

УДК 541.64:547.313(2+3):546.262-31

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА, ПРОПИЛЕНА И ОКИСИ УГЛЕРОДА<sup>1</sup>

© 2004 г. Д. В. Анохин\*, В. М. Неверов\*, С. Н. Чвалун\*,  
Е. В. Конюхова\*, F. Hollmann\*\*, B. Rieger\*\*

\*Федеральное государственное унитарное предприятие

"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова"

105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

\*\* Universitat Ulm, Abt. Anorganische Chemie II

Materialien und Katalyse

D-89069, Ulm, Germany

Поступила в редакцию 13.11.2003 г.

Принята в печать 10.03.2004 г.

Исследовано влияние условий синтеза термоэластопластов на основе тройных сополимеров этилена, пропилена и окиси углерода на их структуру, механические и теплофизические свойства. Образцы, синтезированные при заранее заданной концентрации мономеров в автоклаве, имеют микроблочную структуру и содержат кристаллиты нарушенной  $\beta$ -формы полиэтиленкетона и триклинической модификации полипропиленкетона. Использование нового метода синтеза, основанного на импульсной подаче этилена, значительно снижает блочность полимерной цепи. Для тройных сополимеров с содержанием этилена около 40%, синтезированных таким методом, характерна низкая кристалличность (менее 10%) и отсутствие кристаллической фазы полиэтиленкетона. При растяжении данных образцов в них развивается упорядоченная структура, близкая по своим параметрам к орторомбической решетке сополимера полипропиленкетона. Формирующиеся кристаллические домены играют роль физической сетки зацеплений и обеспечивают материалу хорошие эластомерные свойства.

### ВВЕДЕНИЕ

Современные катализитические системы на основе комплексов металлов платиновой группы позволяют проводить чередующуюся сополимеризацию олефинов и окиси углерода. Образующиеся при этом алифатические поликетоны представляют интерес как с научной, так и с практической точек зрения, поскольку наличие карбонильной группы в основной цепи полимера способствует межцепному взаимодействию, что значительно улучшает механические и теплофизические свойства материала. Кроме того, карбонильная группа, являясь потенциальным реакционным центром, может быть легко модифицирована,

что дает возможность получать новые классы функциональных полимеров.

Переработку полиэтиленкетона (ПЭК) существенно осложняет высокая температура плавления (269°C), при которой возможны процессы деструкции и образования в полимере фурановых циклов [1]. Для улучшения перерабатываемости материала при сополимеризации этилена и окиси углерода в основную цепь вводят небольшое количество пропилена. К настоящему моменту в промышленных масштабах наложен синтез сополимеров этилена и окиси углерода высокой ММ с небольшим содержанием пропиленовых звеньев. Получаемые из них волокна Carilon® ("Shell Co") и Ketonex® (BP) по ряду свойств (термостабильность, адгезия и другие) превосходят обычные полиолефины [2].

Присутствие в макромолекуле звеньев иной химической природы существенно влияет на

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32722) и фонда INTAS (проекты 97-0418 и 2000-0525).

E-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru (Чвалун Сергей Николаевич).

строение кристаллических областей, что в свою очередь сказывается на макроскопических свойствах материала. Так, для чередующегося сополимера этилена и окиси углерода термодинамически устойчивой является кристаллическая  $\alpha$ -модификация ( $\rho_{kp} = 1.383 \text{ г/см}^3$ ). Однако при введении в цепь ПЭК нескольких процентов пропиленовых звеньев начинает развиваться  $\beta$ -модификация [3]. Подобное поведение связано с тем, что плотность  $\beta$ -формы значительно ниже ( $\rho_{kp} = 1.297 \text{ г/см}^3$ ), и пропиленовые звенья могут встраиваться в кристаллическую решетку. При увеличении числа боковых метильных групп доля  $\alpha$ -структуры заметно уменьшается, а при содержании дефектов более 5% исчезает совсем. Наличие случайным образом расположенных пропиленовых звеньев приводит к разрыванию кристаллической  $\beta$ -структуры, что вызывает понижение температуры и теплоты плавления [4]. При дальнейшем увеличении доли пропилена в тройном сополимере степень кристалличности и размер кристаллитов уменьшаются. Таким образом, локальная концентрация пропиленовых звеньев во многом определяет способность цепи кристаллизоваться.

Синтез макромолекул со специфическим распределением химических дефектов по цепи позволяет получать полимеры с широким спектром механических свойств. Меняя химический состав и распределение звеньев по цепи, можно синтезировать сополимеры этилена и пропилена с ярко выраженным эластомерными свойствами [5]. При этом регулярные пропиленовые фрагменты образуют кристаллические домены, окруженные аморфной матрицей статистического сополимера этилена и пропилена.

