продукте определяли с помощью ИК-спектров [16] в сополимере, образывавшемся на стадии газофазной сополимеризации кинетическим методом [17].

Для исследования морфологии и физико-механических свойств ПП и ПП, модифицированного сополимером, методом горячего прессования при температуре 200°C и давлении 100 атм из полученных полимеров были изготовлены образцы – пластины толщиной 1 мм. Деформационно-прочностные характеристики материалов определяли в соответствии с ГОСТ 11262, 9550, морозостойкость – при изгибе консольно закрепленного образца в криокамере. Плотность образцов измеряли методом градиентной трубы при 20°C (рабочая жидкость этанол/вода) с точностью до  $\pm 0.1\%$ .

Рентгенографические исследования прессованных из расплава образцов ПП с различным содержанием сополимера проводили на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-2.0 с излучением  $CuK_{\alpha}$ , 20 мА, 40 кВ, в диапазоне 14°–28°. Степень кристалличности образцов  $\chi$  определяли по общепринятой методике Германса и Вайндингера [18], откорректированной согласно работе [19]. Размеры кристаллитов ПП  $L_k$  находили из полуширины рефлексов [110], [040], [130] и рассчитывали по формуле Шерера [20]. В каче-

Таблица 1. Состав и свойства образцов ПП–(сополимер этилен–пропилен)

Образец, №	Содержание этиленовых звеньев в модифицированном ПП, мол. %	Содержание этилен-пропиленового сополимера в модифицированном ПП, г сополимера/г ПП	Температура хрупкости, °С	Деформационно-прочностные характеристики			
				$\sigma_t$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$E$ , ГПа
1	0	0	–28	$37.0 \pm 1.8$	$32.4 \pm 1.6$	$470 \pm 37$	$1.5 \pm 0.075$
2	3.6	0.030	–43	Не определяли			
3	5.5	0.046	–52	$28.0 \pm 1.4$	$33.5 \pm 2.0$	$580 \pm 52$	$1.08 \pm 0.09$
4	7.7	0.066	–55	$24.3 \pm 1.2$	$26.0 \pm 1.5$	$450 \pm 40$	$1.0 \pm 0.05$
5	8.0	0.068	–57	Не определяли			
6	10.0	0.086	–59	$24.0 \pm 1.2$	$29.0 \pm 2.0$	$460 \pm 46$	$1.0 \pm 0.05$

стве эталона сравнения была принята линия [200] графита, имеющая рефлекс под углом  $2\theta = 24.8^\circ$ , близким к углам рефлексов исследуемых полимеров.

Исследование рассеяния очень холодных нейтронов осуществляли на времяпролетном спектрометре в диапазоне длины волны  $4 < \lambda < 60$  нм с использованием разработанных в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН оригинальных методик для изучения структуры различного уровня (от единиц до тысячи нанометров) [12–14]. Измерения проводили на образцах полимеров толщиной 1 мм с измеряемой площадью  $2.5 \times 3.5$  см<sup>2</sup> при 300 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе полимеризации пропилена с последующим получением сополимера этилен–пропилен на титан-магниевом катализаторе были синтезированы образцы ПП с различным содержанием статистического сополимера среднего состава  $C_3H_6 : C_2H_4 = 1 : 1$  (табл. 1). Содержание этиленовых звеньев в суммарном полимерном продукте ПП–(сополимер этилен–пропилен) варьировалось от 3.6 до 10 мол.%. Расчетное количество сополимера в модифицированном ПП составляло 0.03–0.086 г сополимера/г ПП. Проведенные исследования свойств модифицированного изотактического ПП показали, что при введении малых добавок сополимера в ПП-матрицу значительно снижается температура хрупкости ПП, от  $-28^\circ\text{C}$  для немодифицированного ПП до  $-59^\circ\text{C}$  для ПП, содержащего 0.086 г сополимера/г ПП. Как видно из табл. 1, с увеличением содержания этилен-пропиленового сополимера в смеси ПП–со-

