

В изученных случаях $\chi(0)$ настолько мало, что вторым членом в скобках можно всегда пренебречь. При этом для определения среднего числа цепей в единице объема оказывается практически точной известная формула

$$G = \bar{v}T, \quad (11)$$

которую мы использовали при определении плотности числа цепей v .

Отметим, что в этой работе мы рассматривали лишь крупномасштабные неоднородности сетки, влияние которых на модуль сдвига оказалось пренебрежимо малым.

Возможно, что более существенным образом крупномасштабные неоднородности влияют на другие характеристики сетки. Можно предполагать, что более существенное влияние на модуль сдвига и другие механические характеристики оказывают мелкомасштабные неоднородности и другие дефекты сетки (свободные концы, петли, различие в длине цепей и т. д.).

В заключение заметим, что при определенных для изученных материалов значениях масштаба и величин неоднородностей выполняется условие применимости релеевского приближения для рассеяния, которое справедливо [8] для слабонеоднородной среды.

Институт химической физики
АН СССР
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
4 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Трелоа р, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
3. K. Dušek, W. Prins, Advances Polymer Sci., 6, 1, 1969.
4. R. S. Stein, J. Polymer Sci., B7, 657, 1969.
5. F. Bueche, J. Colloid Interface Sci., 33, 61, 1970.
6. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, Физматгиз, 1959.
7. Л. П. Хоропши, Механика полимеров, 1966, 365.
8. Ю. Н. Барabanenkova, Ю. А. Кравцов, С. М. Рытов, В. Н. Татарский, Успехи физ. наук, 102, 3, 1970.

УДК 541.64:547.313.2:543.422.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Гольденберг А. Л., Пилиповский В. И.

Методом ИК-спектроскопии определена величина произведения констант сополимеризации r_1r_2 этилена с пропиленом. При исследовании использованы полосы поглощения маятниковых колебаний групп $-\text{CH}_2-$. Для трех примененных катализических систем $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\beta\text{-TiCl}_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\alpha\text{-TiCl}_3$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\alpha\text{-TiCl}_3$ — пиридин получены значения r_1r_2 , равные $2,3 \pm 0,3$; $1,9 \pm 0,3$ и $1,5 \pm 0,2$ соответственно. Исследована зависимость величины погрешности определения r_1r_2 от состава сополимера этилена с пропиленом. Получено общее выражение зависимости между величиной произведения констант сополимеризации, составом сополимера и величинами долей мономеров в последовательностях различной длины.

Распределение мономерных звеньев вдоль цепи в бинарном сополимере определяется, как известно, величиной произведения констант сополимеризации r_1r_2 [1, 2]. Чем меньше значение r_1r_2 , тем выше степень чередования мономерных звеньев, и наоборот. Экспериментальная оценка этого параметра представляет поэтому большой интерес. Как было показано ранее, величина r_1r_2 может быть определена по данным ИК-спектров поглощения сополимера без знания состава исходной мономерной смеси [3, 4].

В данной работе рассматривается способ определения r_1r_2 для сополимера этилена с пропиленом с малым содержанием этилена. В соответствии с этим для исследования использована область частот маятниковых колебаний групп $-\text{CH}_2-$. Экспери-

