

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

Долгошей Володимир Борисович

УДК 532.74: 536.6: 539.3: 678.7-13

**ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ ОЛЕФІНІВ ТА
ЇХ КОПОЛІМЕРІВ З ОКСИДОМ ВУГЛЕЦЮ**

01.04.19 - фізика полімерів

АВТОРЕФЕРАТ

Дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2002

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі теплофізики полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України.

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, професор Привалко Валерій Павлович,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
завідувач відділу теплофізики полімерів

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук Забашта Юрій Феодосійович,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
професор кафедри молекулярної фізики

доктор фізико-математичних наук, професор, чл. – кор. АПН України Шут Микола Іванович,
Київський національний педагогічний університет імені М. Драгоманова, завідувач кафедри загальної фізики

Провідна організація:

Одеський державний політехнічний університет,
кафедра фізики, кафедра вищої математики

Захист відбудеться “ ____ ” _____ 2003 р. о ____ годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України / 02160 м. Київ, Харківське шосе, 48; тел. (044) 559-13-94, факс (044) 552-40-64 /.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (м. Київ, Харківське шосе, 48).

Автореферат розіслано “ ____ ” _____ 2003 р.

Вчений секретар Спеціалізованої
вченої ради
доктор хімічних наук

Ю.М.Нізельський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Постійним завданням в індустрії полімерних матеріалів є відшукання таких шляхів виробництва, які б дозволили зменшити витрати капітальних вкладів та отримати кінцеві продукти з щонайменшим забрудненням навколишнього середовища. Щоб задовольнити обидві згадані вимоги, дослідження фокусується саме на дешевих, легко доступних мономерях,

таких як етилен, пропілен, стирол та ін. З цієї причини знаходять своє широке застосування такі термопластичні матеріали як поліолефіни.

Одним з альтернативних шляхів регулювання ступеню кристалічності в таких матеріалах, який впливає на їх властивості, являється або включення мономеру іншої хімічної будови – зокрема монооксиду вуглецю – підчас кополімеризації олефінів й отримання таким чином альтернативних етилен-пропілен-СО терполімерів, або створення мікронеоднорідності в ланцюгу поліолефіну, зокрема поліпропілену, завдяки утворенню стереорегулярно – атактичних блоків.

Характерною особливістю таких полімерів є наявність розрихленої сітки власних термопластичних наноструктур, утворених шляхом бокової агрегації здатних до кристалізації етилен-СО послідовностей терполімерів або ж боковою агрегацією частин стереорегулярних послідовностей еластомерного поліпропілену. Отримані таким чином матеріали належать до нового класу полімерів – термоеластопластів, випуск яких останнім часом прискорюється завдяки їх синтезу на металоценових каталізаторах нового покоління.

Зв'язок роботи з науковими планами та темами. Дисертаційна робота виконувалася в рамках дослідження ІХВС НАН України згідно теми “Синтез та дослідження фізичних властивостей нових напівжорстколанцюгових полімерів класу полігетероариленив, здатних до утворення мезофаз” (1998-2000), номер державної реєстрації 01.98.U001265. та підтримана проектами INTAS–97–1936 та INTAS-OPEN-97-418, а також Відділом Міжнародної Кооперації, НАН України, Міністерством Науки Ізраїлю та грантом GA AS CR A4050007. Частина досліджень була виконана в рамках ЮНЕСКО програми з полімерної науки 2001/2002 (Чеська Республіка, м.Прага).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було доведення існування нанокристалічної структури – так званої залишкової сітки самоасоційованих впорядкованих нанодоменів – та визначення впливу молекулярної будови на здатність до її утворення й фізичні властивості термоеластопластів на основі мікронеоднорідного поліпропілену та регулярних альтернативних етилен-пропілен-СО кополімерів.

Об'єкт дослідження – регулярні альтернативні етилен-пропілен-СО (Ет-Пр-СО) терполімери з різним процентним вмістом етилен/СО (Ет/СО) та еластомерний та ізотактичні гомополімери пропілену.

Предметом дослідження було вивчення процесів наноструктурування в термоеластопластах на основі етилен-пропілен-СО терполімерів та мікронеоднорідного гомополімеру пропілену.

Методи дослідження – термоеластометрія, диференціальна скануюча калориметрія, рентгеноструктурний аналіз, діелектрична релаксаційна спектроскопія, метод термостимульованого струму деполаризації та метод дослідження реологічних властивостей полімерних систем.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше було виконане систематичне дослідження кополімерів олефінів та оксиду вуглецю методом термоеластометрії, поєднуючи два альтернативні режими якого можна отримати як термодинамічні властивості терполімерів, так і їх теплофізичні параметри. Вперше на основі аналізу ДРС даних показано, що дані терполімери належать до класу так званих гранично “крихких” склоподібних матеріалів; причому їх високу “крихкість” пояснити стеричними обмеженнями рухливості ланцюгових диполів залишками сітки нанокристалів. Встановлено, що механізмом утворення нанокристалів короткими Ет/СО послідовностями являється їх бокова агрегація. Для зразка еластомерного поліпропілену ДСК методом та на основі реологічних вимірювань було підтверджене припущення про бокову агрегацію стереорегулярних послідовностей при нанокристалізації, а також повільну її кінетику.

Практичне значення отриманих результатів полягає в можливості прогнозування структуроутворення, властивостей в розтопі, що можна використати в розробці технологічних параметрів формування виробів.

Особистий внесок автора. Планування експериментальних досліджень, отримання та обговорення наукових результатів й оформлення їх у вигляді публікацій та доповідей.

