

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ
СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ
ЭТИЛЕН — СТИРОЛ И ЭТИЛЕН — ВИНИЛАЦЕТАТ**

***В. Г. Никольский, Р. А. Тертерян, С. Д. Лившиц,
Н. А. Миронов, Т. А. Фролова***

При исследовании сополимеров этилена с другими мономерами большое внимание уделяется спектру молекулярной релаксации. Это объясняется тем, что эксплуатационные свойства сополимеров существенным образом зависят от температуры и интенсивности релаксационных переходов. Одной из важных характеристик любого сополимера является, кроме того, его однородность по фазе, т. е. наличие единственной температуры стеклования T_c , расположенной между температурами стеклования гомополимеров.

Исследование релаксационных переходов может дать ценную информацию и по этому вопросу.

В данной работе методом радиотермolumинесценции (РТЛ) [1—7] исследованы релаксационные переходы сополимеров этилена с винилацетатом (ЭВА) [8—13] и этилена со стиролом (ЭС) [14, 15], синтезированных радикальной сополимеризацией под высоким давлением.

Известно, что анализ кривых высыпчивания высокомолекулярных систем позволяет определить температуру структурных переходов, в частности T_c , и дает полезную информацию о степени их однородности. В работе уделено особое внимание исследованию зависимости T_c и формы β -максимума сополимеров от их состава и условий кристаллизации.

Сополимеры ЭВА и ЭС, содержащие 5—95 вес.% второго компонента, получали в процессе сополимеризации мономеров при давлении 1000—1500

Рис. 1. Кривые высыпчивания ПЭ (1, 2) и ПС (3, 4):

1, 3 — образцы, медленно охлажденные из расплава; 2, 4 — закаленные образцы

$\kappa\text{Г/см}^2$ и температуре 140—200° в присутствии в качестве инициаторов перекиси трет. бутила и трет. бутилпербензоата как периодическим, так и непрерывным способами [9, 14, 15]. Состав сополимеров ЭВА определяли методами гидролиза и элементного анализа, сополимеров ЭС — методом ИКС, ЯМР и элементного анализа.

Образцы сополимеров прессовали в виде пластина толщиной около 1 мм, помещая их между слоями алюминиевой фольги; прогревали в вакууме в течение 1 часа при температурах на 20—30° выше $T_{\text{пл}}$, и затем либо быстро охлаждали в смеси лед — вода (средняя скорость охлаждения этих закаленных образцов 1000 град/мин), либо медленно охлаждали в вакууме со скоростью 1,5 град/мин. Кристалличность сополимеров определяли рентгенографически на установке УРС-50И.

Исследование релаксационных переходов проводили на термолюминографе ТЛГ-69М [3], для чего исследуемые образцы откачивали от растворенных в них газов при 10^{-2} тор, охлаждали до -196° и затем облучали γ -лучами Co^{60} дозой 1 Мрад. Облученные образцы плавно разогревали в криостате термолюминографа со скоростью 10 град/мин. Свечение регистрировали электрофотометром в интервале 4000—6000 Å. Температурные интервалы релаксационных переходов определяли по положению максимумов на кривых высыпчивания.

Кривые высвечивания образцов ПЭ и ПС приведены на рис. 1. Как видно, наиболее интенсивный максимум образцов ПЭ расположен в области температур стеклования. Определенная по положению β -макси-

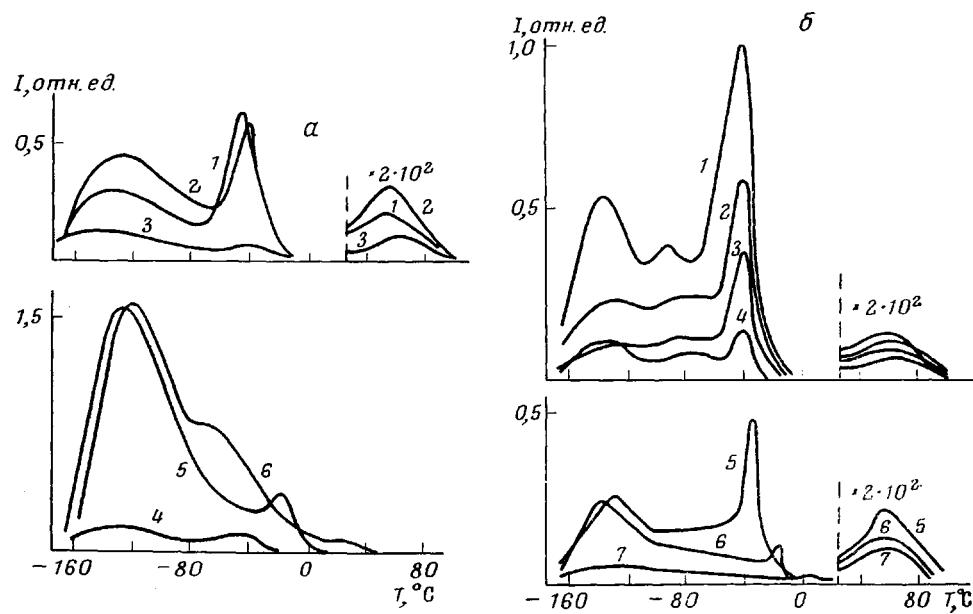


Рис. 2. Кривые высвечивания медленно охлажденных из расплава сополимеров ЭС (a) и ЭВА (б)

