

Нами были измерены молекулярные массы и вторые вириальные коэффициенты A_2 для ряда температур в интервале 25–65°. При температурах 25 и 35° визуальные прозрачные растворы давали диаграммы Зимма с отрицательными наклонами (отрицательным A_2). Авторы работы [4] считают отрицательный наклон свидетельством активного процесса агрегации, идущего в растворе. Только при 45 и 65°, где скорость процесса минимальна, нам удалось получить положительную величину A_2 и $M_w=12\,500$, что согласуется с результатами, полученными в ультрацентрифуге.

О сильном воздействии термообработки на структуру системы свидетельствует эксперимент многократного последовательного нагревания и охлаждения системы. Систему, достигшую равновесия при комнатной температуре, прогревали при 55° в течение 5–6 час., затем ее охлаждали до комнатной температуры и хранили в течение 15–63 час. В ходе циклов прогревание — охлаждение отмечены необратимые изменения в структуре системы. С каждым новым циклом все больше подавляется структурообразование при комнатной температуре и все меньше разрушается структура системы в ходе нагревания.

Наблюдаемое структурирование системы можно отнести или за счет кристаллизации аморфного полимера в растворе, или за счет аморфного разделения системы полимер — растворитель. Ответить на этот вопрос помогут дальнейшие подробные исследования этого процесса.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
20 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Берубае, Диссертация, 1970.
2. Методы исследования полимеров, под ред. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 176.
3. W. Heller, H. L. Bhatnagar, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163, 1962; В. И. Клеенин, Труды молодых ученых, Саратов, 1965, стр. 160; В. И. Клеенин, О. В. Клеенина, J. Polymer Sci., C16, 1011, 1967; С. Ю. Щеголев, В. И. Клеенин, Высокомолек. соед., А13, 2809, 1971.
4. K. Varva, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.

УДК 541.64:543.422.4:547.313.2

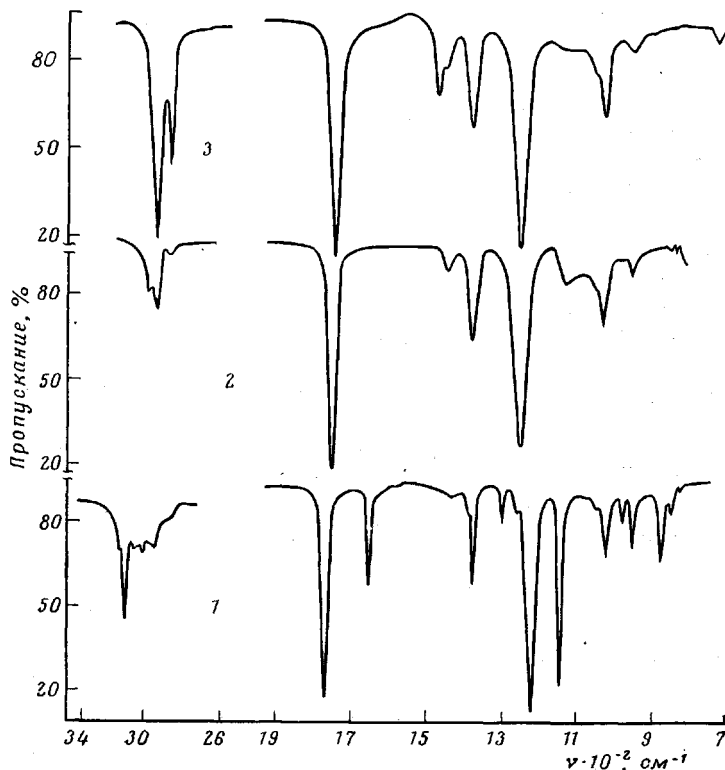
ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

А. Г. Сирюк, Р. А. Булгакова

Низкотемпературные свойства нефтепродуктов значительно улучшаются введением депрессорных присадок. Депрессорные свойства присадок, получаемых на основе сополимеров этилена с винилацетатом, зависят от особенностей строения молекул сополимера — от степени разветвленности его полиэтиленовых фрагментов и от соотношения полярной и углеводородной частей молекул.

