

© 1989 Р. М. Алигулиев, Д. М. Хитеева, Х. Д. Ибрагимов,
В. А. Оганян, Р. А. Нуриев

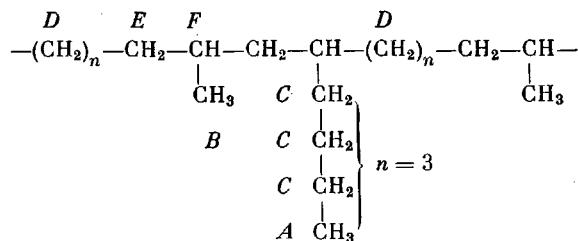
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ РЕЛАКСАТОРОВ ЭТИЛЕН- α -ОЛЕФИНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

По совокупности результатов прямых методов исследования (ИК- и ЯМР-спектроскопия) структуры этилен- α -олефиновых сополимеров и теоретического анализа характера распределения мономерных звеньев интерпретированы спектры молекулярной подвижности с учетом строения макроцепи. Такой подход позволил определить вероятные размеры релаксаторов и провести структурное кодирование кинетических фрагментов, ответственных за температурные переходы в области низких температур, включая стеклование.

В настоящее время вопрос интерес к сополимерам сложного строения [1, 2] благодаря широкому спектру их свойств. Вследствие сравнительной новизны этих материалов практически мало изучена их микроструктура. В литературе, освещающей связь структуры с молекулярной подвижностью, полностью отсутствуют сведения об информационно-структурном кодировании кинетических фрагментов из мономерных звеньев, хотя важность этого вопроса для прогнозирования свойств полимеров весьма очевидна. В этой связи для определения типов структур, обусловливающих наиболее яркие проявления молекулярной подвижности, в частности в области низких температур в этилен- α -олефиновых сополимерах, проведено изучение структуры и влияния распределения и чередования мономерных звеньев в макроцепи на релаксационные процессы.

Образцы этилен-пропиленовых (СЭП) и этилен-пропилен-гексеновых (СЭПГ) сополимеров были синтезированы по методике, описанной в работах [3, 4]. Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии на спектрометре UR-20 [5, 6]. ЯМР-спектры получены на спектрометре «Tesla-B5-497» в растворе CCl_4 . Для получения РТЛ-спектров образцы вакуумировали, охлаждали до температуры жидкого азота и далее нагревали со скоростью 3 К/мин.

В ЯМР-спектрах (рис. 1) СЭП и СЭПГ отчетливо наблюдаются приведенные в табл. 1 типы структурных фрагментов. В отличие от СЭП в образцах СЭПГ появляется четкий сигнал при $\delta=1,1$ м.д., который в совокупности с сигналом при $\delta=0,75$ м.д. трактуется как бутильное ответвление макроцепи. Это означает, что структура макромолекулы СЭПГ может быть представлена следующим образом:



На основе ЯМР-спектров был определен состав синтезированных СЭПГ, который находится в хорошем соответствии с ИК-данными (рис. 2). В рассматриваемой области спектра СЭПГ присутствует сложная полоса поглощения с максимумами при 720 cm^{-1} и 812 cm^{-1} . Непосредственная оценка этих полос затруднена из-за их перекрывания. Поэтому были определены ИК-спектры исследуемых сополимеров при низких температу-

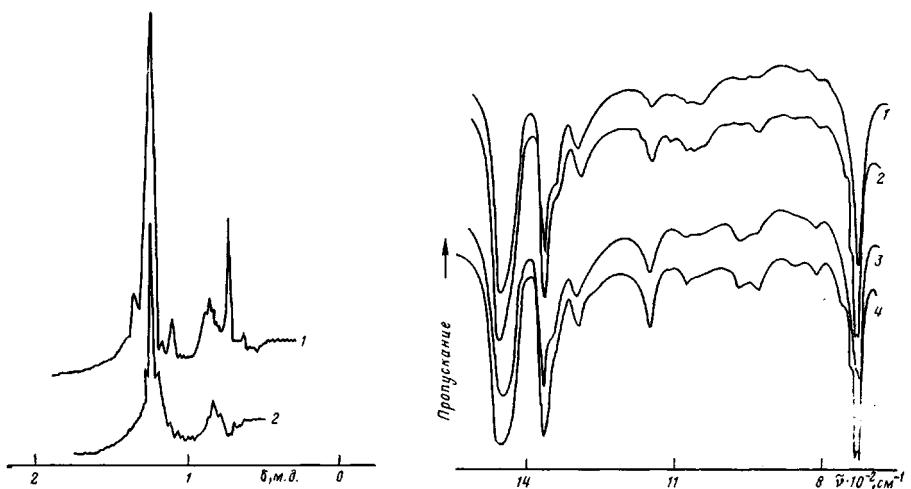


Рис. 1. ЯМР-спектры СЭПГ (1) и СЭП (2)

