

Анохин Денис Валентинович

**"Роль молекулярных агрегатов в процессе
структурообразования полимеров (на примере
алифатических поликетонов и синдиотактического
полистирола)"**

02.00.06 - высокомолекулярные соединения

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук**

Москва - 2004



**Работа выполнена в Институте синтетических полимерных материалов
имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук**

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор Чвалун Сергей Николаевич

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Белов Геннадий Петрович

Кандидат физико-математических наук Матухина Елена Владимировна

Ведущая организация:

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

**Защита состоится 21 октября 2004 года в 11 час. на заседании диссертационного
совета Д 002.08S.01 в Институте синтетических полимерных материалов им.
Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70.**

**С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических
полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН.**

Автореферат разослан 19 сентября 2004 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.08S.01

кандидат химических наук



Бешенко М.И.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

Одним из приоритетных направлений современной науки - супрамолекулярной химии - становится получение наноструктурированных материалов с заданным комплексом свойств. Для создания подобных систем используют два подхода. Так называемый подход «сверху вниз» основан на принципе формирования объектов размера порядка 10-1000 нм из более крупных частиц, например, с помощью микролитографии. В настоящее время все активнее развивается подход «снизу вверх», использующий принципы самоорганизации молекул за счет слабых нековалентных взаимодействий, который позволяет получать частицы размером менее 10 нм. Основным преимуществом вторичных взаимодействий перед химическими является их обратимость, обеспечивающая конечной структуре состояние термодинамического минимума, а значит строго фиксированное строение частицы. Кроме того, используя различные типы вторичных взаимодействий: водородные, диполь-дипольные, ван-дер-ваальсовы, ионные, перенос заряда и другие - можно получать системы, в которые вовлечены несколько иерархических уровней, что значительно расширяет спектр свойств материала. Образцом организации в подходе «снизу вверх» несомненно служит природа, демонстрирующая огромное количество наноструктур, воспроизводимых с поразительной точностью. При построении биологических объектов контроль структуры осуществляется за счет принципа «молекулярного распознавания», основанного на свойстве селективности нековалентных связей.

Результаты исследования синтетических полимеров показывают, что и в этих системах также происходят процессы самоорганизации. При этом важную роль играет как распределение активных центров, определяющих природу взаимодействия, так и пространственное строение цепи, определяющее комплиментарность макромолекул при формировании наночастицы. Таким образом, при создании новых классов синтетических материалов, способных к самоорганизации, встает вопрос о роли молекулярной агрегации в процессах структурообразования полимеров и ее влиянии на макроскопические свойства.



Цель работы

Исследование особенностей формирования молекулярных агрегатов в синтетических полимерах на примере чередующихся сополимеров α -олефинов и окиси углерода (поликетонов) и синдиотактического полистирола. Установление влияния агрегации на процессы структурообразования (кинетика кристаллизации, строение кристаллической фазы, надмолекулярная организация), а также на макроскопические свойства изучаемых полимеров.

Научная новизна

Впервые показано, что правые и левые спирали сополимера пропилена и окиси углерода способны формировать стереокомплекс. Предложены модели элементарных ячеек двух кристаллических модификаций полипропиленкетона, содержащих и не содержащих стереокомплекс. Установлено, что образование стереокомплекса приводит к значительному повышению температуры плавления за счет взаимодействия между спиралями. Изучена роль стереокомплекса в процессах структурообразования и деформации двойных и тройных сополимеров этилена, пропилена и СО различного химического строения и регулярности.

Исследовано влияние условий кристаллизации на строение кристаллических областей и морфологию синдиотактического полистирола (сПС). Изучено влияние молекулярных агрегатов (триплетов) на процессы зародышеобразования и роста полимерных кристаллов. Установлена взаимосвязь между кристаллической структурой, надмолекулярной организацией и макроскопическими свойствами полимера.

Практическая значимость

Результаты проведенных исследований позволяют выяснить механизм формирования агрегатов в полимерных системах, а также способы контроля их структуры. Изучение взаимосвязи строения и механических свойств тройных сополимеров позволило предложить новый метод синтеза для получения материалов с широким спектром свойств.

Установлены возможные причины кристаллизации нерегулярных полимеров на примере алифатических поликетонов, исследована роль условий синтеза для управления строением и размерами упорядоченных областей в термоэластопластах.

Показана эффективность использования комплексного методологического подхода (дифференциальная сканирующая калориметрия, атомно-силовая микроскопия, рентгеноструктурный анализ и другие) при исследовании кинетики кристаллизации и механизмов деформации различных классов полимеров.

На защиту выносятся

Механизм образования стереокомплекса в поликетонах и особенности его кристаллизации. Влияние химического строения и регулярности цепи на кристаллическую структуру сополимеров двойных и тройных сополимеров этилена, пропилена и окиси углерода, а также их связь с механическими свойствами материала.

Зависимость кинетики кристаллизации синдиотактического полистирола и его надмолекулярной структуры от условий процесса и термической предыстории образцов. Роль триплетов в процессах зародышеобразования и роста полимерных кристаллов.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на II Всероссийском Каргинском симпозиуме "Химия и физика полимеров в начале XXI века" (г. Москва, май 2000 г.), III Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ) (г. Москва, май 2001 г.), Международной конференции "Scattering methods for the investigation of polymers" (г. Прага, июль 2001 г.), Международном конгрессе европейской полимерной федерации (EPF) (г. Эйндховен, июль 2001 г.), Международной конференции "Molecular order and mobility in polymer systems" (г. Санкт - Петербург, июнь 2002 г.), Международном конгрессе "ШРАС Macro - 2002" (г. Пекин, июль 2002 г.), X-той Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем" (Яльчик, июль 2003 г.), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Казань, сентябрь 2003 г.), IV Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ) (г. Москва, ноябрь 2003 г.), II Всероссийском Каргинском симпозиуме (г. Москва, январь 2004 г.), Международном конгрессе "ШРАС Macro - 2004" (г. Париж, июль 2004 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ. Из них две статьи и одиннадцать тезисов докладов на научных Национальных и Международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы, занимает 132 машинописных листов, включает 46 рисунков и 15 таблиц. В списке литературы представлены 122 библиографические ссылки.