На структуру и механические свойства тройных сополимеров олефинов и окиси углерода помимо химического состава существенно влияет регулярность присоединения мономеров в процессе синтеза. В нашей предыдущей работе [6] было показано, что при мольном отношении (этилен–окись углерода) : (пропилен–окись углерода) более чем 2 : 3 в материале образуются протяженные кристаллические области ПЭК, формирующие непрерывную фазу. При деформации данные образцы ведут себя как типичные термопласти. Увеличение содержания пропилена в сополимере приводит к развитию эластомерных свойств – низкий начальный модуль, большие об-

ратимые деформации и т.д. Различия в механическом поведении образцов связано с уменьшением степени кристалличности и с изменением строения упорядоченной фазы.

На основании данных ДСК и рентгеновской дифракции было установлено, что в исследуемых сополимерах присутствуют кристаллиты двух типов: орторомбическая  $\beta$ -форма ПЭК и триклиническая модификация полипропиленкетона (ППК), содержащая стереокомплекс правых и левых спиралей [7].

Образование двух отдельных кристаллических фаз связано с гетерогенным блочным распределением этиленкетоновых и пропиленкетоновых звеньев по цепи. В процессе синтеза в сополимере образуются протяженные последовательности, обогащенные этиленом либо пропиленом, способные кристаллизоваться.

Для объяснения обнаруженных закономерностей было предположено [8], что скорость присоединения этилена к растущей макромолекуле значительно выше, чем пропилена. В результате при синтезе с заранее заданной концентрацией этилена и пропилена в реакторе (метод предварительной загрузки) большая часть этилена расходуется на начальном этапе реакции, и образуется блок, обогащенный звеньями ПЭК. В дальнейшем с повышением концентрации пропилена его содержание в цепи увеличивается, в результате образуются протяженные фрагменты пропиленкетона, способные кристаллизоваться. Полученные таким образом пленки тройных сополимеров обладают высокой степенью кристалличности (до 40%), что определяет их термопластичные свойства. Для создания материала с более равномерным распределением мономеров по цепи нами был предложен новый метод синтеза, основанный на импульсной подаче этилена в автоклав, заполненный пропиленом и окисью углерода [8].

В настоящей работе, используя комплекс методов (ДСК, ЯМР, рентгеновскую дифракцию и другие), было исследовано влияние условий синтеза и соответственно строения цепи тройных сополимеров этилен(пропилен)–окись углерода (ПЭПК) на морфологию получаемых образцов и их макроскопические свойства – механические, теплофизические и другие.

**Таблица 1.** Молекулярные характеристики и условия синтеза образцов, полученных методами предварительной загрузки и импульсной подачи

Образец ПЭПК*	$M_n \times 10^{-5}$	Время введения этилена, с	Интервал между введением этилена, с
1'-0	2.0	—	—
1'-47	4.1	—	—
1'-69	20	—	—
1-44	1.2	—	—
1-75	1.8	—	—
2-19	1.5	1	7200
2-33	1.9	3	7200
2-42	1.6	4	7200
2-45	1.6	1	14400
2-40	1.7	6	14400

\* В названии образцов первое число обозначает тип синтеза: 1 – метод предварительной загрузки (штрих обозначает образцы первой серии), 2 – метод импульсной подачи; второе число – содержание этилена в процентах по отношению к окиси углерода.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

### *Синтез образцов методом предварительной загрузки*

Образцы синтезировали методом гетерофазной полимеризации, в качестве катализатора использовали комплекс палладия  $[Pd(dppp)(NCCH_3)_2](BF_4)_2$ . Раствор катализатора (0.045 ммоля) и активатора (0.25 мл  $H_2O$ ) в  $CH_2Cl_2$  помещали в стальной автоклав объемом 300 мл (первая серия образцов) и 200 мл (вторая серия образцов), заполненный пропиленом (0.6 МПа), этиленом (0.5–1.0 МПа) и окисью углерода (5.3 МПа). Смесь перемешивали при 20°C в течение 48 ч, после чего остаточные газы откачивали и реакцию останавливали добавлением метанола. Растворитель выпаривали и полученный продукт очищали с помощью  $CH_2Cl_2$  с последующей фильтрацией через силиконовый гель для удаления остатков катализатора. Процедура синтеза подробно описана в работах [9–11]. После выпаривания получали порошок, из которого формировали бесцветные изотропные пленки тройных сополимеров. Содержание этилена в образце изменяли в широком диапазоне, ММ определяли методом ГПХ (табл. 1).

### *Синтез образцов методом импульсной подачи*

Полимеризацию проводили при комнатной температуре в автоклаве объемом 250 мл, содержащем 30 мкмоль катализатора  $[Pd(dppp)(NCCH_3)_2](BF_4)_2$ , 100 мл  $CH_2Cl_2$  и 100 г пропилена. Раствор насыщался пропиленом с помощью быстрого перемешивания. Давление окиси углерода в ходе реакции поддерживали постоянным – 6 МПа. Этилен впрыскивали под давлением 7.5 МПа с помощью магнитного клапана. Режим впрыскивания контролировали с помощью компьютеризированной системы, оснащенной программным обеспечением компании Advantech®. Используя методику, описанную выше для образцов Pre Set, получали прозрачные пленки, некоторые характеристики которых приведены в табл. 1.