Рис. 2. ИК-спектры СЭПГ (1, 2) и СЭП (3, 4) при 293 (1, 3) и 93 К (2, 4)

рах (93 К), что позволило добиться значительного разрешения полос поглощения в этой области. Благодаря этому обнаружено наличие во всех образцах характерических полос поглощения с максимумами при 720, 737, 752 и 812 см⁻¹, которые ответственны за наличие в структуре блоков $-(CH_2)_n-$ с $n=5, 3, 2, 1$ соответственно. Сопоставление результатов теоретических расчетов [4, 5, 7] с данными обработки ИК-спектров по методике работ [5, 8] позволило оценить характер распределения полиметиленовых блоков в синтезированных образцах СЭП и СЭПГ (табл. 2). Эти данные свидетельствуют о широком разнообразии различных микроблочных образований в сополимере.

Таблица 1

Отнесение сигналов в спектрах СЭП и СЭПГ

Сигнал	Структурный фрагмент	σ , м. д.	Структурный фрагмент	Сигнал	σ , м. д.
A	$-CH_2CH_3$	0,75	$-(CH_2)_n-$	D	1,25
B	CH_3CH	0,85	$-(CH_2)_1-$	E	1,30
C	$-(CH_2)_3CH_3$	1,1	$/CH$	F	1,3–1,5

Таблица 2

Характер распределения структурных фрагментов в СЭП и СЭПГ, содержащих 28 мол. % C_3H_6

Тип соединения	Содержание полиметиленовых блоков в макрочепи, вес. %		Тип соединения	Содержание полиметиленовых блоков в макрочепи, вес. %	
	в СЭПГ *	в СЭП		в СЭПГ *	в СЭП
$-(CH_2)_1-$ $-(CH_2)_2-$	8 20	5 16	$-(CH_2)_3-$ $-(CH_2)_5-$	20 52	20 59

* Содержание гексена-1 составило 3,5 мол. %.

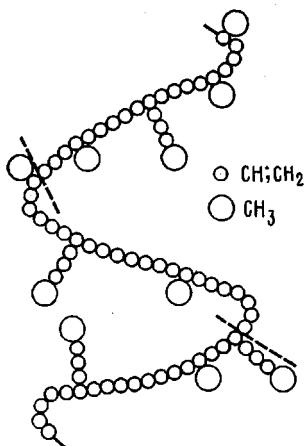


Рис. 3

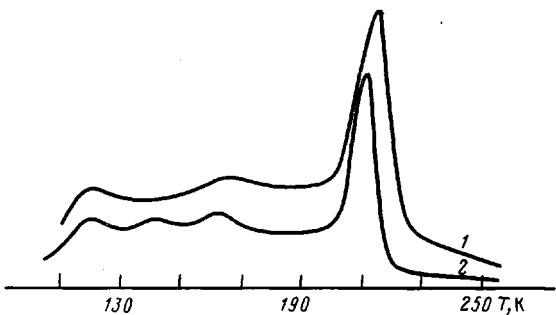


Рис. 4

Рис. 3. Структурная модель СЭПГ. Штриховой линией ограничены различные модели сегментов в составе макроцепи

Рис. 4. Кривые высвечивания РТЛ для СЭП (1) и СЭПГ (2)

Исходя из представленной (рис. 3) модели тройного ЭПГ-сополимера следует ожидать, что особенности строения и большой набор структурных фрагментов в макроцепи СЭПГ и СЭП должны приводить к проявлению специфических релаксационных переходов. Как следует из рассмотрения спектров РТЛ (рис. 4), для образцов СЭП характерны три интервала температур, в которых интенсивность свечения резко возрастает, отвечаая максимумам кинетической подвижности в соответствующих процессах. Наиболее интенсивный максимум, относимый, без сомнения, к области стеклования (α -процесс), обнаруживается при 216 К. Два других максимума наблюдаются в области более низких температур — при 143 и 119 К.