Содержание работы

Во введении дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность темы, практическая значимость и новизна полученных результатов, сформулированы цели и задачи исследования.

Первая глава диссертации посвящена анализу современного состояния исследований процессов агрегации и самоорганизации. В первом разделе описаны движущие силы самоорганизации и агрегации макромолекул и приведены примеры для природных и синтетических полимеров. Во втором разделе подробно рассматривается образование полимерных стереокомплексов, обсуждаются различные факторы, влияющие на их формирование и строение - состав смеси, растворитель, регулярность цепи и т.д.. В третьем разделе дается обзор по синтезу, структуре и свойствам алифатических поликетонов, рассмотрены аспекты возможного практического применения полиэтиленкетона и композитов на его основе. Приведены известные сведения об образовании стереокомплекса в чередующихся сополимерах α -олефинов и окиси углерода (поликетонов), в частности в полипропиленкетоне. Также описаны особенности строения тройных сополимеров этилен/пропилен-СО. Показано, что данные полимеры обладают микроблочностью цепи и формируют две независимые кристаллические структуры: β -модификацию полиэтилен-СО и кристаллическую фазу полипропилен-СО неизвестного строения. В четвертом разделе описано строение синдиотактического полистирола (сПС), который также обладает способностью образовывать молекулярные агрегаты. Показано, что сПС обладает ярко выраженным полиморфизмом и способен кристаллизоваться с образованием четырех модификаций, наиболее распространенными являются α - и β -модификации, которые содержат цепи в

конформации транс-зигзага и получаются при кристаллизации из расплава и при отжиге аморфной фазы. α -Модификация сПС построена из триплетов - молекулярных агрегатов, состоящих из трех цепей, расположенных параллельно. Важно отметить, что при фиксированной упаковке триплетов для данной структуры характерна неоднозначность расположения основных цепей внутри самих триплетов (рис. 1), поэтому для описания данной модификации используют предельно упорядоченную α'' и предельно разупорядоченную α' -форму. Характерной особенностью α -модификации является то, что ее плотность ($\rho_{\text{кр}}^{\alpha} = 1.033 \text{ г/см}^3$) ниже плотности аморфной фазы ($\rho_{\text{ам}} = 1.049 \text{ г/см}^3$), что обеспечивает данной форме необычные диффузионно-транспортные свойства.

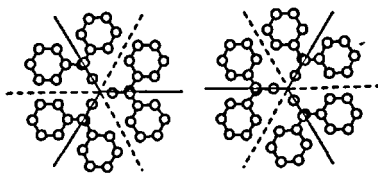


Рисунок 1. Два варианта расположения основных цепей внутри триплета.

В конце главы формулируется задача: используя комплексный подход, исследовать роль молекулярных агрегатов в процессах структурообразования гибкоцепных полимеров, содержащих (поликетоны) и не содержащих (синдиотактический полистирол) полярные группы. Кроме того, сделана попытка установить взаимосвязь между химическим строением цепи, строением кристаллических областей, надмолекулярной организацией и макроскопическими свойствами материала данных полимеров.

Вторая глава — экспериментально-методическая. В ней дано краткое описание образцов и экспериментальных методов, использованных в работе.

Для исследования процессов образования молекулярных агрегатов (стереокомплексов) в поликетонах в лаборатории проф. Ригера (университет г.Ульм, Германия) методом гетерофазной полимеризации были синтезированы образцы двойных и тройных сополимеров этилена, пропилена и окиси углерода. В качестве катализатора использовали различные комплексы палладия в растворе дихлорэтана.

Для изучения влияния строения цепи на формирование стереокомплекса, были приготовлены пленки полипропиленкетона (ППК) различной регулярности:

региорегулярный сополимер пропилен - СО с присоединением "голова к хвосту" (r-ППК, $M_n=2,8 \times 10^5$); сополимер, синтезированный без контроля за стерео- и региорегулярностью (ППК 200, $M_n=2 \times 10^5$), и наконец регио- и стереорегулярный энантиомер (i-ППК) и образец st-ППК, полученный из эквимольного раствора левого и правого энантиомера в тетрафторизопропанол.

При синтезе тройных сополимеров этилена, пропилена и окиси углерода (ПЭПК) использовали два метода: метод предварительной загрузки мономеров в автоклав (Pre Set) и .новый метод, основанный на импульсной подаче этилена в автоклав, заполненный пропиленом и окисью углерода (Pulse Feed). Далее, в названии образцов первая цифра обозначает тип синтеза: 1 - метод Pre Set, 2 - метод Pulse Feed; вторая - содержание этилена в процентах по отношению к окиси углерода.

Формирование агрегатов в неполярных полимерах исследовали на примере триплетов, образующихся в синдиотактическом полистироле (сПС). Исследования проводились на образцах сПС, синтезированных Dow Chemical Company™ ($M_w=3 \times 10^5$, $M_w/M_n \approx 2$), закристаллизованных из расплава и полученных методом холодной кристаллизации из аморфной фазы. Схема приготовления образцов представлена на рис. 2.