### *Методы исследования*

Анализ образцов методом ЯМР  $^1H$  проводили с помощью прибора “Bruker AMX-500”. Изучали спектры раствора полимеров в  $CDCl_3$ .

Для рентгенографических исследований использовали плоскокассетную камеру ( $CuK_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр) и дифрактометр “D8Advance Bruker” с монохроматором (изогнутый кристалл германия, линия  $CuK_{\alpha_1}$ ,  $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$ ). Съемки ориентированных образцов производили в изометрических условиях, используя специальные захваты. Образцы растягивали на 500% при температуре 40°C, что заметно выше температуры стеклования. Нужно отметить, что при съемке (несколько часов) в образцах могут происходить изменения первоначальной структуры вследствие процессов кристаллизации и релаксации.

Для механических испытаний использовали образцы длиной 15–30 мм. Скорость растяжения составляла 23 мм/мин.

Теплофизические характеристики измеряли на приборе DSC-7 “Perkin-Elmer” в диапазоне –50...+250°C со скоростью нагревания 20 град/мин. Ориентированные образцы исследовали в изометрических условиях.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первичный анализ распределения мономеров по цепи в образцах, проведенный методом ЯМР,

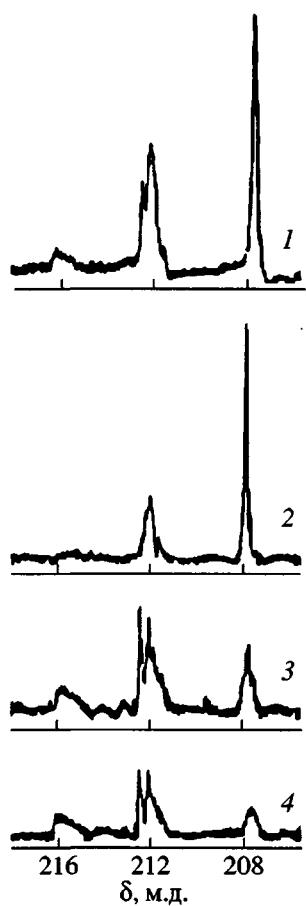


Рис. 1. Спектры ЯМР сополимеров этилен(пропилен)-окись углерода: 1 – ПЭПК 1-44, 2 – ПЭПК 2-45, 3 – ПЭПК 2-19, 4 – ПЭПК 1'-0 [12].

выявил существенные различия химической структуры.

На рис. 1 показаны спектры ЯМР тройных сополимеров, приготовленных методами предварительной загрузки и импульсной подачи [12]. Пики 216, 212 и 208 м.д. соответствуют сигналу от последовательностей  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_2\text{CO}-\text{CH}_2-$ . Доля этилена, вошедшего в этиленкетоновый блок, можно оценить из соотношения интенсивностей пиков 208 и 212 м.д., предполагая, что звено этилен–окись углерода, имеющее в качестве соседа этилен, входит в блок. При этом надо учитывать, что триаду  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{CH}_2$  образуют не только мономеры этилена, не вошедшие в блок, но и последовательность пропилен–окись углерода в присоединении “голова к хвосту”. На основании анализа спектров ЯМР исследуемых сополимеров установили, что содержание этилена в блоке в образце, синтезированном методом с заранее задан-

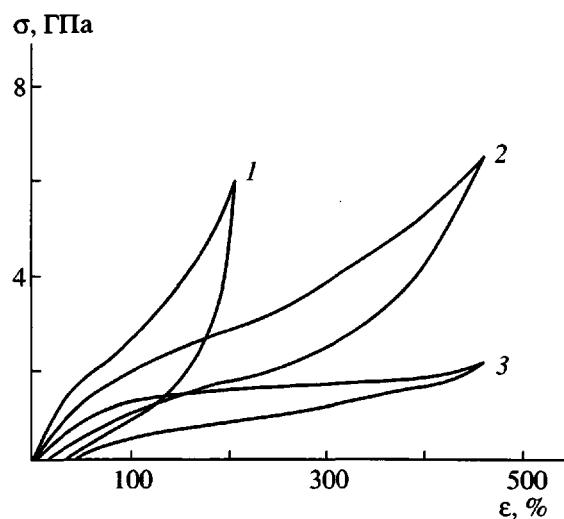


Рис. 2. Кривые напряжение–деформация образцов ПЭПК 1'-47 (1), ПЭПК 1-44 (2) и ПЭПК 2-45 (3).

ной концентрацией (ПЭПК 1-44), составляет 74%, что заметно ниже, чем в тройном сополимере ПЭПК 2-42, полученным с использованием импульсной подачи – 67%. Ниже будет показано, что это значение соответствует снижению температуры плавления за счет включения дефектов, рассчитанному на основании теории Флори.