Апробація роботи. Результати дисертаційної роботи були представлені на VI Всеукраїнській конференції “Фундаментальна та професійна підготовка вчителів фізики” (Миколаїв 2001); VII Всеукраїнській конференції “Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики” (Київ 2002), 21st DISCUSSION CONFERENCE OF P.M.M 9th INTERNATIONAL CONFERENCE ERPOS “ELECTRICAL AND RELATED PROPERTIES OF POLYMERS AND OTHER ORGANIC SOLIDS (Prague 2002); 4th International Conference on POLYMER-SOLVENT COMPLEXES AND INTERCALATES (Prague 2002).

Публікації за темою дисертації. Матеріали дисертаційної роботи викладені в 5 статтях та в тезах 6-х доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків та списку літератури. У першому розділі наведено загальні відомості щодо виробництва термоеластомерів, створених на новому поколінні металоценів. У другому розділі наведено огляд літератури щодо теоретичних моделей, згідно яких були описані досліджувані матеріали. У третьому та четвертому розділах описані відповідно експериментальні методики, що були застосовані для досягнення поставленої мети, та експериментальна частина роботи. Дисертаційна робота викладена на 134 сторінках друкованого тексту та містить 20 таблиць й 64 рисунки.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Постійним завданням в індустрії полімерних матеріалів є відшукання таких шляхів виробництва, які б дозволили зменшити витрати капітальних вкладів та отримати кінцеві продукти з щонайменшим забрудненням навколишнього середовища. Щоб задовольнити обидві згадані вимоги, дослідження фокусується саме на дешевих, легко доступних мономерах, таких як етилен, пропілен, стирол та ін. З цієї причини знаходять своє широке застосування такі термопластичні матеріали як поліолефіни.

Одним з альтернативних шляхів регулювання ступеню кристалічності в таких матеріалах, який впливає на їх властивості, являється або включення мономеру іншої хімічної будови – зокрема монооксиду вуглецю – підчас кополімеризації олефінів й отримання таким чином альтернативних етилен-пропілен-СО терполімерів, або створення мікронеоднорідності в ланцюгу поліолефіну, зокрема поліпропілену, завдяки утворенню стереорегулярно – атактичних блоків.

Характерною особливістю таких полімерів є наявність розрихленої сітки нанокристалів, утворених шляхом бокової агрегації здатних до кристалізації етилен-СО послідовностей терполімерів або ж боковою агрегацією частин стереорегулярних послідовностей еластомерного поліпропілену, які, однак, являються надто короткими для утворення складчастих, ламелярних кристалів. Отримані таким чином матеріали належать до нового класу полімерів – термоеластопластів, випуск яких останнім часом прискорюється завдяки їх синтезу на металоценових каталізаторах нового покоління.

Зв'язок роботи з науковими планами та темами. Дисертаційна робота виконувалася в рамках дослідження ІХВС НАН України згідно теми “Синтез та дослідження фізичних властивостей нових напівжорстколанцюгових полімерів класу полігетероариленив, здатних до утворення мезофаз” (1998-2000), номер державної реєстрації 01.98.U001265. та підтримана проектами INTAS–97–1936 та INTAS-OPEN-97-418, а також Відділом Міжнародної Кооперації, НАН України, Міністерством Науки Ізраїлю та грантом GA AS CR A4050007. Частина досліджень була виконана в рамках ЮНЕСКО програми з полімерної науки 2001/2002 (Чеська Республіка, м.Прага).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було доведення існування мікрокристалічної морфології – так званої залишкової сітки нанокристалів – та вивчення її впливу на властивості термоеластомерів на основі мікронеоднорідного поліпропілену та регулярних альтернативних етилен-пропілен-СО кополімерів.

Об'єкт дослідження – регулярні альтернативні етилен-пропілен-СО (Ет-Пр-СО) терполімери з різним процентним вмістом в масових долях етилену до СО (Ет/СО) та еластомерний та ізотактичні гомополімери пропілену.

Предметом дослідження було вивчення процесів наноструктурування в термоеластопластах на основі етилен-пропілен-СО терполімерів та мікронеоднорідного гомополімеру пропілену.

Методи дослідження – термоеластометрія, диференціальна скануюча калориметрія, рентгеноструктурний аналіз, діелектрична релаксаційна спектроскопія, метод термостимульованого струму деполяризації та метод дослідження реологічних властивостей полімерних систем.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше було виконане систематичне дослідження кополімерів олефінів та оксиду вуглецю методом термоеластометрії, поєднуючи два альтернативні режими якого можна отримати як термодинамічні властивості терполімерів, так і їх теплофізичні параметри. Вперше на основі аналізу ДРС даних показано, що дані терполімери належать до класу так званих гранично “крихких” склоподібних матеріалів; причому їх високу “крихкість” пояснити стеричними обмеженнями рухливості ланцюгових диполів залишками сітки нанокристалів. Встановлено, що механізмом утворення нанокристалів короткими Ет/СО послідовностями являється їх бокова агрегація. Для зразка еластомерного поліпропілену ДСК методом та на основі реологічних вимірювань було підтверджене припущення про бокову агрегацію стереорегулярних послідовностей при нанокристалізації, а також повільну її кінетику.

Практичне значення отриманих результатів полягає в можливості прогнозування структуроутворення, властивостей в розтопі, що можна використати в розробці технологічних параметрів формування виробів.

Особистий внесок автора. Планування експериментальних досліджень, отримання та обговорення наукових результатів й оформлення їх у вигляді публікацій та доповідей.

Апробація роботи. Результати дисертаційної роботи були представлені на VI Всеукраїнській конференції “Фундаментальна та професійна підготовка вчителів фізики” (Миколаїв 2001); VII Всеукраїнській конференції “Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики” (Київ 2002), 21st DISCUSSION CONFERENCE OF P.M.M 9th INTERNATIONAL CONFERENCE ERPOS “ELECTRICAL AND RELATED PROPERTIES OF POLYMERS AND OTHER ORGANIC SOLIDS (Prague 2002); 4th International Conference on POLYMER-SOLVENT COMPLEXES AND INTERCALATES (Prague 2002).