полимер (от 0 до 0.086 г на 1 г ПП) изменяются также деформационно-прочностные характеристики материала: модуль упругости при растяжении  $E$  уменьшается от  $1.5 \pm 0.075$  до  $1.0 \pm 0.05$  ГПа, предел текучести  $\sigma_t$  снижается от  $37 \pm 1.8$  до  $24 \pm 1.2$  МПа, а предел прочности  $\sigma_p$  – от  $32.4 \pm 1.6$  до  $29 \pm 2$  МПа. Для немодифицированного ПП значение относительного удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  составляет  $470 \pm 37$  %, для смеси ПП–сополимер, содержащей 0.046 г сополимера/г ПП –  $580 \pm 50$ %. При увеличении содержания сополимера в смеси до 0.086 г на 1 г ПП величина  $\epsilon_p$  снижается до  $460 \pm 45$ %.

Результаты изучения надмолекулярной структуры ПП и ПП, содержащего этилен-пропиленовый сополимер, с помощью рентгеновской дифракции и измерения плотности образцов ПП и ПП, модифицированного сополимером, представлены в табл. 2. Согласно рентгенографическим данным, введение в ПП малых (до 0.1 г сополимера/г ПП) количеств сополимера не влияет на размер кристаллитов изотактического ПП. Средний диаметр кристаллитов ПП для всех исследованных образцов ПП составляет  $14.5 \pm 2.5$  нм. Степень кристалличности  $\chi$  образцов ПП при этом несколько уменьшается. Наблюдаемое снижение общей плотности изотактического ПП  $\rho$  от  $0.919 \pm 0.001$  до  $0.912 \pm 0.001$  г/см<sup>3</sup> при введении модифицирующих добавок сополимера может быть связано как с увеличением содержания аморфной фазы, так и с уменьшением плотности аморфной фазы  $\rho_a$ . Содержание аморфной фазы в ПП в результате модифицирования его сополимером этилен–пропилен, согласно данным табл. 2, увеличивается незначительно. Степень кристал-

Таблица 2. Плотность, степень кристалличности, средний размер кристаллитов для образцов ПП и ПП–(сополимер этилен–пропилен)

Образец, №	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_a$ , г/см <sup>3</sup>	$\chi$	$L_k \pm \Delta L_k$ , нм
1	0.919 ± 0.001	0.90	0.58 ± 0.03	14.5 ± 2.0
2	0.914 ± 0.001	0.89	0.57 ± 0.03	14.5 ± 3.0
4	0.912 ± 0.001	0.88	0.57 ± 0.03	14.5 ± 2.0
5	0.912 ± 0.001	0.88	0.55 ± 0.03	14.5 ± 3.0

личности  $\chi$  меняется от  $0.58 \pm 0.03$  для немодифицированного ПП до  $0.55 \pm 0.03$  для ПП, содержащего этилен-пропиленовый сополимер; соответственно содержание аморфной фазы возрастает от  $0.42 \pm 0.03$  до  $0.45 \pm 0.03$ . Плотность аморфной фазы ПП и ПП–сополимер  $\rho_a$  были рассчитаны по уравнению  $\rho^{-1} = \rho_k^{-1} \chi + \rho_a^{-1} (1 - \chi)$ , где  $\chi$  – массовая степень кристалличности, плотность кристаллического изотактического ПП  $\rho_k = 0.934$  г/см<sup>3</sup> [21]. Полученные значения  $\rho_a$  свидетельствуют о том, что модификация ПП малыми добавками этилен-пропиленового сополимера приводит к изменению аморфной составляющей ПП. Значения  $\rho_a$  исследованных образцов с повышением содержания в них сополимера уменьшается от 0.90 до 0.88 г/см<sup>3</sup>. По-видимому, это связано с присутствием в аморфной части ПП эластомерного сополимера этилен–пропилен. Согласно литературным данным, плотность сополимера этилен–пропилен состава 1 : 1 равна 0.85–0.87 г/см<sup>3</sup> [22].