Важно отметить, что в спектрах сополимера с высоким содержанием пропилена (ПЭПК 2-75 и ПЭПК 1'-0), несмотря на отсутствие контроля за региорегулярностью в процессе синтеза, четко выделяется пик, соответствующий присоединению мономеров “голова к хвосту”, которое, вероятно, является более выгодным.

Таким образом, согласно данным ЯМР, использование импульсной подачи этилена при синтезе тройных сополимеров существенно снижает блочность образцов. Более равномерное распределение пропиленовых звеньев по цепи затрудняет образование упорядоченной фазы, что в свою очередь приводит к изменению механических и теплофизических свойств материала.

Образцы тройных сополимеров с содержанием этилена около 40%, полученных различными методами, демонстрируют кривые “напряжение–деформация”, характерные для эластомеров (рис. 2). Тем не менее, начальный модуль упругости и гистерезисные явления при деформации полимеров, синтезированных методом импульсной подачи, значительно меньше. Подобное различие в меха-

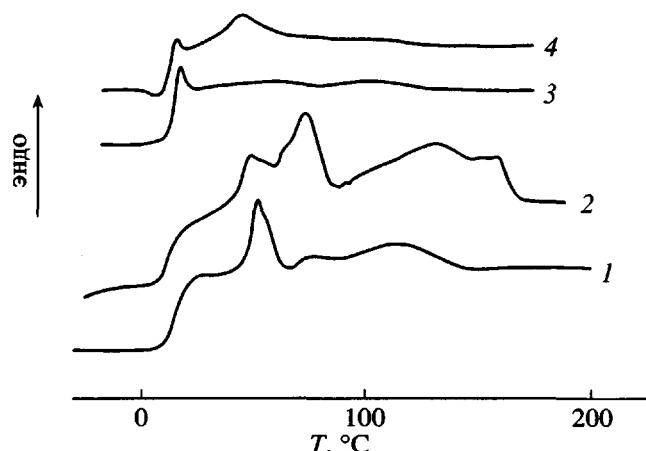


Рис. 3. Кривые ДСК образцов ПЭПК 1-44 (1), ПЭПК 1-75 (2), изотропного ПЭПК 2-45 (3) и ПЭПК 1-44, растянутого на 500% (4).

ническом поведении можно объяснить особенностями сетки зацеплений: увеличением расстояния между узлами или изменением строения самих узлов. Интересно отметить, что различаются и кривые напряжение–деформация образцов ПЭПК 1'-47 и ПЭПК 1-44, синтезированных одним методом. Причины этих различий будут обсуждаться ниже.

Механические свойства термоэластопластов определяются как характеристиками аморфной фазы (например, гибкостью полимерных цепей и температурой ее стеклования), так и строением кристаллических областей, играющих при деформации роль физических узлов сетки зацеплений. Очевидно, что поведение полимера зависит от температуры деформации. Для изучения теплофизических характеристик тройных сополимеров использовали метод ДСК.

Таблица 2. Теплофизические характеристики исследуемых образцов

Образец ПЭПК	$T_c$ , °C	$T_{пл1}$ , °C	$T_{пл2}$ , °C	$T_{пл3}$ , °C
1'-47	9	—	51	90
1'-69	8	—	54	146
1-44	4.3	46.4	68.8	106.2
1-75	3.4	—	70.2	126.5
2-45	4.8	—	—	—
2-45, растянутый на 500%	4.7	44.2	—	—

Примечание.  $T_{пл1}$ ,  $T_{пл2}$  и  $T_{пл3}$  – пик, соответствующие плавлению “орторомбической”, триклиновой форм ППК и  $\beta$ -модификации ПЭК соответственно.

На ДСК-кривых образцов ПЭПК 1-44 и ПЭПК 1-75, полученных методом предварительной загрузки, хорошо видны три эндотермических пика: два – в области 50–70°C и широкий пик выше 100°C (рис. 3, кривые 1, 2, табл. 2). С ростом доли этилена в сополимере наиболее интенсивный пик (выше 100°C) смещается в область более высоких температур. Этот пик, вероятно, соответствует плавлению кристаллической фазы, сформированной из блоков этилен–окись углерода и близкой по своим параметрам к  $\beta$ -модификации ПЭК [6]. Повышение температуры плавления свидетельствует об увеличении размера кристаллических доменов и(или) об улучшении порядка в них. Кроме того, как следует из рентгеновских данных, заметно повышается степень кристалличности и плотность кристаллической фазы ПЭК. Тем не менее, температура плавления кристаллической фазы сополимера ПЭ – окись углерода остается достаточно низкой по сравнению с температурой плавления идеального кристалла  $\beta$ -модификации ( $T_{пл}^0 = 269^\circ\text{C}$ ), что может быть связано с разрыхлением кристаллической решетки за счет включения в нее пропиленовых звеньев. Пики в области 50–70°C, вероятно, относятся к плавлению кристаллических модификаций ППК. Интересно, отметить, что положение этих пиков не меняется с увеличением доли этилена.