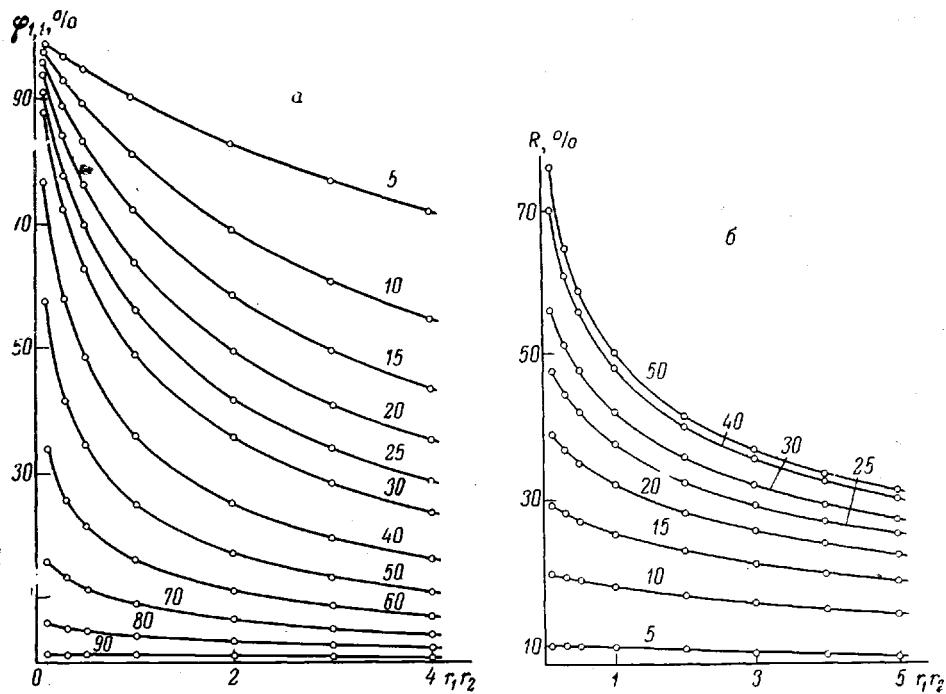


Рис. 1. Зависимости доли мономера m_1 в одиночных звеньях (а) и степени чередования мономерных звеньев (б) от r_1r_2 для разных составов сополимера. Цифры у кривых — содержание мономера m_1 в сополимере (мол. %)

ментально определяли содержание этилена в виде одиночных звеньев и в виде блоков. Состав сополимера рассчитывали по суммарному содержанию этилена, а величину r_1r_2 по формуле [3]

$$r_1r_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{\Phi_{1,1}}} - 1 \right) \left(\frac{1}{f\sqrt{\Phi_{1,1}}} - 1 \right),^*$$
(1)

где $\Phi_{1,1}$ — доля этилена в виде одиночных звеньев; $\Phi_{1,1} = \frac{[C_2H_4]_1}{[C_2H_4]_1 + [C_2H_4]_n \geq 2}$; f — состав сополимера, выраженный в виде отношения мольных концентраций этилена и пропилена; $f = \frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[C_2H_4]}{[C_3H_6]}$.

По полученным значениям $\Phi_{1,1}$ и f были также рассчитаны величины долей связей типа m_1-m_1 , m_1-m_2 , m_2-m_1 и m_2-m_2 по формулам

$$\begin{aligned} f_{11} &= f(1 - \sqrt{\Phi_{1,1}})/(f+1) \\ f_{12} &= f_{21} = f\sqrt{\Phi_{1,1}}/(f+1) \\ f_{22} &= (1 - f\sqrt{\Phi_{1,1}})/(f+1), \end{aligned} \quad (2)$$

полученным из соответствующих уравнений, приведенных в работах [1, 3]. Величина $R = f_{12} + f_{21}$ характеризует степень чередования мономерных звеньев в образце определенного состава [5]. Приведенные на рис. 1 зависимости $\Phi_{1,1}$ и R от r_1r_2 для разных составов сополимера, позволяют оценить изменение в чередовании звеньев с изменением величины r_1r_2 .

Содержание этилена в виде одиночных звеньев оценивали по интенсивности в максимуме полосы поглощения 733 cm^{-1} , относящейся к последовательностям $(CH_2)_3$.

* Для произведения r_1r_2 аналогичным путем может быть получено более общее выражение: $r_1r_2 = \frac{(f-1)^2(f^2\Phi_{1,n}/\Phi_{2,n})^{1/(n-1)}}{f[(f^2\Phi_{1,n}/\Phi_{2,n})^{1/(n-1)}-1]^2}$ справедливое для $n \geq 2$, где: $\Phi_{1,n}$ и $\Phi_{2,n}$ — доли мономеров m_1 и m_2 соответственно в последовательностях из n звеньев.

в виде блоков – по полосе 722 см^{-1} (рис. 2). Соответствующие мольные коэффициенты экстинкции были определены по спектрам индивидуальных углеводородов и имели значения (на одну группу $-\text{CH}_2-$): $\varepsilon_{733}=2,25$ ($2,6,10,15,19,23$ -гексаметилтетракозан) и $\varepsilon_{722}=2,53$ (n -парафины C_8H_{18} – $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$). Взаимное перекрывание полос поглощения 733 и 722 см^{-1} в спектре сополимера учитывали путем их графического разделения в предположении симметричности контура полос (рис. 2). При этом были определены коэффициенты, характеризующие перекрывание, что позволило для его учета использовать также систему из двух уравнений

$$D_{733}=D_3+0,1D_5; \quad D_{722}=0,2D_3+D_5, \quad (3)$$

где D_3 и D_5 – величины оптических плотностей, относящихся к $(\text{CH}_2)_3$ и $(\text{CH}_2)_{n>5}$ соответственно.