Действительно, при модификации изотактического ПП путем двустадийного процесса гомополимеризации пропилена с последующей сополимеризацией этилена и пропилена образование этилен-пропиленового сополимера осуществляется на активных каталитических центрах, расположенных в аморфной части полипропилена, полученного на стадии полимеризации пропилена. Это может приводить к изменению плотности аморфной составляющей ПП–сополимер. Присутствие модифицирующих добавок сополимера не должно влиять на размер кристаллитов ПП в ПП–сополимер как в начатом состоянии, так, по-видимому, и после переработки ПП–сополимер методом горячего прессования.

Таким образом, согласно рентгенографическим данным, при малых добавках этилен-пропиленового сополимера в ПП присутствие сополи-

мера проявляется только в изменении аморфной фазы ПП.

В настоящей работе надмолекулярную структуру изотактического ПП, модифицированного этилен-пропиленовым сополимером, помимо рентгенографических исследований изучали методом ОХН при комнатной температуре. Суть этого метода заключается в измерении зависимостей полных макроскопических сечений взаимодействия ОХН с веществом от длины волны нейтрона, получаемых при пропускании пучка нейтронов через образец; выделении зависимости сечений упругого некогерентного рассеяния ОХН на неоднородностях и аппроксимации этих зависимостей аналитическими выражениями, позволяющими определить параметры неоднородностей (размер, концентрацию и форму) [12–14].

Из-за большой подвижности атомов водорода в макромолекуле ПП и наличия неупругого рассеяния на тепловых колебаниях системы выделение сечений упругого некогерентного рассеяния ОХН на аморфно-кристаллической структуре самого ПП при комнатной температуре (300 К) затруднено (табл. 3). В охлажденном до 170 К образце изотактического ПП методом ОХН были определены неоднородности, параметры которых (эффективный размер  $r_{эф} = 16.2$  нм и объемная доля  $\phi_{эф} = 0.68$ ) удовлетворительно совпадают с данными по размерам кристаллитов ПП и степени кристалличности, полученными для этого же образца ПП методом рентгеновской дифракции (табл. 2):  $L_k = 14.5 \pm 2$  нм и  $\chi = 0.58$ .

В отличие от немодифицированного ПП в охлажденных образцах ПП (300 К), содержащего малые добавки сополимера, методом ОХН были обнаружены неоднородности, средний размер, концентрация и объемная доля которых возрастает по мере увеличения количества сополимера в ПП–сополимер (табл. 3). Когда количество сополимера повышается от 0.03 до 0.068 г на 1 г ПП,

**Таблица 3.** Результаты исследования методом очень холодных нейтронов при 300 К надмолекулярной структуры изотактического ПП, модифицированного малыми добавками этилен-пропиленового сополимера

Образец, №	Содержание этилен-пропиленового сополимера в модифицированном ПП, г сополимера/г ПП	$\Phi_{эф}$	$r_{эф}$ , нм	$n_{эф} \times 10^{-15}$ , см <sup>-3</sup>
1	0	—	—	—
2	0.030	0.015	14.6	1.13
3	0.046	0.019	14.6	1.49
4	0.066	0.021	19.1	7.00
5	0.068	0.020	18.0	7.60

средний размер неоднородностей возрастает от 14.6 до 19.0 нм и является сравнимым с размерами кристаллитов (табл. 2). Мольная доля неоднородностей в модифицированном ПП меняется в интервале 0.015–0.020, ее величина значительно ниже степени кристалличности образцов, определенной методом рентгеноструктурного анализа (табл. 2). Средняя концентрация неоднородностей  $n_{эф}$  в ПП–сополимер составляет  $(1.13 \times 10^{15}) - (7.60 \times 10^{15})$  см<sup>-3</sup>.