Содержание в сополимере, вес. %: a — стирол: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 18; 4 — 25; 5 — 68; 6 — 84;
б — ВА: 1 — 9, 2 — 18,7; 3 — 25; 4 — 34,6; 5 — 50,3; 6 — 69,5; 7 — 92,3

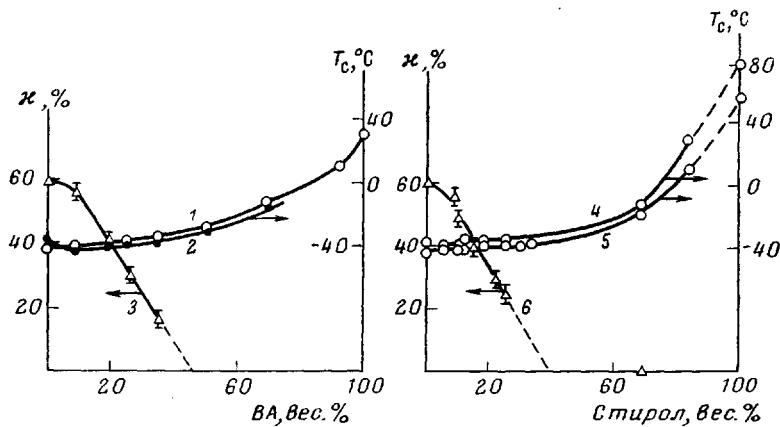


Рис. 3. T_g закаленных (2, 5), медленно охлажденных из расплава (1, 4), и степень кристалличности (3, 6) образцов сополимеров ЭВА (1—3) и ЭС (4—6)

мума T_g ПЭ составляет -43 и -39° для медленно охлажденного и закаленного образцов соответственно. Остальные, более слабые, максимумы РТЛ располагаются в области α -перехода (50 — 70°), γ -перехода (-120 — -100°) и в интервале -160 — -145° . Наиболее интенсивный максимум ПС расположен при -138° и значительно более слабый максимум — в области стеклования. Эти результаты находятся в хорошем согласии с данными, полученными ранее при изучении методом РТЛ гомополимеров этилена и стирола [7, 16, 17].

Кривые высыпания сополимеров ЭС и ЭВА, содержащих различное количество второго мономера, приведены на рис. 2. Обращает внимание, что термolumинесценция сополимеров более слабая по интенсивности, чем термolumинесценция ПЭ. Исключение составляет α -максимум РТЛ, который достаточно четко наблюдается у большинства сополимеров в интервале температур 55–75°. Положение и интенсивность этого максимума сравнительно слабо зависят от состава сополимера. Так же как и у ПЭ,

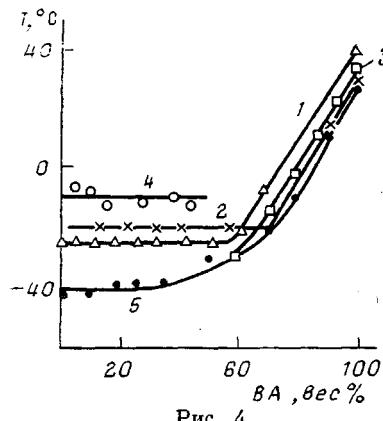


Рис. 4

Рис. 4. T_c сополимеров ЭВА, определенная методами механических потерь на частоте $v = 0,2-1,2$ [10] (1); 10–1 гц [11] (2); рефрактометрических [12] (3); диэлектрических потерь, $v = 100 \text{ гц}$ [13] (4) и РТЛ (данные настоящей работы) (5)

Рис. 5. Зависимость полуширины β -максимумов от состава сополимеров ЭС (1, 2) и ЭВА (3, 4); образцы получены медленным охлаждением из расплава (1, 3) и закалкой (2, 4)