Определение коэффициентов, характеризующих перекрывание по спектрам модельных углеводородов менее точно вследствие отличия полуширины соответствующих

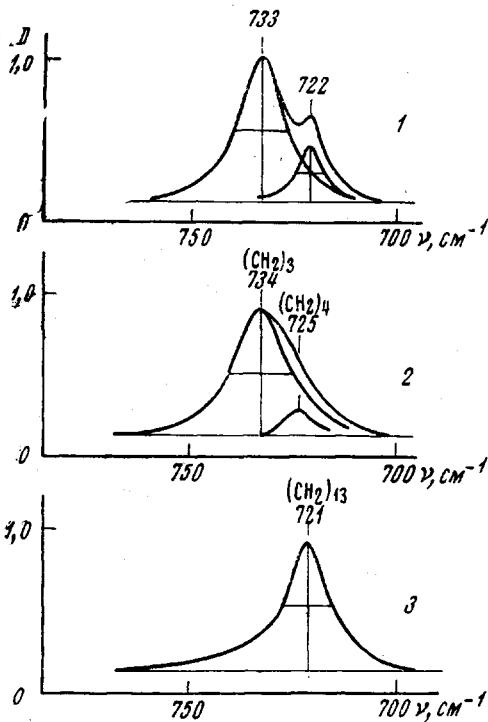


Рис. 2.

Рис. 2. ИК-спектры сополимера этилена с пропиленом (9 мол.% этилена, $d=0,41 \text{ мм}$) (1); 2, 6, 10, 15, 19, 23-гексаметилтетракозана ($d=0,065 \text{ мм}$) (2) и n -пентадекана ($d=0,028 \text{ мм}$) (3) в области маятниковых колебаний групп $-\text{CH}_2-$

Рис. 3. Зависимость величины погрешности определения r_1r_2 от состава сополимера этилена с пропиленом при $r_1r_2=1$. Погрешность определения оптической плотности – 3%, толщины образцов – 2%

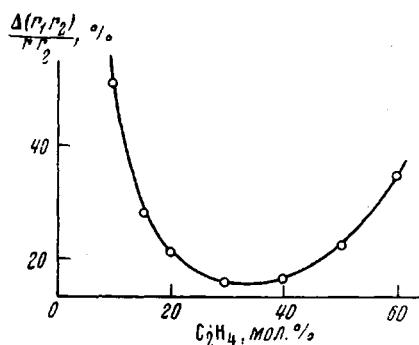


Рис. 3.

полос углеводорода и сополимера. В то время, как полуширина полосы 733 см^{-1} у них практически одинакова ($13-15 \text{ см}^{-1}$), полуширина полосы 722 см^{-1} различна (12 и 7 см^{-1}).

При расчете содержания этилена было учтено, что часть групп $-\text{CH}_2-$ относится к пропиленовым звеньям. В последовательностях $(\text{CH}_2)_3$ доля этилена равна $\frac{2}{3}$. В последовательностях $(\text{CH}_2)_{n>5}$ она равна $\frac{4}{5}, \frac{6}{7}$ и т. д. в зависимости от n . Так как при малом содержании этилена основная часть его блоков состоит из двух звеньев, дающих последовательности $(\text{CH}_2)_5$, при расчете был использован коэффициент $\frac{4}{5}$. Для полученных значений $r_1r_2=1,5-2,3$ и содержании этилена 10 мол.% отличие этого коэффициента от истинного не превышает 1,5%. Возникающая при этом ошибка определения r_1r_2 несущественна, а при необходимости может быть исключена путем последовательного приближения. В результате содержание этилена в моль/л в последовательностях $(\text{CH}_2)_3$ и $(\text{CH}_2)_{n>5}$ рассчитывали по формулам

$$[\text{C}_2\text{H}_4]_1 = \frac{D_3}{2,25 \cdot d \cdot 2,3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{3} = 0,644 \frac{D_3}{d} \quad (4)$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4]_{n>2} = \frac{D_5}{2,53 \cdot d \cdot 2,3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{5} = 0,687 \frac{D_5}{d}, \quad (5)$$

где d – толщина образца, мм; $1/2$ – коэффициент перехода от содержания группы $-\text{CH}_2-$ к содержанию этилена; $2,3$ – модуль перехода от десятичных логарифмов к натуральным.