На основании данных о температурах плавления кристаллической фазы ПЭК в образцах, синтезированных методом предварительной загрузки, была проведена оценка содержания этилена в блоке на основании теории кристаллизации сополимеров, разработанной Флори [13], согласно которой снижение температуры плавления кристалла по сравнению с идеальным определяется числом статистически расположенных химических дефектов, встраиваемых в решетку:

$$\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^0} = \frac{R}{\Delta H_{пл}} \ln X_k, \quad (1)$$

где  $T_{пл}$  – температура плавления кристалла, содержащего дефекты,  $T_{пл}^0$  – температура плавления идеального кристалла,  $\Delta H_{пл}$  – теплота плавления идеального кристалла,  $X_k$  – относительное число дефектов,  $R$  – универсальная постоянная.

В качестве температуры и теплоты плавления идеального кристалла  $\beta$ -модификации сополимера ПЭ – окись углерода использовали значения, полученные в работе [14] из анализа зависимости  $T_{\text{пл}}$  тройных сополимеров этилен(пропилен)–окись углерода с низким содержанием пропилена от числа дефектов:  $\Delta H_{\text{пл}} = 4.2 \text{ кДж/моль}$ ,  $T_{\text{пл}}^0 = 269^\circ\text{C}$ . Видно, что рассчитанные значения содержания этилена в кристаллической фазе хорошо совпадают с результатами, полученными ранее методом ЯМР – доля этилена в кристалле выше, чем в среднем по цепи (табл. 3).

Анализ ДСК-кривых изотропного образца ПЭПК 2-45, полученного методом импульсной подачи, показывает наличие лишь четко выраженного перехода стеклования (рис. 3, кривая 3). При исследовании этого же образца, растянутого на 500% (пленка находилась в изометрических условиях), наблюдается слабый эндотермический пик в районе  $50^\circ\text{C}$ , возникновение которого может быть связано с процессом ориентационной кристаллизации (рис. 3, кривая 4). Тем не менее, кристалличность по-прежнему остается низкой, что подтверждается данными рентгеновской дифракции, приведенными ниже. Такие же особенности теплофизического поведения наблюдали и для других растянутых образцов с близким содержанием этилена.

Анализ рентгеновских данных показал, что профили рассеяния в больших углах изотропных образцов ПЭПК 1-44 и ПЭПК 2-45 с близким содержанием этилена существенно различаются. Наряду с аморфным гало на дифрактограммах образцов, синтезированных при заранее заданной концентрации мономеров, четко видны кристаллические рефлексы триклинической модификации ППК [7] и орторомбической  $\beta$ -модификации ПЭК (степень кристалличности достигает 30%) (рис. 4, кривая 1). В то же время на дифрактограммах тройных сополимеров, полученных методом импульсной подачи, обнаруживаются только следы упорядоченной фазы (кристалличность менее 10%) (рис. 4, кривая 2).

Использование метода импульсной подачи существенно влияет на способность тройных сополимеров кристаллизоваться за счет изменения их химического строения. Впрыскивание этилена в реактор в ходе полимеризации позволяет уменьшить его локальную концентрацию и таким обра-

Таблица 3. Содержание этилена в кристаллизующемся блоке в образцах, синтезированных методом заранее заданных концентраций

Образец ПЭПК	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$1-X_k, \%$
1-44	113	69
1'-47	90	63
1'-69	146	76
1-75	129	72

Примечание.  $T_{\text{пл}}$  – наблюдаемая температура плавления,  $1-X_k$  – содержание этилена в кристаллизующемся блоке.

зом снизить скорость присоединения этиленовых звеньев к растущей макромолекуле. В результате подавляется формирование длинных блоков этилен–окись углерода и пропилен–окись углерода, способных кристаллизоваться. Таким образом, в образцах, синтезированных методом импульсной подачи, образуются лишь очень мелкие дефектные кристаллиты, и вследствие этого теплофизическое и деформационное поведение определяется в основном свойствами аморфной матрицы. Дополнительная информация о строении кристаллических областей в изучаемых сополимерах может быть получена из рентгенографических исследований ориентированных образцов.