Публікації за темою дисертації. Матеріали дисертаційної роботи викладені в 5 статтях та в тезах 6-х доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків та списку літератури. У першому розділі наведено загальні відомості щодо виробництва термоеластомерів, створених на новому поколінні металоценів. У другому розділі наведено огляд літератури щодо теоретичних моделей, згідно яких були описані досліджувані матеріали. У третьому та четвертому розділах описані відповідно експериментальні методики, що були застосовані для досягнення поставленої мети, та експериментальна частина роботи. Дисертаційна робота викладена на 133 сторінках друкованого тексту та містить 20 таблиць й 64 рисунки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Регулярні альтернативні терполімери етилену, пропілену та монооксиду вуглецю Термофізичні властивості та термоеластична поведінка розтопу

В режимі ізобаричного охолодження були отримані питомі значення розтопу полімеру v_i при кожній ізотермі та нахил ізобар dv_i/dT , що зменшуються при збільшенні тиску P . Поступове зменшення v_i при зростанні P , що спостерігається на досліді, може бути описане рівнянням Тейта

$$1 - v_i / v_{i0} = 0.0894 \ln(1 + P / B_T) \quad (1)$$

де v_{i0} – питомий об'єм при нормальному тиску, значення якого отримано шляхом підбору мінімального відхилення параметру B_T в рівн.(1) при кожній температурі в усьому експериментальному діапазоні тисків, причому температурна залежність B_T може бути апроксимована як

$$B_T = B_{T0} \exp[-A_T(T - 273)] \quad (2)$$

Розраховані значення v_{i0} як функцію від температури представлено на Рис.1.

Найкраще підібрані параметри B_{T0} та A_T наведені в Табл.1. Як можна легко перевірити, абсолютні значення питомого об'єму v_{i0} та нахилів ізобар при нормальному тиску на Рис.1 (тобто, коефіцієнт теплового розширення dv_{i0}/dT) так, як і коефіцієнт стискуваності при нормальному тиску, $\beta_{i0} = 0.0894/B_T$, мають тенденцію до зменшення при зростанні відношення етилен/СО в ланцюгу полімеру. Якісно це означає, що дані результати можуть бути приписані високій властивій нерухливості (внутрішньомолекулярний ефект) та/або меншій властивій долі вільного об'єму (міжмолекулярний ефект) Ет/СО частин в ланцюгах терполімеру.

Таблиця 1

Деякі фізичні властивості терполімерів

Зразок	$10^{-4} \langle M_w \rangle$	$\rho / \text{г}^* \text{см}^{-3}$	$T_g (\pm 2) / \text{К}$	$B_{T0} / \text{МПа}$	$A_T / 10^3 \text{град}$
Ет/СО = 50	19.2	1.132	285	92.5	3.38
Ет/СО = 60	39.7	1.137	282	104.2	1.93
Ет/СО = 70	34.3	1.1419	283	120.8	3.08
Ет/СО = 85	10.0	1.1515	280	119.4	3.01

Експериментальні P - V - T дані були оброблені в рамках теорій Сімхи-Сомсинського; Санчеса-Лакомба та Хартманна-Хака. Як виявилось, модель Сімхи-Сомсинського найкраще описує експериментальні дані, характеристичні параметри рівняння якої наведені в Табл. 2 .

Таблиця 2

Характеристичні параметри Сімхи-Сомсинського рівняння стану

Зразок	$P^* / \text{МПа}$	$T^* / \text{К}$	$V^* / \text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$3C/p$
Ет/СО=50	426	12242	0.8787	0.47
Ет/СО=60	488	12244	0.8726	0.53
Ет/СО=70	500	12384	0.8665	0.54
Ет/СО=85	512	12390	0.8576	0.54

Обмежена теплова рухливість досліджуваних терполімерів в розтопленому стані, що відображається параметром $3C/p$ (в порівнянні з $3C/p = 0.84$ - 0.87 для гомополімерів етилену та

пропілену) може бути пояснена наноструктуруванням розтопів завдяки боковій агрегації Ет/СО послідовностей.

Рентгеноструктурний аналіз. Як видно з представленого графіку для малокутового рентгенівського розсіяння (Рис.2b), дані терполімери представляють гомогенні системи.

Відсутність чітких кристалічних рефлексів, представлених на кривих ширококутового розсіяння для всіх зразків терполімерів (Рис.2a), являється експериментальним свідченням їх суттєво некристалічного стану (тобто, вони є “аморфними” для рентгенівських променів); максимум розсіювання поблизу $2\theta \approx 18$ град відповідає ближньому порядку, розміром близько 0.49 нм (ймовірно, міжланцюгові відстані).

Диференціальна скануюча калориметрія. Головною особливістю графіків залежності c_p від T , побудованих для всіх зразків, є значний стрибок при температурі склування T_g поблизу 230 К та наступний слабкий (порядку 10-15 Дж/г) ендотермічний ефект, що простягається в досить широкому інтервалі температур (Рис.3). Подібні ендотермічні ефекти, що спостерігалися для багатьох інших слабо кристалічних полімерів (головним чином – гум) одразу за температурою склування T_g , в загальному випадку пояснюються топленням дуже малих, дефектних кристалів (нанокристалів).

Окрім того, для деяких зразків спостерігається дві температури топлення, що свідчить про існування широкого розподілу нанокристалів по їх розмірах. Очевидно, що здатні до кристалізації послідовності Ет/СО в ланцюгу терполімера є дуже короткими для утворення складчасто ланцюгових, ламелярних кристалів, типових для напівкристалічних полімерів; однак, залишається можливість до їх бокових агрегацій в малі кристалічні утворення та формування морфології, подібної до “бахромчастих міцел”. Таким чином, досліджувані терполімери можуть бути класифіковані швидше за все як “нанокрокристалічні” (оскільки їх рівень кристалічності лежить поза чутливістю ширококутового рентгенівського обладнання).

