

**ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО МЕТОДА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ
В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИПРОПИЛЕНОМ И В
СОПОЛИМЕРАХ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ**

С. П. Кабин, О. Г. Усъяров

В настоящее время метод сополимеризации различных мономеров широко используется для получения многих ценных материалов. Сополимеры проявляют как свойства, характерные для соответствующих чистых полимеров, так и ряд свойств, отличающих их от этих полимеров.

Как известно, макромолекулам сополимеров свойственно чередование вдоль цепи небольших участков мономерных звеньев каждого из компонентов. Такое строение макромолекул, несомненно, оказывается на величине и характере молекулярного взаимодействия в сополимерах и ведет к появлению у них особенностей в свойствах.

Известно [1], что при распространении синусоидальных волн в полимерах наблюдаются механические потери, обусловленные релаксационными процессами. Максимальное значение этих потерь при фиксированной частоте лежит при той или иной температуре. При этом обратная величина наивероятнейшего времени релаксации (τ) примерно совпадает с частотой механических колебаний. Величина температуры, соответствующей максимальному значению потерь, обычно различна для разных полимеров и зависит от их строения. В работах [2] и [3] указывалось, что в зависимостях диэлектрических и механических потерь от температуры для смесей полимеров потери, обусловленные релаксационными процессами, наблюдаются в тех же областях температур, что и для соответствующих чистых полимеров. Одновременно в работах [4] и [5] отмечалось, что в сополимерах как в случае диэлектрических, так и механических потерь область релаксации лежит между областями релаксации для соответствующих чистых полимеров.

В настоящее время начинается практическое использование сополимеров этилена, пропилена и бутилена. Производство этих сополимеров наиболее перспективно из-за дешевизны сырья. Они являются химически стойкими из-за насыщенности внутримолекулярных связей, имеют хорошие механические свойства, в частности стойки к истиранию, незначительно набухают в растворителях [6].

При синтезировании указанных выше сополимеров затруднителен анализ получаемых продуктов. А именно, в результате совместной полимеризации различных мономеров трудно судить, получается ли смесь полимеров или сополимер. Продукты трудно анализировать, так как элементарный состав сополимеров и смесей соответствующих им концентраций один и тот же. Решить эту задачу спектроскопическими методами также затруднительно. В частности, в приведенном примере смесь полимеров и сополимер нельзя отличить по количеству CH_3 -групп. Анализ электрическими методами также сильно затруднителен из-за слабой полярности компонентов этих сополимеров.

Целью данной работы являлось выяснение качественных отличий в закономерностях механических свойств для смесей и сополимеров этилена с пропиленом и получения количественных закономерностей в зависимости от соотношения компонентов. При этом изучали зависимости механических потерь в смесях и сополимерах этилена с пропиленом различных концентраций на частоте 2 мгц продольных ультразвуковых колебаний. Исследования проводили в интервале температур от -60° до 80° . Измерения ниже 0° вели в спиртовой ванне, выше 0° — в воде. Измеряемыми величинами были: амплитудный коэффициент поглощения α и скорость ультразвуковых колебаний v . Погрешность измерений α составляла 5 %, скорости — 25 %.

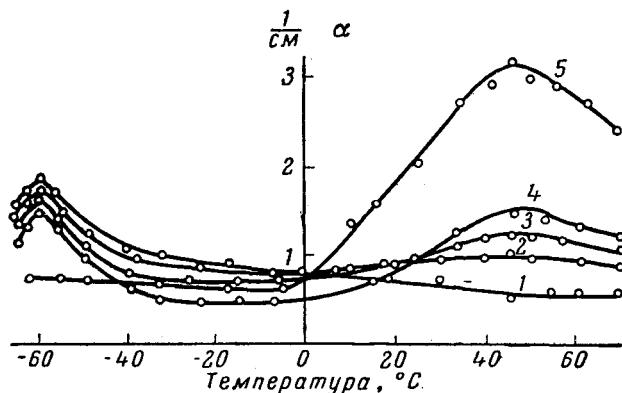


Рис. 1. Зависимость амплитудного коэффициента поглощения от температуры для смесей полиэтилена с полипропиленом, $f = 2 \cdot 10^6$ гц

1 — полиэтилен низкого давления; 2—10 %, 3—20 %, 4—40 % полипропилен; 5 — полипропилен

Образцы смесей и сополимеров имели вид пластин толщиной 0,2 см и размерами 5×5 см. Концентрация компонентов в смесях полиэтилена с полипропиленом задавалась при изготовлении смеси на вальцах. Концентрацию компонентов в сополимерах этилена с пропиленом определяли по результатам анализа состава газа, оставшегося после сополимеризации. При этом были выбраны образцы сополимеров определенных концентраций, для которых спектры поглощения ультрафиолетового света сильнее всего отличались от спектров для смесей соответствующих концентраций.