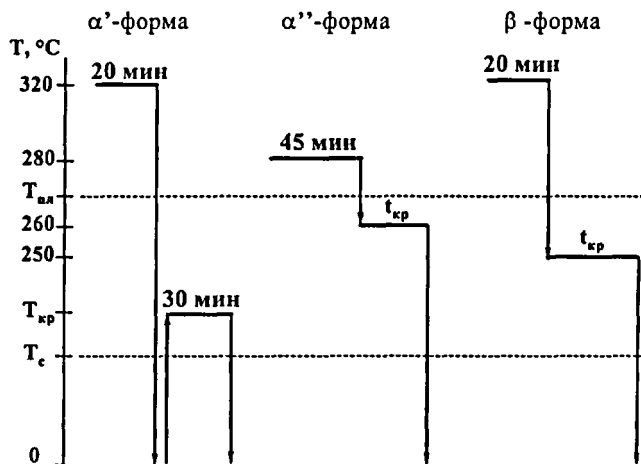


Рисунок 2. Схема приготовления различных образцов сПС.

В дальнейшем в обозначении образцов греческая буква означает тип кристаллической структуры, первые цифры - температура кристаллизации, следующие - время.

Макроскопическую плотность исследуемых полимеров определяли флотационным методом. В качестве эталонных растворов использовали четыреххлористый углерод ($\rho = 1.5950 \text{ г/см}^3$) и толуол (0.8669 г/см^3). Теплофизические свойства образцов (температура стеклования T_g , величина скачка теплоемкости ΔC_p , температура плавления T_m , энтальпия плавления ΔH_m) определяли методом ДСК. Эксперименты проводили на приборах DSC-30 фирмы "Mettler" и DSC-7 фирмы "Perkin-Elmer". Степень кристалличности образцов определяли как отношение измеренной суммарной энтальпии плавления к теплоте плавления 100% кристаллического полимера.

Рентгенографические исследования в больших углах проводили на дифрактометре D8Advance Bruker (монокроматор - изогнутый кристалл германия, линия $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$). Степень кристалличности рассчитывали как отношение интенсивности рентгеновского рассеяния от кристаллической фазы к общей интенсивности с учетом поляризации пучка и фактора Лоренца. Межплоскостные расстояния определяли из фоторентгенограмм в больших углах, снятых в плоскокассетной камере на установке UPC-2. Их цифровую обработку - определение плотности почернения фотопленки в каждой точке рентгенограммы - осуществляли с помощью сканера и программы Scion®.

Измерения малоуглового рентгеновского рассеяния от образцов сПС проводили с помощью прибора KPM-1. Для расчета плотности кристаллической и аморфной фаз в пленках сПС использовали метод абсолютных измерений интенсивности малоуглового рассеяния (АИ) в предположении двухфазной системы с резкими границами.

Поверхности тонких пленок (толщина 50-100 мкм) исследовали на сканирующем микроскопе Nanoscope Iia MultiMode™ при комнатной температуре. Все измерения проводили в осцилляционном режиме .

Полученные структурные данные при построении ячейки полипропиленкетона сопоставляли с результатами молекулярного моделирования. Расчеты проводили с

* Измерения АСМ и анализ данных проводили проф. Д.А. Иванов (Universite Libre de Bruxelles, Бельгия) и проф. С.Н. Магонов (Digital Instruments/ Veeco Metrology Group, США).

помощью программного обеспечения SYBYL и Cerius2 на рабочей станции SGI с использованием стандартных силовых констант.

Третья глава посвящена изучению строения молекулярных агрегатов, образованных за счет специфического взаимодействия между левыми и правыми энантиомерами (стереокомплексов) в зависимости от химического состава и регулярности цепи, а также их влияние на формирование конечной структуры и свойств двойных и тройных сополимеров этилена, пропилена и окиси углерода.

Сравнительный анализ ДСК-кривых исследуемых образцов показал, что их теплофизические свойства заметно различаются. На термограмме нагревания региорегулярного г-ППК наблюдается стеклование около **38°C** и эндотермический пик при **132°C ($\Delta H=70.1$ Дж/г)**, соответствующий плавлению кристаллической фазы. При переходе к нерегулярному образцу ППК 200 температура стеклования снижается до **20°C**, а температура плавления - до **70°C ($\Delta H=31.4$ Дж/г)**. Тем не менее доля кристаллической фазы в данном образце достаточно высока, несмотря на отсутствие контроля за стерео- и региорегулярностью в процессе синтеза.

Важно отметить, что кристаллизация образца **ППК 200**, имеющего нерегулярную молекулярную структуру, является удивительным фактом. Подобное поведение можно объяснить либо внутримолекулярной композиционной неоднородностью полимера, когда при синтезе наряду с короткими последовательностями образуются и достаточно длинные регулярные фрагменты (по данным ЯМР в цепи преобладает присоединение мономеров "голова к хвосту" - 56%), либо способностью нерегулярных фрагментов кристаллизоваться, например, за счет сильного дипольного взаимодействия. Для проверки этих предположений и детального изучения обнаруженной структуры были исследованы образцы ППК, синтезированные с помощью энантиоселективного катализатора.

Анализ кривых ДСК образца st-ППК, полученного из эквимольной смеси левых и правых спиралей выявил повышение температуры плавления на **66°C** по сравнению с образцом i-ППК, содержащим один из энантиомеров, однако макроскопическая плотность образцов при этом уменьшается с **1,125 до 1,113 г/см³**. Наблюдаемые факты свидетельствуют об изменении кристаллической структуры исследуемых образцов, связанном с образованием стереокомплекса правых и левых спиралей, что подтверждают данные рентгеновской дифракции.

Анализ дифрактограмм изотропного образца st-ППК показал, что положение основных рефлексов и их относительная интенсивность совпадают с данными, полученными ранее для образцов г-ППК и ППК 200. Из этого можно сделать вывод, что, несмотря на невысокую регулярность цепи, в данных образцах формируется стереокомплекс за счет сильного взаимодействия между энантиомерами.