Процеси діелектричної релаксації. Еволюція як форми, так і температури, при якій спостерігається α -релаксація, була проаналізована в рамках феноменологічної теорії Гавриляка-Негамі (HN), згідно якої

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^b]^c} - i \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_{vac}\omega^S} \quad (3)$$

де τ_{HN} – характеристичний час релаксації; $b > 0$, $c < 1$ – параметри форми функції релаксації; ε_{vac} – діелектрична проникність вакууму, σ_{dc} – вклад провідності постійного струму; $0 < S < 1$ – характеристична константа, що залежить від механізму провідності постійного струму ($S = 1$ та $S < 1$ відповідно для омичної та неомичної провідності).

Найкраще підібрані значення характеристичних параметрів HN-рівняння в інтервалі температур поблизу α -релаксації наведені в Табл. 3 для всіх досліджуваних зразків (за винятком Ет/СО = 50, для якого переважний внесок величини провідності зробив даний аналіз неможливим); якість підібраних даних можна оцінити з Рис. 4.

Таблиця 3

Параметри HN-рівняння для α -релаксації

а) зразок Ет/СО = 60

T / K	b(m)	c	n	ε_0	$\Delta\varepsilon$	τ_{HN}/s	$\sigma_{\varepsilon''}$	$\sigma_{\varepsilon'}$	$S_{\varepsilon''}$	$S_{\varepsilon'}$	τ_{max}/s
288	0.522	0.526	0.275	10.47	4.872	3.96 E-2	3.05 E-11	1.53 E-11	0.715	0.822	1.18 E-2
293	0.421	0.664	0.280	12.25	6.641	4.04 E-3	1.20 E-10	4.62 E-11	0.811	0.886	1.46 E-3
298	0.584	0.320	0.187	11.947	7.111	1.01 E-3	4.09 E-10	1.65 E-10	0.811	0.870	1.40 E-4
303	0.689	0.185	0.127	11.83	8.567	2.27 E-4	1.01 E-09	4.75 E-10	0.795	0.893	1.94 E-5
308	0.687	0.148	0.102	11.83	(5.82)	5.00 E-5	2.52 E-09	1.06 E-09	0.811	0.878	2.88 E-6

b) зразок Ет/СО = 70

T / K	$b(m)$	c	n	ε_0	$\Delta\varepsilon$	τ_{HN} / s	$\sigma_{\varepsilon''}$	$\sigma_{\varepsilon'}$	$S_{\varepsilon''}$	$S_{\varepsilon'}$	τ_{max} / s
293	1.000	0.150	0.150	7.048	2.570	1.64 E-2	5.69 E-11	5.24 E-11	0.502	0.493	2.47 E-3
298	0.764	0.252	0.193	8.696	4.127	2.83 E-3	1.84 E-10	1.11 E-10	0.650	0.646	4.66 E-4
303	0.834	0.184	0.153	8.869	4.940	4.73 E-4	4.70 E-10	2.10 E-10	0.681	0.633	6.13 E-5
308	0.791	0.165	0.131	9.020	5.756	1.35 E-4	1.21 E-09	5.73 E-10	0.739	0.747	1.37 E-5

c) зразок Ет/СО = 85

T / K	$b(m)$	c	n	ε_0	$\Delta\varepsilon$	τ_{HN} / s	$\sigma_{\varepsilon''}$	$\sigma_{\varepsilon'}$	$S_{\varepsilon''}$	$S_{\varepsilon'}$	τ_{max} / s
293	1.000	0.144	0.144	8.404	4.183	5.76 E-3	4.28 E-10	1.80 E-10	0.727	0.714	8.31 E-4
298	0.647	0.312	0.202	9.631	4.934	8.20 E-4	1.78 E-09	6.30 E-10	0.800	0.818	1.34 E-4
303	0.572	0.324	0.185	10.17	5.825	1.60 E-4	5.59 E-09	1.16 E-09	0.823	0.765	2.19 E-5
308	0.583	0.226	0.132	10.51	7.496	5.67 E-5	1.53 E-08	3.28 E-09	0.838	0.809	4.35 E-6

Загальною особливою рисою для всіх зразків є позитивна температурна залежність ε_0 , $\Delta\varepsilon$ та σ_{dc} та від'ємна температурна залежність τ_{HN} , тоді як для цих параметрів не було визначено ніякої систематичної залежності від складу терполімерів. Зростання ε_0 та $\Delta\varepsilon$ з температурою є дещо неочікуваним, оскільки для некристалічних полімерів, як завжди, обидва ці параметри повинні зменшуватися за рахунок слабшої кооперативності молекулярних рухів при "перегріванні" вище температури T_g . Зростання $\Delta\varepsilon$ з температурою, що спостерігається для досліджуваних зразків, можна пояснити температурною залежністю їх нанокристалічності. Насправді, стримування кооперативних рухів диполів в ланцюгу сітки нанокристалів будуть максимальними при нижчих температурах (тобто, коли буде досягнутий кінцевий рівень нанокристалічності); отже, зростання ε_0 та $\Delta\varepsilon$ відображає ефект поступового послаблення таких обмежень, зумовлений частковим розтопленням нанокристалітів. Значення τ_{max} , отримані з рівняння $\tau_{max} = \tau_{HN} \sin^{1/b} [bc\pi / (2 + 2c)] \sin^{-1/b} [b\pi / (2 + 2c)]$, були підібрані (Рис. 5) згідно рівняння Фогеля-Таммана-Фулклера (VTF):

$$\tau_{max} = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (4)$$

де τ – час релаксації; η_0 , τ_0 , B та T_0 – підібрані константи. Підібрані параметри останнього рівняння можуть бути використані для кількісного опису неаррениусової поведінки α -релаксації через серію показників "крихкості". В порівнянні з подібними даними для інших полімерів значення показників "крихкості" $M = BT^*/(T^* - T_0)^2$ та $F_{1/2} = (2T^*/T_{1/2}) - 1$ (де T^* та $T_{1/2}$ визначаються як величини, при яких $\tau_{max}(T^*) = 10^2$ сек. та $\tau_{max}(T_{1/2}) = 10^{-6}$ сек., відповідно) з однієї сторони та показника "міцності" $D = B/T_0$ – з іншої для всіх досліджуваних зразків (Табл. 4) повинні розглядатися відповідно як незвичайно високі та низькі.