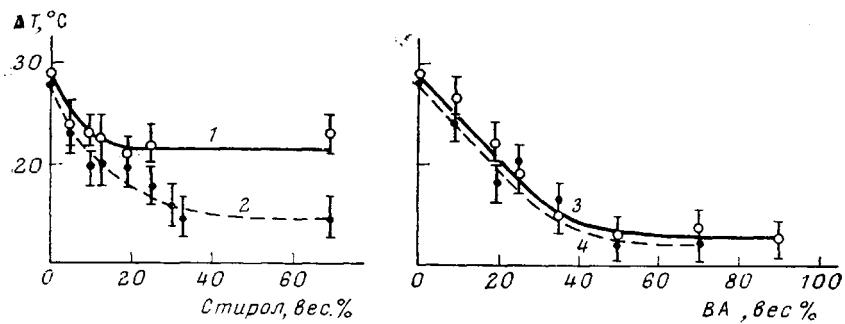


Рис. 5

у сополимеров ЭВА проявляется слабый максимум на кривой высыпания в области -120 – -85° ; у сополимеров ЭС аналогичный максимум зарегистрировать не удалось.

Наиболее интересные результаты получены при исследовании β -максимума сополимеров. Обращает внимание, что β -максимум сополимеров значительно уже, чем β -максимум ПЭ. Сужение максимума наблюдается даже тогда, когда содержание стирола или ВА не превышает 5%. T_c исследованных сополимеров практически не зависит от состава (рис. 3) до тех пор, пока содержание стирола или ВА остается <40 –50 вес. % и пока сополимеры содержат кристаллическую фазу ПЭ. Дальнейшее увеличение содержания стирола или ВА сопровождается плавным повышением T_c сополимера. Полученная нами зависимость T_c от состава сополимера ЭВА находится в хорошем соответствии с результатами более ранних исследований этих сополимеров другими методами [10–13] (рис. 4). Наблюдавшееся на рис. 4 смещение кривых друг относительно друга по температуре легко объяснимо, поскольку оно связано с различием в частоте регистрирующих методов.

Образцы сополимеров, полученные быстрым охлаждением из расплава, имеют T_c на несколько градусов ниже, чем медленно охлажденные образцы. Интересно отметить, что у ПЭ (а также у исследованных в ряде работ образцов ПП [18]) наблюдается обратная картина: T_c медленно охлажденных образцов, как правило, ниже, чем у закаленных. Отмечено, что

медленно охлажденные образцы сополимеров ЭС имеют более широкий β -максимум, чем закаленные.

Таким образом, с увеличением содержания стирола или ВА у исследованных сополимеров не наблюдалось уширения β -максимума и появление других максимумов РТЛ, указывающих на неоднородность сополимеров по фазе. Более того, при содержании стирола или ВА выше 5–10% β -максимум сополимера становится значительно уже и слабее по интенсивности. Это обстоятельство можно использовать при анализе однородности сополимера. Например, сравнивая кривые высвечивания сополимеров с кривой высвечивания ПЭ, легко показать, что оба исследованных сополимера при содержании стирола или ВА выше 10–15% практически не содержат участков аморфной фазы, целиком состоящих из гомополимера этилена *.

Как следует из результатов данной и более ранних работ [10–13], на процесс β -релаксации в сополимерах этилена с другими мономерами сильное влияние оказывают образующиеся в них участки с упорядоченной структурой — отдельные кристаллиты или более мелкие группы из упорядоченных сегментов макромолекул. Такие образования затрудняют β -релаксацию, приводят, в ряде случаев, к увеличению T_c сополимеров и к уширению области β -релаксации. В результате зависимость T_c от состава сополимеров этилена с другими мономерами в большинстве случаев не удается описать уравнениями Гордон — Тейлора или Фокса. В частности, Иллерс еще в работе [12] указывал, что T_c сополимера ЭВА определяется уравнением Гордона — Тейлора только при содержании этилена << 50 вес. %. При этом им предполагалось, что T_c аморфного гомополимера этилена равна — 77°.

Образование упорядоченных участков в сополимерах ЭВА, по-видимому, начинается при содержании этилена > 50 вес. %. При увеличении содержания этилена концентрация таких участков, очевидно, увеличивается и одновременно снижается концентрация боковых групп в макромолекулах. Влияние этих факторов на процесс β -релаксации исследованных сополимеров, по-видимому, компенсирует друг друга, в результате чего T_c сополимера практически не зависит от состава (при содержании этилена > 50 вес. %). Интересно отметить, что T_c сополимеров очень слабо зависит и от условий кристаллизации сополимера. Возможно, это связано с тем, что размер упорядоченных участков, затрудняющих β -релаксацию, невелик. Например, ими могут быть небольшие группы расположенных параллельно сегментов из этиленовых звеньев («меандры» по терминологии Пеххольда [18]), которые играют роль «физических» связей между макромолекулами.