На наш взгляд, при модификации ПП малыми добавками статистического этилен-пропиленового сополимера, вследствие ограниченной совместности полимерных компонентов (сополимера и ПП) [23] внутри аморфных прослоек ПП возникают области с пониженной плотностью. Это приводит к росту сечения рассеяния на надмолекулярной структуре модифицированного ПП и возможности его выделения на фоне неупругого рассеяния нейтронов уже при комнатной температуре. Анализ наблюдаемого упругого рассеяния ОХН на модифицированном ПП позволил по отработанным методикам определить средний размер и объемную долю таких областей внутри аморфных прослоек изотактического ПП.

Таким образом, применение метода ОХН для изучения надмолекулярной структуры изотактического ПП, модифицированного малыми добавками этилен-пропиленового сополимера, позволило экспериментально установить в системе ПП–(сополимер этилен–пропилен) присутствие неоднородностей, которых нет в изотактическом ПП. По всей вероятности, эти неоднородности, наблюдаемые в образцах ПП–сополимер при исследовании их методом ОХН при комнатной температуре (300 К), не являются кристаллитами ПП. Модифицирование изотактического ПП путем двустадийного процесса гомополимеризации пропилена с последующей сополимеризацией пропилена с этиленом приводит к образованию

мультифазной полимерной системы. По нашему мнению, надмолекулярная структура системы изотактический ПП–(сополимер этилен–пропилен) состоит из кристаллитов ПП, аморфной составляющей ПП и присутствующих в ней агрегатов аморфного этилен-пропиленового сополимера.

Наличие в аморфной части ПП малых добавок этилен-пропиленового сополимера приводит к заметным макроскопическим эффектам, обнаруживаемым при механическом воздействии на систему ПП–(сополимер этилен–пропилен). Результатом модифицирования изотактического ПП этилен-пропиленовым эластомером является сохранение высоких деформационно-прочностных показателей этого материала в области низких температур и заметном снижении температуры хрупкости. По-видимому, в изученной системе этилен-пропиленовый сополимер выступает в роли высокомолекулярного межструктурного пластификатора ПП-матрицы. Из-за ограниченной совместности с ПП макромолекулы этилен-пропиленового сополимера, как и в случае других структурных пластификаторов [24], размещаются между надмолекулярными образованиями ПП, кристаллитами ПП, увеличивая тем самым их подвижность. Повышенная подвижность элементов структуры пластифицированного ПП и обеспечивает более легкую его деформируемость и улучшает морозостойкие свойства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ito J., Mitani K., Mizutani Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 46. № 7. P. 1235.
2. Karger-Kocsis J., Kiss K., Kuleznev V.N. // Polym. Commun. 1984. V. 25. P. 22.
3. Hongju C., Xiaolie L., Dezhu M., Jianmin W., Hongsheng T. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. № 1. P. 93.
4. Hongju C., Xiaolie L., Dezhu M., Jianmin W., Hongsheng T. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. № 1. P. 103.