На рис. 1 представлена зависимость амплитудного коэффициента поглощения от температуры для смесей полиэтилена с полипропиленом, а также для чистого полиэтилена низкого давления и полипропилена. Из рисунка видно, что амплитудный коэффициент поглощения для смесей дважды проходит через максимум. Одновременно в данном интервале температур наблюдается уменьшение скорости при увеличении температуры от значений $v = 2800$ м/сек при $t = -60^{\circ}$ до значений $v = 2000$ м/сек при $t = 70^{\circ}$.

В работе [7] было показано, что для полиэтилена в интервале отрицательных температур наблюдаются потери, обусловленные процессами механической релаксации, аналогичные указанным на рис. 1 для смесей полиэтилена с полипропиленом. Максимальное значение этих потерь в смесях наблюдается при той же температуре, что и для полиэтилена. Это указывает на то, что данные потери обусловлены релаксационными процессами в полиэтиленовом компоненте смеси. Аналогичны потери в области положительных температур, максимальное значение которых лежит примерно при $t = 50^{\circ}$; они обусловлены релаксационными процессами в

полипропиленовом компоненте смеси. Для тех и других потерь максимальные значения α наблюдаются при одной и той же температуре для смесей различных концентраций компонентов.

На рис. 2 показана зависимость максимального значения α от весовой концентрации полипропилена, имеющая линейный характер, т. е. величина поглощения возрастает пропорционально увеличению концентрации полипропилена. Аналогичная зависимость наблюдается для механических потерь смесей в области температур около -60° .

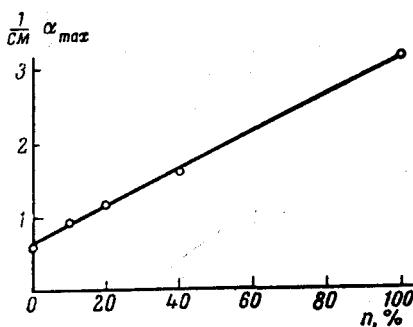


Рис. 2. Зависимость максимального значения α от концентрации полипропилена в смесях полиэтилена с полипропиленом; $t = 46^\circ$, $f = 2 \cdot 10^6$ эд

ния при температуре около $5-10^\circ$, т. е. интервал температур, где наблюдаются эти потери, отличен от тех областей температур, где проявляются потери, обусловленные процессами механической релаксации, для чистого полиэтилена и полипропилена (рис. 1). При этом для образцов сополимеров в пределах концентраций от 0 до 40 % пропилена максимальное значение амплитудного коэффициента поглощения наблюдается примерно при одних и тех же температурах.

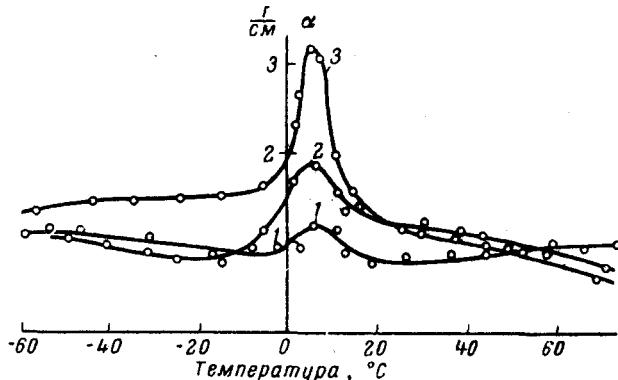


Рис. 3. Зависимость амплитудного коэффициента поглощения от температуры для сополимеров этилена с пропиленом; $f = 2 \cdot 10^6$ эд
— 10%, 2 — 20%, 3 — 40% пропилена

На рис. 4 представлена зависимость величины α_{max} от концентрации пропилена в сополимерах. Из рисунка видно, что вплоть до концентраций 40 % пропилена данная зависимость носит линейный характер.