Сильна асиметрія діелектричної β -релаксації, що характеризується гранично низькими значеннями обох підібраних параметрів HN -функції: b та c , вважається додатковим експериментальним свідченням взаємодії просторової сітки нано-кристалів з рухливістю (в даному випадку некооперативною) сегментів ланцюга.

VTF параметри та індекси крихкості для α -релаксації

Зразок	B / K	T_0 / K	D	T^* / K	$F_{1/2}$	M
Ет/СО = 60	1225	245.4	5.00	278.7	0.79	308
Ет/СО = 70	1587	232.8	6.80	275.9	0.73	236
Ет/СО = 85	1441	235.9	6.11	275.0	0.75	259

В'язкопружній стан. Як виявляється, дзвоноподібний графік залежності приведенного значення $|\eta^*|_0$ від ω_1 (відкриті символи на Рис. 7), симетричний поблизу $\omega_1 \approx 50$, є подібним до теоретично отриманого графіку, що описує залежність властивостей P статистичних кополімерів (наприклад, температури склування T_g) від молярних долей різних діад, f_{ij} ,

$$P = P_{11}f_{11} + P_{12}f_{12} + P_{21}f_{21} + P_{22}f_{22}, \quad (5)$$

(де P_{ij} є “частковий” внесок відповідних діад). Вмісти різних діад були оцінені в рамках класичної теорії статистичної кополімеризації, для застосування якої було припущено, що ланцюги терполімерів складаються з двох випадково розподілених “віртуальних комономерів”: 1 (Ет/СО) та 2 (Пр/СО) й регулярного (Ет/СО)/(Пр/СО) терполімеру як “альтернативного віртуального кополімеру” 12. Розподіл таких діад представлений на Рис. 6.

З представленою графіку на Рис.8 для зразка Ет/СО=30.6 видно існування гістерезису, що полягає в дещо різній поведінці в'язкості при нагріванні та наступному охолодженні зразків. Більш того, особливістю експериментальних даних є існування низькочастотного максимуму $|\eta^*|_{\max}$ в цілому температурному інтервалі при першому циклі нагрівання до 220 °С, що вказує на присутність залишкового міжмолекулярного порядку в нанодоменах, утворених послідовностями Ет/СО ланцюгів терполімеру при першому циклі нагрівання.

Кінетика ізотермічної кристалізації. Експериментальні дані були оброблені у відповідності з класичним рівнянням Колмогорова-Аврамі:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_n t^n), \quad (6)$$

де $\alpha(t) = \Delta H_m(t) / \Delta H_m^*$ є ступенем перетворення (тобто доля речовини, що закристалізувалася до моменту часу t); K_n (параметр швидкості: константа, що містить параметри процесів зародкоутворення та росту кристалів) та n (параметр форми, характеризує тип зародка та геометрію росту) є підібраними змінними, якість яких можна оцінити з представлених графіків для зразка Ет/СО = 30.7 (Рис. 9).

Формально, значення параметру форми n поблизу та/чи нижче одиниці (що наводить на думку про невизначену форму та низькі значення розмірів зародків нанокристалів), узгоджуються з уявленням про бокову агрегацію Ет/СО блоків розміром ζ^* (який було визначено з рівняння, що описує експериментальні залежності ентальпії топлення ΔH_m^* зразків зі значним часом витримки від вмісту Ет/СО (ω_1): $X = \Delta H_m^* / \Delta H_m^0 = 0.5(1-p)p^{\zeta^*-1}$, де $p = \omega_1$; ΔH_m^0 - ентальпія топлення Ет/СО кополімерів з суворим чередуванням компонент) як основний передбачуваний механізм нанокристалізації. Найкраще значення критичного розміру нанокристалу для терполімерів, $\zeta^* = 3.8$, являється досить малим за таке ж (типове, порядку від 8 до 18) для більш загальних кополімерів етилену. Цей результат може бути розглянутий як ознака найкоротшого

повздожнього розміру нанокристалів, утворених шляхом бокової агрегації Ет/СО блоків в терполімерах в порівнянні з критичним розміром зародків складчастої кристалізації, що очікується для інших кополімерів.

Отримані значення півчасу нанокристалізації $\tau_{0,5} = (\ln 2 / K_n)^{1/n}$, що перевищує в декілька разів такі ж значення для кристалізації з розтопу полімерів згідно механізму складування ланцюгів, також підтверджує попередній висновок про надзвичайно повільний ріст нанокристалів в терполімерах, особливо поблизу T_g .

Еластомерний гомополімер поліпропілену. Рентгеноструктурний аналіз.

Кутове положення кристалічних рефлексів на діаграмах ширококутового розсіяння рентгенівських променів зразками PP-0 (Рис.10а, суцільна крива), PP-RB та PP-EB (не показано) є майже ідентичними до значень для типового ізотактичного PP; для всіх цих зразків ступінь кристалічності, визначений рентгенографічним методом, змінюється в межах 0.70-0.73. Навпаки, наявність дуже слабких рис кристалічних рефлексів широко-кутового розсіяння для еластомерного зразка поліпропілену PP-EL (Рис. 10а, штрихова крива) є експериментальним доведенням його некристалічного стану (ступінь кристалічності $X_x < 0,05$); максимум розсіяння, що знаходиться поблизу $2\Theta \approx 18$ град., відповідає близькому порядку розміром біля 0.49 нм (ймовірно, міжланцюгові відстані).