Общее (суммарное) содержание этилена $[C_2H_4]_1 + [C_2H_4]_{n>2}$ (моль/л) пересчитывали при известной плотности образца, в мол.%. Отсюда рассчитывали величину f , входящую в уравнение (1). Величину $\varphi_{1,1}$ определяли как отношение $[C_2H_4]_1 / \{[C_2H_4]_1 + [C_2H_4]_{n>2}\}$.

Случайная ошибка определения величины r_1r_2 слагается из ошибок определения ряда величин: оптической плотности, толщины образца, его плотности и др. В наших условиях она составила 15–20% при доверительной вероятности 90%. Как показывает уравнение (1), величина этой погрешности зависит от состава сополимера. При низком содержании в сополимере мономера m_1 (в рассматриваемом случае –

этилена), разность $\left(\frac{1}{f\sqrt{\varphi_{1,1}}} - 1 \right)$ мала и относительная погрешность ее определения

большая. С увеличением содержания m_1 эта погрешность уменьшается, но возрастает

Величина произведения констант сополимеризации этилена с пропиленом

Каталитическая система	Мольное отношение компонент	r_1r_2	
		ИК-спектры	данные работ [6, 7]
$Al(C_2H_5)_3 - \alpha-TiCl_3 -$ пиридин	5 : 1 : 1	$1,5 \pm 0,2^*$	—
$Al(C_2H_5)_2Cl - \alpha-TiCl_3$	5 : 1	$1,9 \pm 0,3$	2,2; 1,9
$Al(C_2H_5)_3 - \beta-TiCl_3$	2 : 1	$2,3 \pm 0,3$	—

* Доверительные интервалы соответствуют доверительной вероятности 90%.

погрешность определения разности $\left(\frac{1}{f\sqrt{\varphi_{1,1}}} - 1 \right)$, так как последняя при этом убывает.

В результате ошибка определения r_1r_2 больше при низком и высоком содержании мономера m_1 и меньше в области средних составов сополимера. Для сополимера этилена с пропиленом эта зависимость имеет вид, представленный на рис. 3.

Величина систематической ошибки зависит главным образом от правильного выбора коэффициентов поглощения, определяемых по низкомолекулярным моделям. Для ее оценки результаты спектроскопического определения r_1r_2 сопоставлены с данными [6, 7], полученными по методу Файнемана – Росса (таблица). Видно, что отклонение результатов от их среднего значения не превышает 10%, что вполне удовлетворительно.

Исследованные сополимеры содержали до 15 мол.% этилена. Сополимеризацию проводили в лабораторной установке при атмосферном давлении и температуре 70° в среде n -гептана при непрерывной подаче смеси мономеров соответствующего состава. Примененные катализаторы приведены в таблице. Низкомолекулярную часть экстрагировали n -гептаном при 20° в течение 30 мин. Образцы для снятия спектров были получены прессованием при 160°. Их толщина задавалась ограничителями из металлической фольги и составляла 0,2–0,5 мм. Спектры снимали на спектрофотометре Хильгер «Н-800» с призмой из NaCl при спектральной ширине щели 2,5 см^{-1} при 730 см^{-1} . При определении оптической плотности полос поглощения учитывали влияние рассеянного света, величина которого составляла 2–3%.

Полученные результаты показывают, что величина произведения r_1r_2 у исследованных сополимеров относительно большая, особенно в случае каталитической системы $Al(C_2H_5)_3 - \beta - TiCl_3$ (таблица).