Ранее [1] мы приводили качественную расшифровку по ИК-спектрам структуры таких сополимеров, полученных при разных условиях синтеза. ИК-спектры поглощения сополимеров этилена с винилацетатом (ВА) могут отчетливо характеризовать строение полимера (рисунок). Основные полосы связаны с валентными колебаниями $C=O$ (1743 см^{-1}) и $C-O-C$ (1245 см^{-1}) ацетатной группы, валентными ($2960, 2930, 2860\text{ см}^{-1}$) и деформационными ($1460, 1373\text{ см}^{-1}$) колебаниями групп CH_3 и CH_2 . Частота

721 см^{-1} вызвана маятниковыми колебаниями групп $-(\text{CH}_2)_n-$, где $n \geq 6$. Применение отношений оптических плотностей D , на соответствующих частотах D_{1743}/D_{1373} , D_{1373}/D_{721} и D_{1460}/D_{721} в спектрах различных сополимеров позволило оценить долю ацетатных групп, приходящихся на общее количество длинных полиэтиленовых цепей, и охарактеризовать разветвленность углеводородных структур в каждом образце. Но полученные результаты выявляли относительные различия в структурах ряда образцов и не давали представления об абсолютном содержании ацетатных групп и степени разветвленности. В настоящей работе измерены коэффициенты



ИК-спектры поглощения винилацетата (1), поливинилацетата (2) и сополимера этилена с винилацетатом (3)

погашения в областях 1740, 1240 и 1373 см^{-1} в спектрах ВА, ПВА и ряда сополимеров этилена с ВА, которые положены в основу количественных методик.

Спектры записывали на спектрометре Перкин-Эльмер-457 в области 4000–600 см^{-1} . Образцы исследовали в растворах CCl_4 . Концентрацию растворов сополимеров варьировали от 10 до 120 г/л и толщину кюветы NaCl меняли от 0,002 до 0,01 см в зависимости от концентрации раствора.

Для ПВА измеряли спектры шести растворов разной концентрации (15,3–45,8 г/л) и определяли удельные коэффициенты погашения $K_{1740} = 5,76 \pm 0,1$ и $K_{1245} = 4,56 \pm 0,1$ $\text{л/г} \cdot \text{см}$. Коэффициент $K_{1740} = 5,76$ $\text{л/г} \cdot \text{см}$ в дальнейшем может быть применен для определения концентрации ацетатных групп в сополимерах этилена с ВА. В спектрах таких сополимеров положение максимумов полос поглощения, характерных для ацетатных групп, должно наблюдаться при 1743 и 1245 см^{-1} , а соотношение коэффициентов погашения в них K_{1743}/K_{1245} должно быть равным $1,26 \pm 0,1$. Указанные спектральные характеристики могут служить для контроля за «чистотой» ацетатных блоков синтетизированных полимеров. В тех случаях, когда ацетатная структура соседствует с ненасыщенными связями или

Таблица 1

Коэффициенты погашения в спектрах сополимеров и ПВА

Наименование и характеристика образцов		Коэффициенты погашения K_ν , л/г·см		
сополимер, №	содержание блоков ВА *	K_{1743}	K_{1245}	K_{1373}
1	40,6	2,38	1,85	0,45
2	18	1,15	1,05	0,27
3	35	2,30	2,05	0,50
4	37	2,13	1,91	0,47
5	42	2,48	2,23	0,57
6	86	1,92	1,74	0,43
ПВА	100	5,76	4,56	1,40

* Определено методом омыления [2].

гетероатомами, положение и интенсивность «ацетатных» полос поглощения меняется. Так, в спектре ВА максимумы полос, характерных для ацетатной структуры, проявляются при 1768 и 1220 см^{-1} . Коэффициенты погашения на указанных частотах равны 8,77 и 9,44 л/г·см соответственно, а их отношение — 0,93.

Для определения абсолютного содержания ацетатных групп в сополимерах этилена с ВА записывали ИК-спектры поглощения образца в области 2000–1000 см^{-1} и измеряли оптические плотности в максимумах 1743 и 1245 см^{-1} по базовым линиям. Базовые линии проводили через точки 1630 и 1850 см^{-1} , а также 1150 и 1330 см^{-1} соответственно. Далее рассчитывали удельные коэффициенты погашения K_{1743} и K_{1245} по формуле

$$K_\nu = \frac{D_\nu}{cd}, \quad (1)$$

где D_ν — оптическая плотность на частоте ν ; c — концентрация раствора, г/л; d — толщина кюветы, см.