Добре видний малокутовий рефлекс поблизу $q = 0.25 \text{ nm}^{-1}$ для зразка PP-0 (Рис. 10b, суцільна крива) є типовим для неорієнтованих напівкристалічних полімерів з пакетами кристалітів (складчастих ламелів), відокремлених некристалічним матеріалом в проміжному просторі. Для зразка PP-EL не було виявлено ніякого піку на діаграмі малокутового розсіяння в тому ж самому діапазоні розсіюючих векторів (Рис. 10b, штрихова крива); однак, помірно висока інтенсивність розсіяння припускає існування слабкої структурної неоднорідності (можливо, це пояснюється тим, що просторова сітка впорядкованих нанообластей стягує неперервну матрицю з дещо більш вільною розрихленою упаковкою).

В'язкопружність розтопу еластомерного зразку. Найбільш характерними особливостями в'язкопружних властивостей PP-EL під час покрокового нагрівання (знак "+") від його початкового (тобто, нанокристалічного) стану при 120°C являються:

- дуже високі експериментальні значення модулів пружності та втрат, що призводить до значного розходження графіків залежності $G'(\omega)$ від $G''(\omega)$ при вищій частоті (Рис. 11а)
- дуже високі експериментальні значення комплексної в'язкості без будь-якої появи Ньютонової течії (Рис. 12а);
- відсутність спадів на спектрах часів релаксації при температурах нижчих за $T^* \approx 170^\circ\text{C}$, в той час як в інтервалі вищих температур ($T > T^*$) $h(\tau)$ починає спадати в області, яка характеризується незвичайно високим значенням часу релаксації $\tau_l \approx 50$ сек. (Рис. 13а).

Навпаки, в процесі покрокового охолодження (знак "-") від безструктурного розтопленого стану при $200^\circ\text{C} > T^*$ спостерігається "нормальна" поведінка, яка характеризується:

- значно меншими абсолютними значеннями як модуля пружності, так і модуля втрат, що призводить до дещо більшого розходження графіків залежності $G'(\omega)$ від $G''(\omega)$ при більш низькій частоті (Рис. 11b);
- набагато менші (близько порядку величини) значення комплексної в'язкості та поступове наближення до Ньютонового режиму течії розтопу при більш низькій частоті та/або вищій температурі (Рис.12b);
- початок швидкого спаду $h(\tau)$ при всіх температурах в усьому інтервалі температур від 200 до 120°C (Рис.13b).

Таким чином, вищезгадані дані доводять існування постійної просторової сітки впорядкованих нанообластей при першому нагріванні початкового PP-EL в широкому інтервалі температур від 120°C до T^* ; "нормальні" в'язкопружні властивості під час наступного процесу охолодження нашоухують на думку про дуже повільну кінетику нанокристалізації, що протікає в

переохолодженню розтопі.

Отже, механізм нанокристалізації еластомерного поліпропілену подібний до розглянутого вище механізму кристалізації регулярних етилен-пропілен-СО терполімерів, в яких здатні до кристалізації Ет/СО блоки слід замінити на стереорегулярні, а Пр/СО блоки – на атактичні послідовності пропілену.

ВИСНОВКИ

1. Термодинамічні властивості терполімерів в розтопленому рівноважному стані (такі як питомий об'єм, коефіцієнт теплового розширення та стискуваності) мали тенденцію до зменшення при збільшенні співвідношення Ет/СО, однак ніякої систематичної залежності від хімічного складу не було виявлено для теплофізичних параметрів (питома теплоємність, коефіцієнт тепло- та температуропровідності) терполімерів в розтопленому стані. Серед трьох різних теоретичних моделей полімеру в розтопленому стані, модель дірок Сімхи–Сомсинського найкраще узгоджується з експериментальними P - V - T даними в усьому діапазоні температур та тисків. Всі характерні параметри цієї моделі показали систематичну тенденцію до зростання зі зростанням співвідношення Ет/СО.

2. При кімнатній температурі альтернативні терполімери етилену, пропілену та монооксиду вуглецю є аморфними для рентгенівських променів; однак, існування слабких ендотермічних ефектів в досить широкому температурному інтервалі вище температури склування наводить на думку, що вони повинні бути класифіковані як “нанокристалічні”.

3. Кількісний аналіз діелектричної α -релаксації добре узгоджується з класифікацією терполімерів як гранично “крихких” склоподібних матеріалів; однак їх висока “крихкість” повинна бути пов'язана з стеричними обмеженнями рухливості ланцюгових диполів залишками сітки нанокристалів. Сильна асиметрія діелектричної β -релаксації вважається додатковим експериментальним свідченням взаємодії просторової сітки нанокристалів з рухливістю (в даному випадку некооперативною) сегментів ланцюга.

4. Дзвоноподібний графік приведених значень комплексної в'язкості як функції від молярного вмісту Ет/СО (w_1) кількісно відтворюється класичною теорією кополімеризації, яку можна застосувати, якщо розглядати кополімери з суворим чередуванням Ет/СО та Пр/СО як “віртуальні гомополімери” 11 та 22, та терполімер з суворим чередуванням (Ет/СО)/(Пр/СО) як “альтернативний віртуальний кополімер” 12. Систематичні ефекти гістерезису під час початкового нагрівання до 220 °С та подальшого охолодження до 120 °С для зразків Ет/СО=30.6 та Ет/СО=31.9 розглядаються як експериментальне доведення існування впорядкованих нанодоменів в початковому наноструктурному стані, що слугують підсилюючими зв'язками для неперервної невпорядкованої матриці.