Это свидетельствует об относительно малой степени чередования мономерных звеньев и соответственно большой доли их блоков. Содержание различного типа связей, рассчитанное по формулам (2) в сополимере, содержащем 10 мол.% этилена, следующее (%):

r_1r_2	1,5	1,9	2,3
f_{11}	1,3	1,6	1,8
$f_{12} + f_{21}$	17,4	16,8	16,4
f_{22}	81,3	81,6	81,8

Видно, что в сополимерах с заметно отличающимися величинами r_1r_2 различие в содержании разных типов связей, при низком содержании этилена, несущественно. Для средних составов сополимера оно значительно больше (рис. 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, D. Morego, Chem. Ind., 42, 125, 1960.
2. Дж. Натта, А. Вальвассори, Г. Сартори, Сополимеризация, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1971, стр. 188.
3. А. Л. Гольденберг, С. Г. Любецкий, Докл. АН СССР, 179, 900, 1968.
4. C. Tosi, A. Valvassori, F. Ciampelli, Europ. Polymer J., 4, 107, 1968.
5. X. D. Харвуд, Химия и технол. полимеров, 1966, № 5, 78.
6. Ли-Цзун-Чан, Диссертация, 1962.
7. И. Н. Андреева, В. М. Заплетняк, Н. Н. Северова, З. В. Архипова, Пласт. массы, 1965, № 10, 4.

УДК 541.64:543.544

ОСОБЕННОСТИ КАЛИБРОВОЧНОЙ ЗАВИСИМОСТИ БЕНУА В ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ НА МАКРОПОРИСТЫХ НАБУХАЮЩИХ СОРБЕНТАХ

*Беленький Б. Г., Виленчик Л. З., Нестеров В. В.,
Шашина Т. И.*

В гель-проникающей хроматографии на макропористых набухающих сорбентах – сефадексах – наблюдались отклонения от принципа универсальной калибровки Бенуа. Эти отклонения объясняны различной термодинамической совместимостью хроматографируемых полимеров с матрицей сорбента.

В основе анализа полимеров методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) лежит принцип универсальной калибровки [1], в соответствии с которым ГПХ-разделение макромолекул всех типов происходит по их гидродинамическим объемам $V \sim \sqrt{M[\eta]}$. Нами показано, что применимость этого принципа ограничивается выбором сорбента. Он хорошо выполняется при ГПХ на ненабухающих сорбентах, типа пористых стекол, силикагелей и стирогелей, когда в основе ГПХ-процесса лежит молеку-

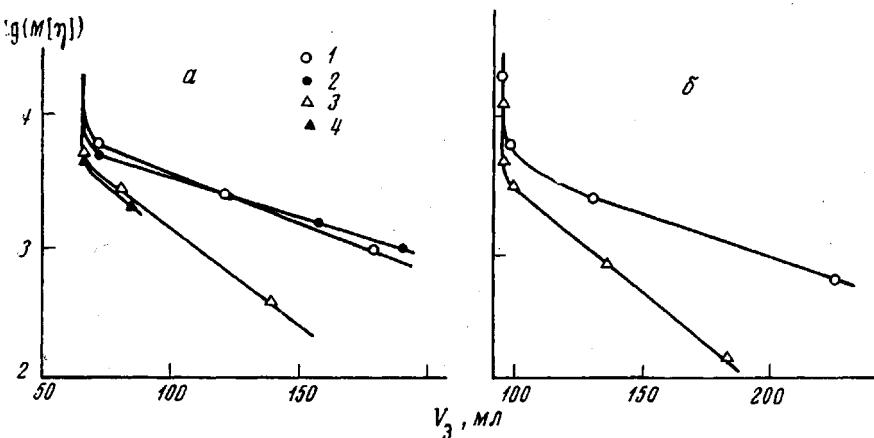


Рис. 1. Зависимость удерживаемых объемов макромолекул от их гидродинамических размеров при ГПХ на сефадексах G-100 (а) и G-75 (б)

1 — декстран, 2 — ПВП, 3 — ПЭГ, 4 — ПВС

лярно-ситовой эффект. При использовании набухающих сорбентов – сефадексов мы наблюдали существенное отклонение от принципа универсальной калибровки, которое может быть объяснено различной термодинамической совместимостью элюируемых полимеров с матрицей геля. Это различие обусловливает неодинаковую способность молекулярных цепей диффундировать в плотные (непористые) области геля, приводит к несоответствию гидродинамических объемов полимерных клубков в растворе и системе сорбент – растворитель и в рамках концепции исключенного объема может рассматриваться как свойство, дополнительное к молекулярно-ситовому фактору.

Гель-проникающую хроматографию четырех типов полимеров: декстранов, поливинилпирролидонов (ПВП), полиэтиленгликолов (ПЭГ) и поливиниловых спиртов