Для изучения роли молекулярных агрегатов при формировании кристаллической фазы были рассчитаны параметры кристаллической структуры образцов, содержащих (st-ППК) и не содержащих (i-ППК) стереокомплекс, используя рентгенограммы одноосно ориентированных пленок. Используя уравнения Миазава и молекулярное моделирование вычислили, что минимуму энергии для обеих модификаций соответствуют цепи в спиральной конформации 3_1 . По положению рефлексов и их относительной интенсивности установили, что кристаллическая структура образца i-ППК относится к орторомбическому типу: $a = 10,68 \text{ \AA}$, $b = 6,18 \text{ \AA}$, $c = 9,01 \text{ \AA}$, $\rho_{\text{кр}} = 1,174 \text{ г/см}^3$ (Рис. 3). Антипараллельное расположение цепей в плоскости (110) свидетельствует о том, что эта плоскость является плоскостью складывания. В свою очередь, стереокомплекс кристаллизуется в триклинную решетку с параметрами $a = b = 9,45 \text{ \AA}$; $c = 9,04 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 109,4^\circ$; $\gamma = 109,0^\circ$; $\rho_{\text{кр}} = 1,114 \text{ г/см}^3$ (Рис. 4).

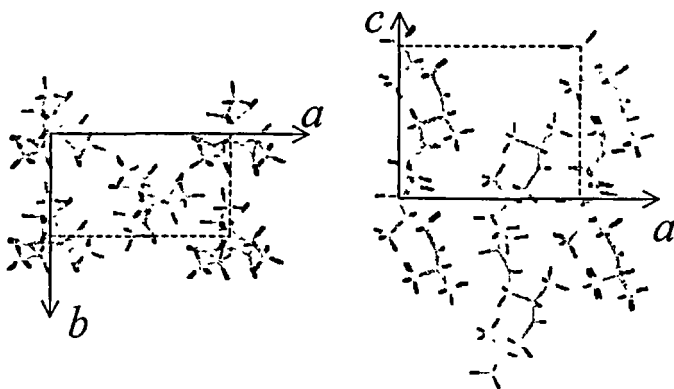


Рисунок 3. Проекция ab и ac орторомбической ячейки ППК.

Ячейка содержит, как и в орторомбической форме, две полимерные цепи. Необходимо отметить, что полученная кристаллическая плотность триклинной модификации ниже плотности орторомбической модификации, несмотря на то, что температура плавления

данной фазы значительно выше. Подобная особенность связана как с высокой теплотой плавления триклинной модификации вследствие сильного взаимодействия между полярными группами в стереокомплексе, так и с низкой энтропией плавления (возможно, при плавлении не происходит полного разрушения стереокомплекса).

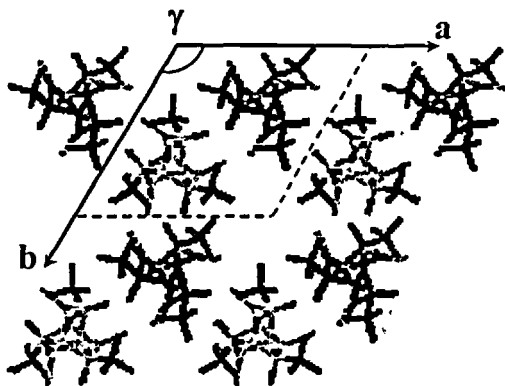


Рисунок 4. Модель элементарной ячейки стереокомплекса правой и левой спиралей полипропиленкетона. Правые и левые спирали окрашены серым и черным цветом соответственно.

Расчет энергии, приходящейся на одно звено, показал, что минимуму при параллельной ориентации *L* и *D*-энантимеров соответствуют расположение, при котором центральная цепь смещена вдоль оси *z* на величину $z=1/3$ *c* и повернута на угол $\varphi=78^\circ$ (рис. 4). Наличие в триклинной ячейке спиралей только одного направления свидетельствует об отсутствии плоскостей складывания. Вероятно, стереокомплекс в процессе кристаллизации выступает как единая достаточно жесткая структурная единица, что приводит к формированию фибриллярных кристаллитов. Таким образом триклинная кристаллическая структура ППК обладает необычными теплофизическими характеристиками за счет специфической упаковки агрегатов внутри элементарной ячейки.

Как уже отмечали ранее, на кристаллическую структуру стереокомплекса существенно влияет регулярность химического строения цепи. Наличие нерегулярно расположенных метиленовых звеньев затрудняет упаковку макромолекул. В табл. 1 приведены параметры элементарной ячейки и степени кристалличности образцов с

различной регулярностью цепи, рассчитанные из рентгенограмм изотропных образцов. Анализ таблицы показывает, что снижение регулярности цепи приводит к резкому уменьшению степени кристалличности и увеличению параметров элементарной ячейки.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные и измеренные плотности и степени кристалличности образцов, содержащих стереокомплекс.

Полимер	$a=b$, Å	c , Å	$\alpha=\beta$, град.	γ , град.	$\rho_{кр}$, г/см ³	$\rho_{ксп}$, г/см ³	w , %
ППК 200	9.49	9.00	109.9	108.0	1.108	1.099	22±3
г-ППК	9.47	9.04	109.5	109.0	1.113	1.109	36±2
st-ППК	9.45	9.04	109.4	109.0	1.114	1.113	74±2

Образование стереокомплекса в образцах, полученных без контроля за энантиомерным составом можно объяснить тем, что в процессе синтеза образуются достаточно длинные регулярные последовательности изотактических левых и правых спиралей, способных формировать кристаллическую фазу. При этом нерегулярно расположенные метиленовые группы могут встраиваться в решетку в качестве дефектов, что приводит к уменьшению интенсивности кристаллических рефлексов и значительному понижению температуры и энтальпии плавления нерегулярных образцов ППК200 и г-ППК по сравнению со стереокомплексом, образованным регулярными энантиомерами.