5. Досить низькі рівні нанокристалічності в вихідних зразках зі значним часом витримки можуть бути експериментально пояснені короткими повздовжніми розмірами Ет/СО нанокристалів в порівнянні з критичним розміром зародків складчастої кристалізації, очікуваної для інших кополімерів. Півчас нанокристалізації перевищує на багато порядків величини значення, типове для випадку кристалізації полімерів з розтопу згідно механізму складування ланцюгів; найкраще підібрані значення параметру форми n рівняння Колмогорова-Аврамі поблизу та/чи менше одиниці підтверджують уявлення про бокову агрегацію Ет/СО блоків як основний передбачуваний механізм нанокристалізації.

6. Аномальні в'язкоупружні властивості при першому режимі нагрівання еластомерного РР в інтервалі температур нижчих від температури, рівної близько 170 °С, в поєднанні з даними широко- та малокутового рентгенівського розсіяння, а також ДСК цього ж зразка, являються доведенням існування просторової сітки нанокристалів, утвореної боковою агрегацією частин стереорегулярних послідовностей, які, однак, являються надто короткими для утворення складчастих, ламелярних кристалів, які є типовими для напівкристалічних гомополімерів. “Нормальна” в'язкоупружна поведінка під час наступного процесу охолодження від безструктурного розтопленого стану припускає дуже повільну кінетику наноструктурування.

Основні положення дисертації викладені у таких публікаціях:

1. Privalko, V.P. ; Korskanov, V.V. ; Privalko, E.G. ; *Dolgoshey, V.B.* ; Huhn, W. ; Rieger, B. Thermodynamic properties and thermoelastic behavior of the alternating terpolymers of ethene, propene and carbon monoxide in the melt state // J. Macromol. Sci. Phys. – 2001. - Vol. B40, №1. – P. 83 - 91.
2. Privalko, V.P. ; Pissis, P. ; Polizos, G. ; Korskanov, V.V. ; Privalko, E.G. ; *Dolgoshey, V.B.* ; Kramarenko, V.Yu. ; Huhn, W. ; Hollmann, F. ; Rieger, B. Dielectric relaxation of the alternating terpolymers of ethene, propene and carbon monoxide // J. Macromol. Sci. Phys. – 2002. – Vol. B41, №1. – P. 99-116.
3. *В.Б. Долгошей*, В.В Корсканов, Г.В Тітов, Е.Г. Привалко, А.В. Шморгун, Б. Рігер Теплофізичні властивості терполімерів етилену, пропілену та монооксиду вуглецю у розтопленому стані // Композиційні полімерні матеріали. – 2001. – Т.23, №2. – С.103-108.
4. В.В. Корсканов, *В.Б. Долгошей*, Е.Г. Привалко, В.Ю. Крамаренко, П. Піссіс, Ж. Полісос, А.В. Шморгун, Б. Рігер, Ф. Холмен Дослідження процесів діелектричної релаксації терполімерів етилену, пропілену та монооксиду вуглецю // Композиційні полімерні матеріали. – 2002. – Т.24, №1. – С.43-47.
5. V.P. Privalko, *V.B. Dolgoshey*, E.G. Privalko and V.F. Shumsky, A. Lisovskii, M. Rodensky and M. S. Eisen Melt Viscoelasticity of Polypropylenes Prepared Under Different Polymerization Regimes // J. Macromol. Sci. Phys. – 2002. – Vol.B41, №3. – P. 539-557.
6. В.В. Корсканов, *В.Б. Долгошей*, Е.Г. Привалко, В.Ю. Крамаренко, П. Піссіс, Ж.Полісос, Б.Рігер Вивчення діелектричних властивостей кополімерів етилену, пропілену та монооксиду вуглецю // Матеріали VI Всеукраїнської конференції “Фундаментальна та професійна підготовка вчителів з фізики”. – Миколаїв, Україна, 20-21 вересня 2001. – С.247 – 252.
7. *В.Б. Долгошей*, В.П. Привалко, В.П. Шумський, А.В. Шморгун, А. Лісовський, М. Роденський та М.С. Ейзен Взаємозв'язок структурних властивостей і мікроструктури поліпропілену // Матеріали VII Всеукраїнської конференції “Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики”. – Київ, Україна, 30-31 травня 2002. – С.118.
8. В.В. Корсканов, *В.Б. Долгошей*, Е.Г. Привалко, В.Ю. Крамаренко, П. Піссіс, Ж. Полісос, Б. Рігер, Ф. Холмен Особливості процесів діелектричної релаксації терполімерів етилену, пропілену та монооксиду вуглецю // Матеріали VII Всеукраїнської конференції “Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики”. – Київ, Україна, 30-31 травня 2002. – С.120.
9. V.P. Privalko, P. Pissis, G. Polizos, V.V. Korskanov, E.G. Privalko, V. Yu. Kramarenko, *V.B. Dolgoshey*, W. Huhn, F. Hollmann and B. Rieger Influence of microcrystallinity on dielectric relaxation of the alternating terpolymers of ethene, propene and carbon monoxide // 21st DISCUSSION CONFERENCE OF P.M.M 9th INTERNATIONAL CONFERENCE ERPOS “ELECTRICAL AND RELATED PROPERTIES OF POLYMERS AND OTHER ORGANIC SOLIDS, 14 – 18 July 2002. – Prague. – P. 29.
10. V.P. Privalko, *V.B. Dolgoshey*, E.G. Privalko, V.F. Shumsky, F. Hollmann and B. Rieger Viscoelastic behavior of the alternating terpolymers of ethene, propene and carbon monoxide // 4th International Conference on POLYMER-SOLVENT COMPLEXES AND INTERCALATES, 22 – 25 July 2002. – Prague. –P. 32.
11. V.P. Privalko, *V.B. Dolgoshey*, E.G. Privalko and V.F. Shumsky Melt viscoelasticity of polypropylenes prepared under different polymerization regimes // 4th International Conference on POLYMER-SOLVENT COMPLEXES AND INTERCALATES, 22 – 25 July 2002. – Prague. –P. 33.