Отметим, что в противоположность исходным практически аморфным пленкам на рентгенограммах всех растянутых образцов могут быть обнаружены кристаллические рефлексы. При этом рефлексы распределены по слоевым линиям, соответствующим периоду идентичности  $9.1 \text{ \AA}$ , характерному для ППК, и  $7.57 \text{ \AA}$  – для

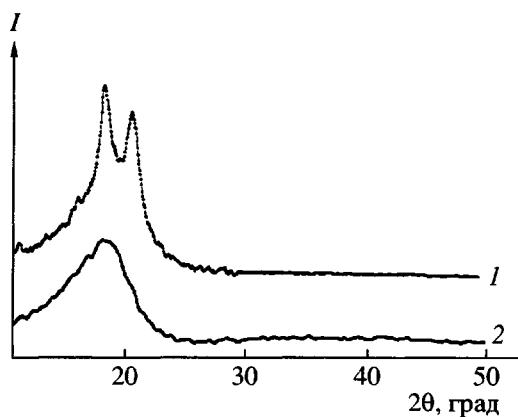
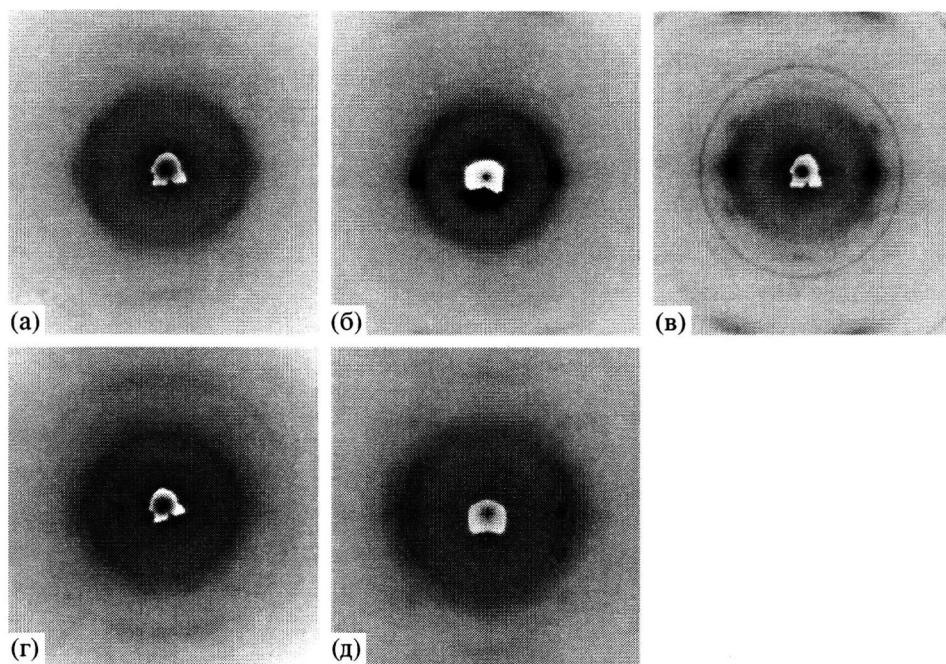


Рис. 4. Дифрактограммы изотропных образцов ПЭПК 1-44 (1) и ПЭПК 2-45 (2).



**Рис. 5.** Рентгенограммы ориентированных образцов тройных сополимеров, полученных методом предварительной загрузки, ПЭПК 1'-47 (а), ПЭПК 1-44 (б), ПЭПК 1-75 (узкое кольцо соответствует рассеянию на угол  $2\theta = 28.286^\circ$  от эталона  $\text{CaF}_2$ ) (в), а также методом импульсной подачи ПЭПК 2-20 (г), ПЭПК 2-45 (д).

ПЭК. Этот факт свидетельствует о способности коротких дефектных последовательностей этилен–окись углерода и пропилен–окись углерода формировать упорядоченную фазу. Сравнение картин рассеяния сополимеров ПЭПК 1-44 и ПЭПК 1'-47, синтезированных методом предварительной загрузки, указывает на заметную разницу между ними. На рентгенограмме образца ПЭПК 1-44 (вторая серия) наряду с рефлексами, относящимися к  $\beta$ -модификации ПЭК и триклинической модификации ППК, характерными для сополимеров первой серии [6] (рис. 5а, 5в), появляются новые рефлексы (рис. 5б). Из анализа положения и относительной интенсивности данных рефлексов можно заключить, что они относятся к новой кристаллической структуре, близкой к орторомбической модификации ППК, свойственной полимерам, содержащим только один из энантиомеров (левый или правый) [7]. Нужно отметить, что рефлексы 6.1 и 5.0 Å на первой слоевой линии не характерны для орторомбической формы ППК, и их появление, по-видимому, связано с нарушением симметрии вследствие присутствия дефектов. Различия в структуре, теплофизических свойствах и механическом поведении образцов ПЭПК 1-44 и ПЭПК 1'-47, вероятно,

связаны с уменьшением размера автоклава, используемого при синтезе сополимеров второй серии, что позволяет более равномерно смешивать этилен и пропилен в процессе реакции, приводя к некоторому снижению блочности образцов второй серии.

Картина меняется при переходе к образцам, полученным методом импульсной подачи. На рентгенограммах сополимеров вплоть до содержания этилена 60% отсутствуют рефлексы, соответствующие кристаллической  $\beta$ -форме ПЭК. Когда содержание этилена невелико (менее 30%) (рис. 5г), основную долю кристаллической фазы составляет триклинная модификация ППК, содержащая стереокомплекс регулярных левых и правых спиралей [7], при увеличении доли этилена начинает развиваться “орторомбическая” структура ППК (рис. 5д). При содержании этилена около 45% доля “орторомбической” модификации достигает максимума и составляет основную часть кристаллической фазы (табл. 4).