Таким образом, формирование в образцах полипропиленкетона молекулярных агрегатов обеспечивает способность полимера кристаллизоваться даже при большом количестве дефектов. Введение в цепь звеньев иной химической природы - этилена - существенно влияет на структуру стереокомплекса, при этом его относительное содержание и распределение по цепи определяет как строение кристаллических областей, так и макроскопические свойства материала.

При исследовании тройных сополимеров этилена, пропилена и окиси углерода (ПЭПК), синтезированных методом предварительной загрузки (Pre Set), было обнаружено, что в процессе синтеза формируются протяженные блоки этиленкетона и пропиленкетона. Для объяснения обнаруженных закономерностей было предположено, что скорость присоединения этилена к растущей макромолекуле значительно выше, чем пропилена. Для создания материала с более случайным распределением мономеров

по цепи был использован новый метод синтеза, основанный на импульсной подаче этилена в автоклав, заполненный пропиленом и окисью углерода - Pulse Feed. Исследования показали, что механические и теплофизические свойства полимеров, синтезированных двумя методами, существенно различаются.

Образцы тройных сополимеров Pre Set с содержанием этилена около 40% демонстрируют кривые "напряжение-деформация", характерные для термопластов (высокий начальный модуль, остаточная деформация и др.) (Рис 5, кривая 1). Полимеры, синтезированные методом импульсной подачи, при деформации ведут себя как типичные эластомеры (Рис 5, кривая 2). Подобное различие в механическом поведении можно объяснить разной степенью кристалличности и упорядоченностью кристаллитов, что подтверждается данными ДСК и рентгеновской дифракции.

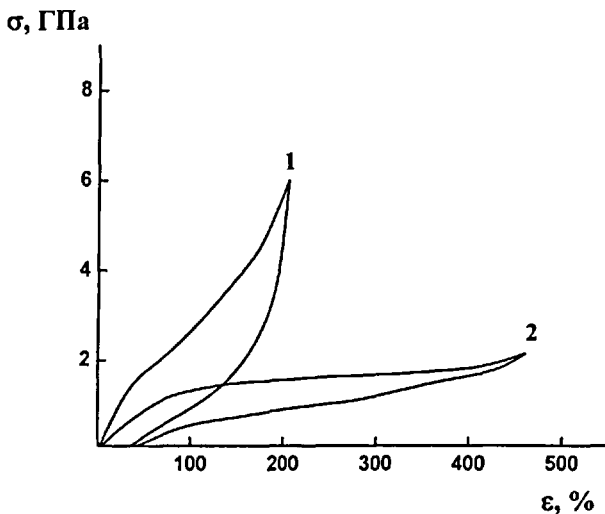


Рисунок 5. Кривые “напряжение-деформация” образцов Pre Set ПЭПК 1-47 (1) и Pulse Feed ПЭПК 2-45 (2).

На кривых ДСК образцов, синтезированных методом Pre Set, наблюдаются эндотермические пики, соответствующие плавлению β-модификации ПЭК (в области 50-70°C) и триклинной модификации ППК (**выше 100°C**). С увеличением доли этилена в сополимерах положение пика плавления ППК не меняется, а пик плавления ПЭК смещается в область высоких температур, что свидетельствует об увеличении степени кристалличности (**до 30%**) и об улучшении порядка в кристаллитах.

Анализ ДСК-кривых изотропного образца ПЭПК2-45, полученного методом Pulse Feed, показывает наличие лишь перехода стеклования. При исследовании этого же образца, растянутого на 500% (пленка находилась в изометрических условиях), наблюдается слабый эндотермический пик в районе 50°C, возникновение которого может быть связано с процессом ориентационной кристаллизации. При этом кристалличность по-прежнему остается низкой (менее 10%), что подтверждается данными рентгеновской дифракции.

На рентгенограммах ориентированных образцов Pre Set обнаружены кристаллические рефлексы, относящиеся к орторомбической β -модификации ПЭК и к триклинной модификации ППК, содержащей стереокомплекс левых и правых спиралей. С увеличением содержания этилена в сополимере доля триклинной фазы ППК уменьшается, а доля β -модификации ПЭК возрастает (рис. 6 а,б).

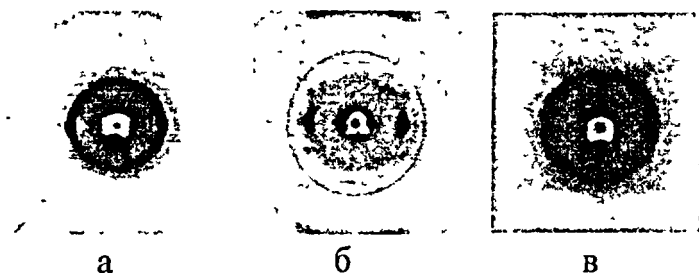


Рисунок 6. Рентгенограммы ориентированных образцов, полученных методом Pre Set: ПЭПК 1-47 (а), ПЭПК 1-75 (б), и методом Pulse Feed ПЭПК 2-45 (в).

Картина меняется при переходе к образцам, полученным методом импульсной подачи. На рентгенограммах сополимеров вплоть до 60% содержания этилена отсутствуют рефлексы, соответствующие кристаллической β -форме ПЭК. Когда содержание этилена невелико (менее 30%), основную долю кристаллической фазы составляет триклинная модификация ППК, при увеличении доли этилена начинает развиваться кристаллическая структура, близкая по своим параметрам к орторомбической модификации ППК, характерной для полимеров, содержащих один из энантиомеров (рис. 6 в). При содержании этилена 40-45% доля орторомбической модификации достигает максимума и составляет основную часть кристаллической фазы. Отсутствие орторомбической фазы в изотропных образцах свидетельствует о

том, что она формируется в результате ориентационной кристаллизации. В процессе деформации под действием механического поля короткие блоки пропилен - окись углерода обретают способность кристаллизоваться, при этом звенья этиленкетона могут быть легко адаптированы в спираль **3₁**.