5. *Da Silvia A. N., Tavares M.I., Politano D. P., Coutinho F.M.B., Rocha M.C.G.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. V. 66. № 10. P. 2005.
6. *Gally P., Collina G., Sgazzi P.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. V. 66. № 9. P. 1831.
7. *Takahashi T., Mizuno H., Thomas E.I.* // *J. Macromol. Sci. Phys.* 1983. V. 22. № 3. P. 425.
8. *Kakugo M., Sadatoshi H., Sakai J.* // *Catalytic Olefin Polymerization* / Ed. by Keii T., Soga K.. Tokyo: Kodansha, 1990. P. 345.
9. *Yang D.C., Zhang B.L., Yang Y.K., Fang Z., Sun G.F.* // *Polym. Eng. Sci.* 1984. V. 24. P. 612.
10. *Van Gisbergen J.G.M., Hoeben W.F.L.M., Meijer H.E.H.* // *Polymer.* 1991. V. 31. P. 1539.
11. *Гульцева Н.М., Ушакова Т.М., Аладышев А.М., Оптов В.А., Мешкова И.Н.* // *Полимеры-90*. Черногоровка, 1991. Сб. II. С. 48.
12. *Антонов А.В., Исаков А.И., Мешков И.В., Перекрестенко А.Д., Шелагин А.В.* // *Физика твердого тела.* 1984. Т. 26. № 2. С. 1585.
13. *Гринев В.Г., Кузнецов С.П., Мешков И.В., Оптов В.А., Перекрестенко А.Д., Распопов Л.Н., Шелагин А.В.* // *Высокомолек. Соед. А.* 1993. Т. 35. № 2. С. 179.
14. *Исаков А.И., Кузнецов С.П., Мешкова И.Н., Перекрестенко А.Д., Распопов Л.Н., Сапошников Н.П.* // *Исследование надмолекулярной структуры изотактического полипропилена методом очень холодных нейтронов.* Препринт. М.: Физический институт РАН, 1996.
15. *Гульцева Н.М., Ушакова Т.М., Аладышев А.М., Распопов Л.Н., Мешкова И.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 5. С. 1074.
16. *Corish P.J., Tunnicliffe M.E.* // *J. Polym. Sci. C. Polym. Symposia.* 1964. № 7. P. 187.
17. *Фирсов А.П., Мешкова И.Н., Кострова Н.Д., Чирков Н.М.* // *Высокомолек. соед.* 1966. Т. 8. № 11. С. 1860.
18. *Hermans P.H., Weidinger A.* // *Макромол. Chem.* 1961. В. 50. S. 98.
19. *Raspopov L.N., Belov G.P.* // *Acta Polymerica.* 1990. V. 41. № 4. P. 215.
20. *Мартынов М.А., Вылегжанина К.А.* // *Рентгенография полимеров.* Л.: Химия, 1972. С. 96.
21. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А.* // *Справочник по химии полимеров.* Киев: Наукова думка, 1971. С. 272.
22. *Энциклопедия полимеров.* М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 1021.
23. *Иванюков Д.В., Фридман М.Л.* // *Полипропилен.* М.: Химия, 1974. С. 110.
24. *Козлов П.В.* // *ЖВХО им. Менделеева.* 1964. Т. 9. № 6. С. 660.

## Supramolecular Structure of Isotactic Polypropylene Modified by Small Amounts of Ethylene-Propylene Copolymer

I. N. Meshkova\*, T. M. Ushakova\*, N. M. Gul'tseva\*, N. P. Saposhnikov\*\*, S. P. Kuznetsov\*\*, A. D. Perekrestenko\*\*, and L. N. Raspopov\*\*\*

\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

\*\*Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 53, Moscow, 119991 Russia

\*\*\*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
pr. Semanova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Abstract**—The supramolecular structure of an isotactic polypropylene modified by small amounts of a random ethylene-propylene copolymer (from 0.03 to 0.1 g of copolymer per g of PP) that has an increased cold resistance was studied. Polymer samples were obtained via a two-stage process involving the polymerization of propylene with subsequent propylene copolymerization with ethylene that was initiated by a titanium-magnesium catalyst. According to X-ray data, in the presence of small amounts of the ethylene-propylene copolymer, the mean size of crystallites of the as-modified PP does not change, while its degree of crystallinity somewhat decreases. Using the scattering of very cold neutrons (the neutron energy is up to  $10^{-7} \dots \leq E \leq 10^{-4}$  eV) with wavelengths varying from units to one hundred nanometers, it was shown that nonuniformities that are absent in the nonmodified PP are located in amorphous interlayers of the modified polymer. The volume fraction and the size of these nonuniformities increase with increasing content of the ethylene-propylene copolymer. Based on the experimental evidence of this work, it was inferred that the structuring plasticization of the isotactic PP takes place in a PP-(ethylene-propylene copolymer) system due to the limited compatibility of the system components. As a result, the brittleness temperature of the final material decreases and its cold-resistant behavior improves.