Необходимо отметить, что на рентгенограммах изотропных образцов “орторомбическая” фаза сополимера пропилена и окиси углерода отсутствует. Таким образом, можно предположить,

**Таблица 4.** Межплоскостные расстояния для исследуемых сополимеров ПЭПК в сравнении с данными для  $\beta$ -модификации ПЭК [4], орторомбической и триклиновой фаз ППК [7]

Слоевая линия	$d_{\text{набл}}^*$ ( $\text{\AA}$ ) для ПЭПК							$d_{\text{расчет}}$ ( $\text{\AA}$ ) для решеток		
	1'-47	1'-69	1-44	1-75	2-19	2-45	2-40	$\beta$ -модифи- кация ПЭК	орторомби- ческая ППК	триклиновая ППК
Экватор	7.85	—	7.67	—	7.88	7.84	—	—	—	7.83
	4.82	—	—	—	4.58	—	—	—	—	4.55
	—	—	6.22	—	—	6.11	5.99	—	6.18**	—
	—	—	—	—	—	4.97	4.93	—	4.98**	—
	4.21	4.29	4.25	4.30	—	—	—	4.12	—	—
	3.14	3.10	—	3.05	—	—	—	3.11	—	—
	—	2.45	—	2.44	—	—	—	2.37	—	—
	—	—	3.78	—	3.90	3.94	4.02	—	—	3.90
	—	—	—	—	4.56	4.46	4.45	—	4.49	4.51
	3.7	3.74	3.63	3.77	—	—	—	3.62	—	—
I	—	—	—	—	4.07	3.87	4.21	—	4.10	4.17
	3.74	3.78	3.70	3.76	—	—	—	3.79	—	—
	3.27	—	—	—	3.28	3.31	3.39	—	3.41	3.33
	—	—	—	—	—	2.41	2.45	—	2.49	—
	—	—	2.84	—	—	2.96	—	—	3.09**	2.71
II	—	—	2.13	—	—	—	2.17	—	—	2.29
	2.85	—	—	—	2.82	2.92	2.93	—	2.83	2.80
	2.56	—	—	—	—	2.58	2.61	—	2.59	2.45
	—	—	—	—	—	—	2.28	—	2.24	—
IV	2.16	2.2	2.16	2.17	—	—	—	2.16	—	—

\* Точность вычисления составляет 0.02  $\text{\AA}$  для интенсивных рефлексов и 0.04 – для слабых.

\*\* Рефлексы наблюдаются только в случае нарушения симметрии.

что процесс образования новой кристаллической модификации обусловливается ориентацией фрагментов полимерных цепей 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 3<sub>1</sub>. Повышение степени кристалличности образцов приводит к развитию дополнительной сетки зацеплений при больших деформациях. Отсутствие значительных остаточных деформаций при механических испытаниях образцов свидетельствует о том, что процесс формирования “орторомбической” модификации является достаточно длительным, и кристаллизация происходит в ходе рентгенографических исследований, дляящихся несколько часов.

Различия в строении и относительном содержании кристаллической фазы в образцах, полученных методами предварительной загрузки и импульсной подачи, связаны с особенностями их химического строения. В образцах, синтезированных методом заранее заданных концентраций мономеров, на начальном этапе синтеза образуются протяженные этиленкетоновые блоки, способные кристаллизоваться с образованием решетки, близкой к искаженной  $\beta$ -фазе ПЭК. Важно отметить, что кристаллизация ПЭК происходит несмотря на присутствие в блоке большого числа пропиленовых звеньев (до 30%). Звенья могут быть включены в кристаллическую решетку в качестве дефектов, что приводит к ее разрыхлению и значительному снижению температуры плавления по сравнению с двойным сополимером

этилена и окиси углерода. Кроме того, при достаточно большом содержании пропилена (более 30%) в тройном сополимере присутствует триклинная модификация ППК, что свидетельствует о формировании блоков пропилен–окись углерода, содержащих последовательности регулярных энантиомеров различной хиральности. Эти последовательности “находят” друг друга в растворе, в результате чего образуется стереокомплекс левых и правых спиралей, кристаллизующийся в триклинную модификацию. Данная кристаллическая фаза похожа по своим параметрам на структуру, характерную для сополимера пропилена и окиси углерода, синтезированного без контроля за стерео- и региорегулярностью [7].