Формирование стереокомплекса в тройных сополимерах этилен(пропилен)-СО определяется химическим строением цепи. Образцы Pre Set с близким содержанием этилена и пропилена характеризуются микроблочным строением цепи, причем блоки полипропилен-СО содержат протяженные последовательности левых и правых спиралей. Несмотря на большое содержание дефектов, эти последовательности образуют стереокомплекс и формируют кристаллиты триклинной модификации. Полученные образцы обладают свойствами, характерными для частично кристаллических термопластов. В образцах Pulse Feed фрагменты левых и правых спиралей становятся слишком короткими, чтобы образовать стереокомплекс, способный кристаллизоваться, в результате чего пленки характеризуются низкой кристалличностью. При деформации в них формируются мелкие дефектные кристаллиты орторомбической модификации, которые играют роль сетки зацеплений, придавая материалу хорошие эластомерные свойства.

Таким образом, химическое строение и регулярность полимерной цепи определяет способность поликетонов образовывать стереокомплекс, а также строение его кристаллической структуры. Формирование стереокомплекса позволяет получать материалы со специфической морфологией и широким спектром макроскопических свойств. Как будет показано на примере синдиотактического полистирола, формирование молекулярных агрегатов может происходить не только в полимерах, содержащих полярные группы, но и неполярных полимерах вследствие взаимодействия между ароматическими заместителями и алифатической основной цепью.

Четвертая глава посвящена исследованию процессов формирования молекулярных агрегатов (триплетов) в неполярных полимерах и их влияния на структуру и свойства материала на примере синдиотактического полистирола (сПС). Как будет показано ниже, образование триплетов зависит от условий кристаллизации, а их количество и упорядоченность определяет конечную кристаллическую структуру.

Анализ изменения плотности кристаллической и аморфной фаз позволил предположить, что в образцах, закаленных из расплава, присутствует особая, частично упорядоченная «фаза», плотность которой, $\rho_{\text{ф}} \approx 1.02 \text{ г/см}^3$, заметно ниже плотности

аморфной фазы $\rho_{ам}=1.049 \text{ г/см}^3$. Можно предположить, что эта «фаза» состоит из триплетов -молекулярных агрегатов, состоящих из трех цепей (рис.1), трехмерный порядок между которыми отсутствует. Данное состояние является неравновесным и служит промежуточной стадией при переходе аморфной фазы в кристаллическую α' -модификацию, плотность которой $\rho_{\alpha}=1.033 \text{ г/см}^3$ ниже плотности аморфной фазы. Формирование частично упорядоченных областей в образцах сПС является быстрым процессом и происходит при закалке.

При изотермической кристаллизации закаленных образцов выше температуры стеклования происходит реорганизация частично упорядоченной «фазы» в кристаллическую α' -модификацию. Используя данные рентгеноструктурного анализа, было установлено, что строение формирующихся кристаллических областей α' -формы определяется температурой кристаллизации $T_{кр}$. С повышением $T_{кр}$ происходит увеличение степени кристалличности и поперечного размера кристаллитов (табл.2), при этом уменьшение параметров ячейки свидетельствует об улучшении порядка за счет более плотной упаковки триплетов.

Кинетика кристаллизации и тип формирующейся структуры образцов, закристаллизованных из расплава, во многом зависит от температуры перегрева расплава. При • перегреве расплава до 280°C не происходит полного разрушения триплетов, в результате при кристаллизации они являются «заготовками» для формирования предельно упорядоченной α'' -модификации.

На основании данных рентгеноструктурного анализа и ДСК было показано, что степень кристалличности образцов, содержащих α'' -форму возрастает в первые 15 минут, после чего остается постоянной, при этом параметры решетки и средний размер кристаллитов не зависят от времени кристаллизации (табл.2). На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что для формирования предельно упорядоченной α'' -модификации при 260°C необходимо присутствие в образцах не разрушенных при 280°C кристаллических «заготовок» в виде триплетов. Поскольку рост кристалличности и размеров кристаллитов происходит в первые 10-15 минут, концентрация таких заготовок должна быть, по-видимому, достаточно высока, что приводит к образованию большого числа кристаллических зародышей на начальном этапе кристаллизации.

Таблица 2. Характеристики кристаллических модификаций сПС

температура кристаллизации, °C/ время, мин	w_c *	l , нм **	$\rho_{кр}$, г/см ³
α'-модификация			
180/30	0.23	9	1.025
220/30	0.29	12	1.030
260/30	0.35	22	1.034
α''-модификация			
260/5	0.20	35	1.024
260/15	0.34	36	1.028
260/180	0.36	36	1.032
β-модификация			
250/15	0.07	27	1.055
250/60	0.34	60	1.061
250/180	0.42	85	1.070

*Степени кристалличности определяли рентгеноструктурным методом.

**Поперечный размер кристаллитов α -формы определяли из рефлекса (110), кристаллитов β -формы – (400). Точность составляла $\pm 10 \text{ \AA}$

Таким образом, формирование предельно упорядоченной α'' -модификации обусловлено тем, что в образцах вплоть до 300°C сохраняются кристаллические «заготовки» в виде неразрушенных триплетов. Было предположено, что для их полного разрушения необходимо повысить температуру расплава до 320°C. Отсутствие в расплаве триплетов приводит к тому, что при последующей кристаллизации при 250°C формируется термодинамически более выгодная β -фаза.