В заключение остановимся на возможной причине уширения β -максимумов сополимеров при содержании этилена > 90 вес. % (рис. 5) по сравнению с сополимерами с меньшим его содержанием. В принципе оно может быть связано с образованием в сополимере крупных кристаллитов. Как отмечалось ранее [19], процессы первичной и вторичной кристаллизации полиолефинов могут сопровождаться возникновением напряжений в аморфных участках, образованием микропор, трещин и других дефектов структуры и, как следствие, появлением дисперсии T_c и уширением β -максимумов. Аналогичная картина, по-видимому, наблюдается и у сополимеров при высоком содержании этилена.

Институт химической физики
АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт по переработке нефти

Поступила в редакцию
29 XI 1973

* Ранее отмечалось, что кривые высвечивания неоднородных по фазе смесей полимеров или сополимеров являются суммой кривых высвечивания отдельных компонент, взятых в соответствующем отношении [5]. Поэтому наличие в рассматриваемых сополимерах всего 10 вес. % гомополимера этилена должно было бы привести к появлению более интенсивного и более широкого β -максимума РТЛ по сравнению с наблюдаемым.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен. Докл. АН СССР, 134, 134, 1960.
2. В. Г. Никольский, Soviet Sci. Rev., 3, 77, 1972.
3. В. Г. Никольский, Н. А. Миронов, Заводск. лаб., 39, 1272, 1973.
4. В. Г. Никольский, Диссертация, 1966.
5. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Радевский. Высокомолек. соед., А9, 2275, 1967.
6. Л. В. Масагутова, Л. Ю. Златкевич, В. И. Гусева, В. Г. Никольский, Высокомолек. соед., Б13, 881, 1971.
7. В. Г. Никольский, Г. И. Бурков, Химия высоких энергий, 5, 416, 1971.
8. Р. А. Тертерян, А. И. Динцес, М. В. Рысаков, Нефтехимия, 3, 719, 1963.
9. Р. А. Тертерян, Ю. И. Бараш, Л. Н. Шапкина, Высокомолек. соед., А10, 1673, 1968.
10. L. E. Nielsen, J. Polymer Sci., 42, 357, 1960.
11. F. R. Reding, J. A. Faucher, R. W. Whitman, J. Polymer Sci., 57, 483, 1962.
12. R. H. Illers, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 190, 16, 1963.
13. M. Kakizaki, J. Shigemi, J. Teramoto, K. Janada, T. Hidemitsu, Rep. progr. Polymer Phys. Japan, 12, 387, 1969.
14. Р. А. Тертерян, С. С. Лещенко, С. Д. Лившиц, Ю. Л. Лелюхина, Н. С. Соболева, В. Н. Монастырский, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б16, 181, 1974.
15. Р. А. Тертерян, С. С. Лещенко, С. Д. Лившиц, В. Н. Монастырский, В. Л. Карпов, Н. С. Соболева, Пласт. массы, 1973, № 7, 3.
16. В. А. Аулов, Диссертация, 1971.
17. В. Г. Никольский, И. А. Красоткина, Н. С. Тихомирова, И. А. Тубасова, Химия высоких энергий, 5, 145, 1971.
18. В. Г. Никольский, Л. Ю. Златкевич, Л. А. Осинцева, М. Б. Константинопольская, Высокомолек. соед., Б16, 2755, 1974.
19. W. Pechhold, J. Polymer Sci., C32, 123, 1971.

УДК 541.64 : 547.391.4

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

И. В. Савинова, Н. А. Федосеева, В. П. Евдаков

Недавно было убедительно показано, что растворители или специальные вводимые вещества — модификаторы, способные образовывать с мономером и радикалом различного рода связи, могут существенно влиять на кинетические параметры радикальной полимеризации [1]. Можно ожидать, и это было подтверждено экспериментально для ряда мономеров, что кинетические параметры радикальной полимеризации ионогенных мономеров будут существенно зависеть от природы среды — диэлектрической проницаемости растворителя, его сольватирующей способности, ионной силы раствора, pH [2, 3].

В данной работе была поставлена задача изучения влияния растворителя, обладающего высокой сольватирующей способностью по отношению к мономерам, и pH среды на кинетические параметры радикальной сополимеризации 2-метил-5-винилпиритиона (МВП) и акриловой кислоты (АК).

Сополимеризация МВП и АК была проведена в метанольном растворе (концентрация мономеров 37,8 вес. %) и в тех же условиях с добавлением NaOH (pH 12,8). Мономеры, растворитель и инициатор очищали по известным методикам. Приготовление исходных мономерных смесей вели в вакууме.

Полимеризацию инициировали термораспадом ДАК при 60° и $c_{\text{и}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Скорость полимеризации определяли дилатометрическим и гравиметрическим методами