Как известно, потери в полимерах, обусловленные процессами механической релаксации, в той или иной области температур определяются подвижностью макроцепей, зависящей от внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Поэтому наблюдение в сополимерах одной, характерной

На рис. 3 представлена зависимость амплитудного коэффициента поглощения для сополимеров этилена с пропиленом от температуры. Из рисунка видно, что в исследованном интервале температур для сополимеров наблюдается одна область релаксационных механических потерь. В интервале температур от -50° до 70° скорость в сополимерах остается неизменной в пределах погрешности измерений и имеет значение $v = 2100$ м/сек. Амплитудный коэффициент поглощения достигает максимального значения

для них, области указанных потерь говорит о существенном отличии характера молекулярного взаимодействия в сополимерах этилена с пропиленом по сравнению с соответствующими механическими смесями. В соответствии с изложенным становится очевидным, что при исследовании зависимостей механических потерь от температуры в продуктах сополимеризации этилена с пропиленом по виду этих зависимостей можно сказать, является ли продукт сополимеризации смесью или сополимером, т. е. в случае смеси полимеров мы будем иметь две области механической релак-

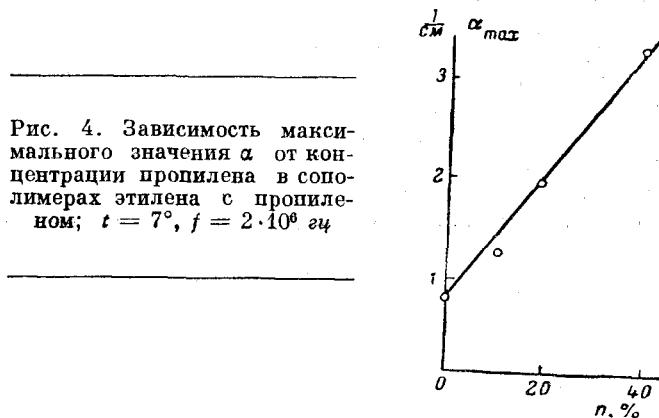


Рис. 4. Зависимость максимального значения α от концентрации пропилена в сополимерах этилена с пропиленом; $t = 7^\circ$, $f = 2 \cdot 10^6$ Гц

сации, лежащие на частоте 2 $M\Gamma$ при температуре — 60° и 50° . Для сополимеров будет наблюдаться лишь одна область потерь, обусловленных процессами механической релаксации. В зависимостях механических потерь от температуры она будет занимать промежуточное положение между аналогичными областями для смесей полимеров. На основании данных рис. 3 по величине механических потерь в максимуме для сополимеров в пределах указанных концентраций можно судить о количественном составе сополимера.

Выводы

Для механических смесей полиэтилена с полипропиленом наблюдаются две области механических потерь, обусловленных релаксационными процессами. Одна из областей релаксации обусловлена присутствием полиэтилена, другая — полипропилена. Наивероятнейшее время релаксации этих потерь не меняется с изменением концентрации компонентов.

Для сополимеров этилена с пропиленом наблюдается одна область механических потерь, максимальное значение которых лежит около 5° . Величина этих потерь в максимуме вплоть до концентраций 40% пропилена линейно зависит от концентрации последнего. Это может быть использовано при анализе продуктов сополимеризации этилена с пропиленом.

Этот метод анализа может быть использован при изучении состава других сополимеров.

Ленинградский политехнический
институт им. М.И. Калинина

Поступила в редакцию
18 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А л ф р е й, Механические свойства высокополимеров, М., 1952.
2. Е. И. Ч у й к и н, Журн. техн. физики, 25, 595, 1955.
3. С. П. К а б и н, Г. П. М и х а й л о в, Журн. техн. физики, 26, 511, 1956.
4. Е. J e n k e l, H. U. H e i w i g, Kolloid. Z., 148, 57, 1956.
5. Г. П. М и х а й л о в, Усп. химии, 24, 875, 1955.
6. Г. М а р к, Хим. наука и пром-сть, 4, 96, 1959.
7. Г. П. М и х а й л о в, С. П. К а б и н, Т. И. К р и л о в а, Журн. техн. физики, 27, 2050, 1957.

**APPLICATION OF THE ULTRASONIC METHOD IN THE QUANTITATIVE
DETERMINATION OF THE COMPONENTS OF POLYETHYLENE -
POLYPROPYLENE MIXTURES AND OF ETHYLENE - PROPYLENE COPOLYMERS**

S. P. Kabin, O. G. Usyarov

S u m m a r y

In the paper the results are presented of a study of the mechanical losses occurring at 2 mHz longitudinal ultrasonic vibrations in polyethylene-polypropylene mixtures and ethylene-propylene copolymers with various concentrations of the components. For polyethylene-polypropylene mixtures within the temperature range of -60 to 80°C two regions of mechanical relaxation losses, characteristic of each of the components, are observed at -60 and -45°C. The magnitude of the losses is proportional to the concentration of the respective component. For the copolymer, relaxation losses take place in a single region at about 7°C. The losses in this region are proportional to the propylene concentration within the limits ranging from 0 to 40%. From the nature of the temperature dependence of the mechanical losses one may judge whether the material is a mixture or polymer. From the magnitude of the losses in this region one may quantitatively estimate the composition of the copolymerization products.