АННОТАЦІЯ

Долгошей В.Б. Теплофізичні властивості наноструктурованих полімерів олефінів та їх кополімерів з оксидом вуглецю. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.19 – фізика полімерів. – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2002р.

Дисертацію присвячено доведенню існування так званої залишкової сітки нанокристалів та вивчення її впливу на властивості термоеластоластів на основі мікронеоднорідного поліпропілену та регулярних альтернативних етилен-пропілен-СО кополімерів. Вперше було виконане систематичне дослідження кополімерів олефінів та оксиду вуглецю методом термоеластометрії, поєднуючи два альтернативні режими якого можна отримати як термодинамічні властивості терполімерів, так і їх теплофізичні параметри. Вперше на основі аналізу ДРС даних показано, що дані терполімери належать до класу так званих гранично “крихких” склоподібних матеріалів; причому їх високу “крихкість” пояснити стеричними обмеженнями рухливості ланцюгових диполів залишками сітки нанокристалів. Встановлено, що механізмом утворення нанокристалів короткими Ет/СО послідовностями являється їх бокова агрегація. Для випадку еластомерного поліпропілену ДСК методом та на основі реологічних вимірювань було підтверджене припущення про бокову агрегацію стереорегулярних послідовностей при нанокристалізації, а також повільну її кінетику.

Ключові слова: термоеластоласти, нанокристалічність, віртуальні діади, етилен-пропілен-СО терполімери, мікроструктурнеоднорідний гомополімер пропілену.

Долгошей В.Б. Теплофизические свойства наноструктурированных полимеров олефинов и их кополимеров с окисью углерода. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.19 – физика полимеров. – Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2002 г.

Одним из альтернативных путей регулирования степени кристалличности в полеолефинах, который влияет на их свойства, является или включение мономера другого химического строения – в частности монооксида углерода – во время кополимеризации олефинов и получение таким образом альтернативных этилен-пропилен-СО терполимеров, или образование микронеоднородности в цепи полиолефина, в частности полипропилена, в следствии образования стереорегулярно – атактических блоков.

Характерной особенностью таких полимеров является присутствие разрыхленной сетки нанокристаллов, образованной путем боковой агрегации этилен-СО последовательностей терполимеров или же боковой агрегацией частей стереорегулярных последовательностей эластомерного полипропилена, которые, являются очень короткими для образования складчатых, ламелярных кристаллов. Полученные таким образом материалы принадлежат к новому классу полимеров – термоэластоластов, выпуск которых последним временем ускоряется в следствии применения синтеза на металлоценновых катализаторах нового поколения.

Целью работы было доказательство существования микрокристаллической морфологии – так званой остаточной секти нанокристаллов – и изучение ее влияния на свойства термоэластоластов на базе микронеоднородного полипропилена и регулярных альтернативных этилен-пропилен-СО кополимеров.

Для достижения поставленной цели были использованы следующие методики – термоэластометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, диэлектрическая релаксационная спектроскопия, метод термостимулированного тока

деполяризации и метод исследования реологических свойств полимерных систем. Впервые было проведено систематическое исследование кополимеров олефинов и окиси углерода методом термоэластометрии, объединяя два альтернативные режимы которого можно получить как термодинамические свойства терполимеров, так и их термофизические параметры. Впервые на основании анализа ДРС данных показано, что данные терполимеры принадлежат к классу так называемых предельно “хрупких” стеклообразных материалов; причем их высокую “хрупкость” можно объяснить стерическими ограничениями подвижности цепных диполей остатками сетки нанокристаллов. Установлено, что механизмом образования нанокристаллов короткими Et/CO последовательностями является их боковая агрегация. В случае эластомерного полипропилена ДСК методом и на основании реологических измерений было подтверждено предположение о боковой агрегации стереорегулярных последовательностей при нанокристаллизации, которые являются довольно короткими для образования складчатых, ламеллярных кристаллов, что является типичным для полукристаллических гомополимеров. “Нормальное” вязкоупругое поведение во время последующего процесса охлаждения от бесструктурного расплавленного состояния предполагает очень медленную кинетику роста нанокристаллов.

Ключевые слова: термоэластопласты, нанокристалличность, виртуальные диады, этилен-пропилен-СО терполимеры, микроструктурнонеоднородный гомополимер пропилена.

Dolgoshey V.B. Thermophysical properties of the nanostructured polymers of olefins and their copolymers with carbon monoxide. Manuscript.

Thesis submitted for a scientific grade of the candidate of sciences, field 01.04.19 : physics of polymers – Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2002.

The thesis is devoted to the search for the experimental evidence for so called the residual network of nanocrystals and to the study of the influence of such network on the properties of thermoplastic elastomers based on the microheterogeneous polypropylene and on the regular alternating terpolymers of ethene, propene and carbon monoxide. First, the systematic investigation of the thermodynamic properties and thermophysical parameters in the melt state of the regular alternating terpolymers of ethene, propene and carbon monoxide was carried out using the method of thermoelastometry. Using the DRS data it was shown that such terpolymers can be ranked as extremely “fragile” glass formers; however, their high fragility should be associated with steric constraints to the motion of chain dipoles by the residual network of nanocrystals. The lateral aggregation of Et/CO blocks is the basic anticipated mechanism of nanocrystallization. The suggestion of lateral aggregation of stereoregular sequences and very slow kinetics of nanocrystallinity development for the elastomeric polypropylene were confirmed by viscoelastic measurements combined with WAXS, SAXS and DSC data.

Key words: thermoplastic elastomers, nanocrystallinity, virtual diads, terpolymers of ethene, propene and carbon monoxide, microheterogeneous homopolymer of propene.