При соотношении $K_{1743}/K_{1245} = 1,26 \pm 0,1$ для определения концентрации блоков ВА применили коэффициент $K_{1743} = 5,76$ л/г·см (табл. 1) и концентрацию этих блоков (вес. %) рассчитывали по формуле

$$c = \frac{K'_{1743} \cdot 100\%}{5,76} \quad (2)$$

где K'_{1743} — удельный коэффициент погашения анализируемого сополимера в максимуме 1743 см^{-1} .

В табл. 2 приведено сопоставление результатов определения блоков ВА в сополимерах этилена с ВА методом омыления (I) и с помощью ИК-спектров (II).

Расхождение между определением ацетатных блоков методами I и II носит случайный характер и равно $\pm 2,6\%$.

Относительная ошибка измерения равна $\pm 10\%$. Чувствительность определения не ниже 1% (оценена по величине коэффициента погашения ПВА). Время выполнения анализа не превышает 30 мин., что в 5 раз меньше, чем в существующем методе определения ацетатных блоков в сополимерах методом омыления.

В настоящей работе предпринята попытка количественно оценить методом ИК-спектроскопии степень разветвленности сополимеров этилена с ВА, т. е. содержание СН_3 -групп, приходящихся на углеводородную часть молекул. Известно, что для количественных измерений СН_3 -групп целесообразно использовать полосу 1378 см^{-1} , характерную для деформа-

Таблица 2

Результаты проверки метода определения блоков ВА
с помощью ИК-спектров

Сополи- мер, №	ММ	Метод I	Метод II	Различие в содержа- нии блоков ВА по мето- дам I и II
1	2000	40,6	35,2	5,4
2	3600	18	19,9	-1,9
3	2100	35	39,6	-4,6
4		37	36,6	0,4
5	2000	42	42,8	-0,8
6	2000	36	32,2	2,8

Таблица 3

Коэффициенты погашения ряда углеводов
в максимуме 1378 см^{-1}

Углеводороды	K_{1378} , л/г·см	K_{1378} на одну СН_3 -группу
n-Декан	0,24	0,120
n-Ундекан	0,23	0,115
n-Пентадекан	0,17	0,085
n-Додекан	0,19	0,095
n-Гептадекан	0,17	0,085

ционных СН_3 -колебаний. Применение области валентных колебаний для определения СН_3 -групп ($2960, 2880 \text{ см}^{-1}$) неприемлемо для данного типа полимеров, так как в этой же области проявляется более интенсивное поглощение СН_2 -групп полиэтиленовых блоков ($2930, 2860 \text{ см}^{-1}$).

Были измерены коэффициенты погашения в области $1370-1380 \text{ см}^{-1}$ в спектрах ряда углеводов, ВА, ПВА и сополимеров (табл. 1 и 3).

Среднее значение K_{1378} углеводов равно $0,2 \text{ л/г}\cdot\text{см}$, что на одну СН_3 -группу составляет $0,1 \text{ л/г}\cdot\text{см}$, или $\epsilon = 18 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$. Соответствующие коэффициенты ВА равны $2,25 \text{ л/г}\cdot\text{см}$ и $188 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$. Очевидно, что удельный и молярный коэффициенты «ацетатных» СН_3 -групп на порядок выше «углеводородных» СН_3 -групп. Поэтому поглощение в области 1370 см^{-1} не может быть положено в основу методики оценки разветвленности в сополимерах этилена с ВА с применением одной только ИК-спектроскопии. Так, в работе [3] ИК-спектры поглощения применены для оценки разветвленности сополимеров такого типа только после удаления ацетатного блока без изменения углеводородной части молекулы. Но этот метод трудоемок и длителен, поэтому целесообразнее разветвленность углеводородной части сополимеров этилена с винилацетатом оценивать с помощью ЯМР-спектроскопии [4].

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по переработке нефти

Поступила в редакцию
23 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Сирюк, Р. А. Булгакова, С. Л. Любимова, Труды ВНИИ НП, 1976, вып. 19, стр. 50.
2. С. Л. Любимова, Л. И. Бурова, Л. М. Городищев, В. Н. Монастырский, Р. А. Тертерян, Труды ВНИИ НП, 1976, вып. 14, стр. 104.
3. Mitsutaka Saito, Hideo Tada, Yujiro Kosaka, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1555, 1970.
4. M. J. Wisotsky, A. E. Kober, J. A. Zlochower, J. Appl. Polymer Sci., 15, 1737, 1971.