Рентгенографические данные образцов, полученных после перегрева расплава до 320°C, показали существенные отличия от образцов α -формы, как в структуре, так и в кинетике кристаллизации. В отличие от пленок сПС, закристаллизованных из расплава после перегрева до 280°C (α'' -форма), степень кристалличности образцов, содержащих β -форму, с увеличением времени кристаллизации монотонно возрастает, достигая значения 0.42 при $t_{кр}=60$ мин, оставаясь в дальнейшем постоянной (табл. 2). Поперечный размер кристаллитов также возрастает с увеличением времени кристаллизации до значения $l_{100}=850\pm 30 \text{ \AA}$, которое значительно превышает размеры кристаллитов, полученные для α'' -формы ($l_{110}=360\pm 20 \text{ \AA}$). Образование больших

кристаллитов β -формы очевидно связано с тем, что при температурах кристаллизации, близких к температуре плавления (250-260°C), в данных образцах отсутствует частично упорядоченная «фаза», состоящая из триплетов. В результате при кристаллизации образуется β -форма, скорость зародышеобразования и роста кристаллитов которой значительно ниже, чем при формировании α -модификации. Количественные оценки скорости кристаллизации, проведенные с помощью уравнения Аврами, подтверждают данное предположение: для α -формы $K_A=5.79 \cdot 10^{-1}$, $n=1.6$, для β -формы - $K_A=9.21 \cdot 10^{-6}$ и $n=2.2$.

Различия в кинетике кристаллизации образцов, содержащих α - и β -формы, проявляются также в характере образующихся надмолекулярных структур. Методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновской дифракции в малых углах было обнаружено, что пленки полученные разными методами, характеризуются различной морфологией. В образцах, содержащих β -форму, наблюдали сферолиты диаметром ~60 мкм (рис. 7 а), при большем увеличении в сферолитах можно различить регулярные слои ламелей с большим периодом $L=25$ нм. Поперечный размер ламелей составляет 80 нм, что хорошо совпадает с данными рентгеновского рассеяния в больших углах (табл. 2). В свою очередь надмолекулярная структура образцов, содержащих α -форму, характеризуется отсутствием большого периода и хаотичным "снопообразным" расположением ламелей за счет большого числа зародышей кристаллизации и быстрого роста кристаллитов (рис. 7 б).

Дополнительная информация о структуре была получена из анализа кривых малоуглового рассеяния. Для расчета плотности аморфной и кристаллической фаз использовали метод абсолютных измерений интенсивности. Результаты показали, что, несмотря на небольшой контраст электронной плотности кристаллической и аморфной фаз, все образцы характеризуются высокой интенсивностью рассеяния, что может быть связано с присутствием в материале нанопор. Так как фрактальная размерность нанопор равна единице, то они представляют из себя тонкие протяженные каналы, сосредоточенные, вероятно, на границах раздела кристаллической и аморфной фаз.

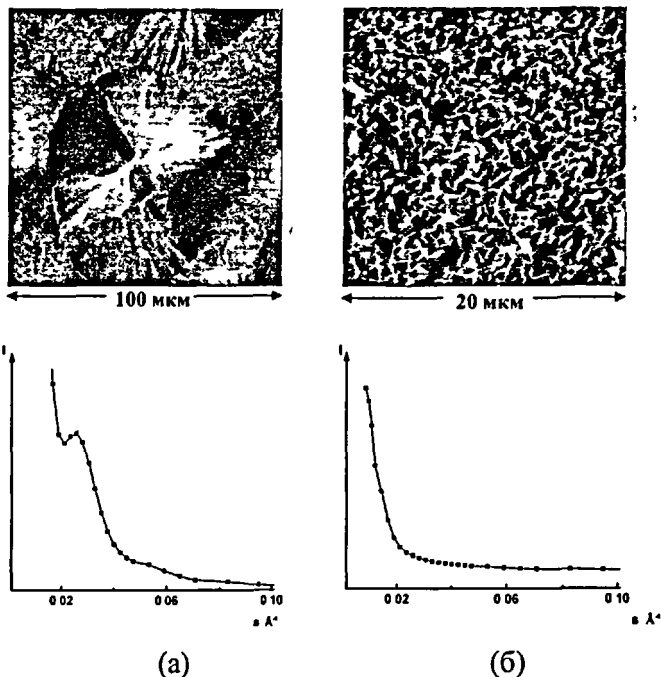


Рисунок 7. Изображения АСМ и профили малоуглового рассеяния образцов, содержащих β -форму (а) и α'' -форму (б)

В конце главы сделано заключение о том, что образование промежуточного структурной единицы - молекулярного агрегата (триплета), приводит к изменению как кинетики роста кристаллитов, так и конечной морфологии образцов. Формирующиеся на начальном этапе кристаллизации, они определяют весь дальнейший процесс структурообразования.

Выводы

- 1 Впервые было показано, что в чередующихся сополимерах пропилена и окиси углерода, содержащих смесь L- и D-энантиомеров, возможно формирование молекулярных агрегатов - стереокомплексов. Стереоккомплекс кристаллизуется в триклинную решетку ($a=b=9.49\text{\AA}$, $c=9.04\text{\AA}$, $\alpha=\beta=109.87^\circ$, $\gamma=108.04^\circ$). В изотактических образцах одного из энантиомеров стереоккомплекс не образуется,

и кристаллическая структура относится к орторомбическому типу ($a=10.68\text{\AA}$, $b=6.18\text{\AA}$, $c=9.04\text{\AA}$).