При использовании импульсной подачи в образцах с близким содержанием этилена и пропилена последовательности этилен–окись углерода и пропилен–окись углерода становятся слишком короткими, чтобы кристаллизоваться, вследствие чего изотропные образцы являются практически аморфными. При деформации фрагменты ППК, несмотря на дефектность, образуют упорядоченную фазу, близкую по своим параметрам к орторомбической модификации сополимера пропилена и окиси углерода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было исследовано влияние химического строения и условий синтеза тройного сополимера этилена, пропилена и окиси углерода на его морфологию и макроскопические свойства. Образцы, синтезированные при заранее заданной концентрации мономеров в реакторе, имеют в основном микроблочную структуру, о чем свидетельствуют данные ЯМР, ДСК и картина рентгеновского рассеяния, содержащая как рефлексы нарушенной  $\beta$ -формы ПЭК, так и триклинной модификации ППК, построенной из стереокомплекса левых и правых спиралей. Профили рентгеновского рассеяния изотропных образцов тройных сополимеров с близким содержанием этилена и пропилена, синтезированных новым методом (импульсная подача этилена), демонстрируют очень низкую кристалличность (менее 10%). На рентгенограммах ориентированных пленок рефлексы ПЭК отсутствуют, при этом появляются кристаллические рефлексы, соответствующие дефектной орторомбической решетке ППК.

Применение нового метода синтеза с импульсной подачей этилена заметно снижает блочность получаемого материала. Короткие фрагменты ПЭК и ППК формируют мелкие мицеллярные кристаллы, при этом кристалличность значительно снижается по сравнению с образцами, полученными методом с заранее заданной концентрацией мономеров. Мелкие кристаллиты, окруженные аморфной матрицей, играют роль физической сетки зацеплений, что обеспечивает каучукоподобные свойства полимера. Таким образом, меняя условия синтеза и состав реакторной смеси можно получать термопласти на основе сополимеров этилена, пропилена и окиси углерода с заданным набором механических и теплофизических свойств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Katritzky A.R. Handbook of Heterocyclic Chemistry. Oxford: Pergamon Press, 1985.
2. Lommerts B.J. Dr. Thesis. Royal University of Groningen. Nederland, 1994.
3. Белов Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 3. С. 503.
4. Lommerts B.J., Klop E.A., Aerts J. J. // Polym. Sci., Polym. Phys. 1991. V. 31. № 5. P.1319.
5. Kresge E.N. // Thermoplastic Elastomers. New York: Acad. Publ. 1996, Ch. 2.
6. Godovsky Y.K., Konyukhova E.V., Chvalun S.N., Neverov V.M., Abu-Surrah A.S., Rieger B. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 12. P. 2636.
7. Анохин Д.В., Неверов В.М., Чвалун С.Н., Бессонова Н.П., Годовский Ю.К., Hollmann F., Meier U., Rieger B. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 69.
8. Hollmann F., Mansour A. A., Rieger B. // Polymer. 2003. V. 42. № 1. P. 93.
9. Abu-Surrah A.S., Wursche R., Rieger B., Eckert G., Pechhold W. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 13. P. 4806.
10. Abu-Surrah A.S., Eckert G., Pechhold W., Wilke W., Rieger B. // Macromol. Rapid Commun. 1996. V. 17. № 8. P. 559.
11. Rieger B., Abu-Surrah A.S., Horn H.Ch., Spahl R., Müller H.-J. Pat. 19610358.4 Germany. 1996.

12. Hollmann F., Mucke A., Hild S., Rieger B. // *Polym. Mat. Sci. Eng.* 2001. V. 84. № 1. P. 125.
13. Flory P.J. // *Trans. Faraday Soc.* 1955. V. 51. P. 848.
14. Klop E.A., Lommerts B.J., Veurink J., Aerts J., Van Puijenbroek R.R. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1995. V. 33. № 2. P. 315.

## The Effect of Chemical Structure on the Structure and Properties of Alternating Terpolymers of Ethylene, Propylene, and Carbon Monoxide

D. V. Anokhin\*, V. M. Neverov\*, S. N. Chvalun\*, E. V. Konyukhova\*,  
F. Hollmann\*\*, and B. Rieger\*\*

\*Federal State Unitary Enterprise, Karpov Institute of Physical Chemistry,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

\*\*Universitat Ulm, Abt. Anorganische Chemie II  
Materialien und Katalyse,  
D-89069, Ulm, Germany

**Abstract**—The effect of the conditions of synthesis on structure and mechanical and thermophysical properties is studied for thermoplastic elastomers based on terpolymers of ethylene, propylene, and carbon monoxide. Samples synthesized at a preset concentration of the monomers in an autoclave are characterized by a microblock structure and contain crystallites of distorted  $\beta$  form of poly(ethylene ketone) and triclinic modification of poly(propylene ketone). The use of a new method of synthesis based on the pulse feeding of ethylene significantly reduces the blockiness of the polymer chain. Terpolymers with an ethylene content of about 40% thus prepared are characterized by low crystallinity (below 10%) and the absence of the crystalline phase of poly(ethylene ketone). The tensile drawing of such samples leads to the development of an ordered structure whose parameters are close to those of the orthorhombic crystal lattice of the poly(propylene ketone) copolymer. The formed crystalline domains serve as a physical entanglement network and impart good elastomeric properties to the resultant material.