2. Установлено, что взаимодействие между левыми и правыми спиралями в стереокомплексе приводит к повышению температуры плавления на 68°C , однако плотность триклинной фазы ниже, чем орторомбической. При уменьшении регулярности цепи происходит монотонное снижение температуры плавления триклинной фазы за счет включения дефектов в кристаллическую решетку.
3. Формирование стереокомплекса также определяет структуру и свойства тройных сополимеров этилен/пропилен-СО. Установлено, что образцы с близким содержанием этилена и пропилена, полученные методом предварительной загрузки, характеризуются микроблочной структурой цепи. При этом формируются протяженные последовательности левых и правых спиралей полипропиленкетона, которые, несмотря на включение большого числа этиленовых звеньев, образуют стереокомплекс, способный кристаллизоваться. Высокая кристалличность образцов определяет их ярко выраженное термопластичное поведение.
4. Использование нового метода синтеза с импульсной подачей этилена приводит к снижению микроблочности цепи. Короткие последовательности полипропилен-СО не образуют стереокомплекс, что приводит к уменьшению кристалличности и улучшению эластомерных свойств. При больших деформациях в сополимерах с близким содержанием этилена и пропилена наблюдается образование кристаллитов орторомбической модификации пропилен-СО, играющих роль узлов физической сетки зацепления.
5. Обнаружено, что кинетика кристаллизации и конечная морфология синдиотактического полистирола определяется термической предысторией образцов. Присутствие в них молекулярных агрегатов - триплетов, состоящих из трех параллельных цепей, приводит к формированию α -модификации, которая характеризуется высокой скоростью кристаллизации за счет формирования частично упорядоченных областей.
6. Установлено, что разрушение триплетов путем перегрева расплава до 320°C приводит к тому, что при кристаллизации формируется термодинамически более стабильная β -модификация. Медленная кристаллизация β -формы позволяет

получать более совершенные кристаллиты с большим поперечным размером (до **850Å**), которые организуются в регулярные сферолитные структуры с большим периодом 24 нм.

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Анохин Д.В., Неверов В.М., Чвалун С.Н., Бессонова Н.П., Годовский Ю.К., Ригер Б., Хольманн Ф. Кристаллическая структура чередующихся сополимеров пропилена и окиси углерода различной стерео- и региорегулярности // Высокомолек. Соед. 2004, Т.46, №1, С.69-79.
2. Анохин Д.В., Неверов В.М., Чвалун С.Н., Конюхова Е.В., Ригер Б., Хольманн Ф. Влияние химического строения на структуру и свойства чередующихся тройных сополимеров этилена, пропилена и окиси углерода// Высокомолек. Соед. 2004, Т.46, №8, С.833.
3. Неверов В.М., Анохин Д.В., Чвалун С.Н., Конюхова Е.В., Годовский Ю.К., Abu-Surrah A., Rieger B., Структура и механизм деформации новых эластомеров на основе алифатических поликетонов, Второй Всероссийский Каргинский симпозиум (с международным участием) "Химия и физика полимеров в начале XXI века", Черноголовка, 29-31 мая 2000г., Тезисы докладов, Ч.2, С.3-44.
4. Анохин Д.В., Неверов В.М., Чвалун С.Н., Rieger B., Hollmann F., Изучение структуры и свойств новых термопластичных эластомеров на основе α -олефинов и окиси углерода, III Национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов, Москва, 21-25 мая 2001 г., Тезисы докладов, С.38.
5. Anokhin D.V., Neverov V.M., Chvalun S.N., Rieger B., Hollmann F. "Structure and properties of the new thermoplastic elastomers, based on aliphatic polyketones.", European Polymer Federation Congress, Eindhoven, July 15-20, 2001, PL 10-20.
6. Anokhin D.V., Neverov V.M., Chvalun S.N., Rieger B., Hollmann F. "Crystal Structure and Properties of Thermoelastoplastics, Based on Alpha-olefins and Carbon Monoxide Co- and Terpolymers" 20th conference "Scattering methods for the investigation of polymers", Prague, July 9-12, 2001. P. 18.
7. Anokhin D.V., Neverov V.M., Chvalun S.N., Rieger B., Hollmann F. « Effect of Stereo- and Regioregularity on Structure and Properties of Copolymers of Alpha-olefins and Carbon Monoxide» 4th International Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems", St-Peterburg, June 3-7, 2002, Book of abstracts, P. 186.
8. Anokhin D.V., Neverov V.M., Chvalun S.N., Bessonova N.P., Godovsky Y.K., Rieger B., Hollmann F. "Crystal structure and mechanical properties of copolymers of alpha-olefins and carbon monoxide", 39th International Symposium on Macromolecules "IUPAC World Polymer Congress 2002", Beijing, July 7-12, 2002, Book of Abstracts, P.418.
9. Анохин Д.В., Неверов В.М., Годовский Ю.К., Чвалун С.Н., Структура и свойства термопластичных эластомеров на основе сополимеров альфа-олефинов и окиси углерода, X-ая Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем", Яльчик, 1-5 июля 2003 г., сборник тезисов, С. 19.
10. Anokhin D.V., Neverov V.M., Chvalun S.N., Godovsky Yu.K. "Role of molecular aggregation in processes of polymer structure formation", XVII International Symposium on Common and Applied Chemistry, September 22-26, 2003, Kazan, Book of Abstracts.
11. Анохин Д.В., Чвалун С.Н., Назаренко СИ., Ерина Н.В., Влияние условий кристаллизации на кристаллическую структуру и надмолекулярную организацию

синдиотактического полистирола, IV Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ), Москва, 17-22 ноября 2003 г., тезисы докладов, С.79.

12. Анохин Д.В., Неверов В.М., Чвалун С.Н., Годовский Ю.К., Формирование молекулярных агрегатов в полимерных системах, II Всероссийский Каргинский симпозиум, Москва, 27 января-1 февраля 2004 г, тезисы докладов, Т.1, С.202.
13. Anokhin D.V., Chvalun S.N., Rieger B., Nazarenko S., Effect of molecular aggregation on polymer structure formation, 40th World Polymer Congress MACRO 2004, Paris, 4-9 July, 2004, Book of Abstracts, P.2110.

16985