В отличие от СЭП в СЭПГ на кривой высвечивания наблюдается четыре максимума, при этом процесс стеклования четко выявляется при 211 К. Два других максимума совпадают по температуре с наблюдаемыми в СЭП. Причину появления четвертого максимума следует соотнести с особенностями структурных отличий СЭПГ от СЭП.

Дискретность наблюдаемых переходов свидетельствует о ступенчатом размораживании подвижности фрагментов макромолекул, различающихся по размерам. В первом приближении можно оценить размер кинетических фрагментов, используя соотношение [9]

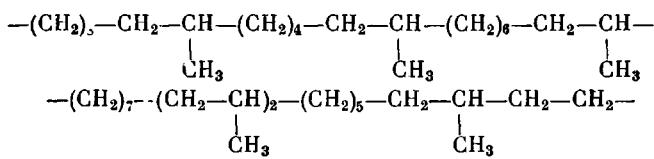
$$T_1^{\eta_1} : T_2^{\eta_2} : T_3^{\eta_3} = M_1 : M_2 : M_3, \quad (1)$$

где T_1 , T_2 , T_3 — температуры релаксационных переходов, а M_1 , M_2 , M_3 — массы релаксаторов.

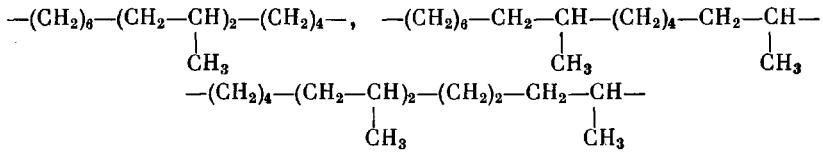
Согласно работе [10], кинетический сегмент, подвижность которого определяет стеклование в полиолефинах, включает 26–30 углеродных атомов. Исходя из изложенного выше, было определено, что в процессах, проявляющихся при 119 и 143 К, кинетические фрагменты состоят из отрезков макроцепи, содержащих соответственно 8–10 и 12–14 углеродных атомов. Размер кинетического элемента для перехода при 119 К коррелирует с результатами, опубликованными в работе [11].

С учетом характера распределения мономерных звеньев, произведена структурная расшифровка релаксаторов, ответственных за данные переходы. При этом учитывался тот факт, что метиленовые последовательности — $(\text{CH}_2)_{n>10}$ — образуют микрокристаллиты [12], и вследствие этого участие их в данных процессах полностью исключается.

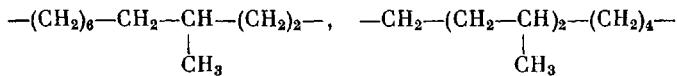
Для перехода при 216 К (стеклование) возможны два варианта¹ микроструктуры кинетического фрагмента:



Для перехода при 143 К возможными релаксаторами могут быть фрагменты

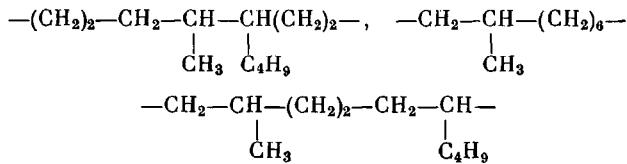


Аналогично для перехода при 119 К имеем

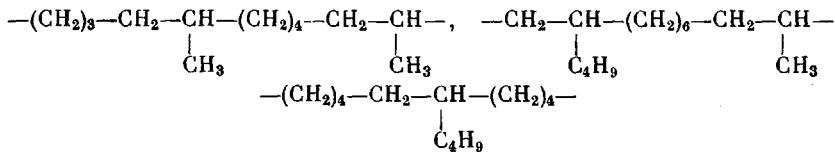


Структуру кинетических фрагментов СЭПГ можно представить в следующем виде.

Для перехода при 119 К

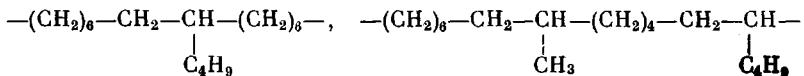


Для перехода при 143 К

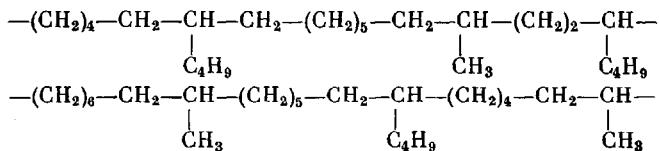


Для объяснения особенностей молекулярной подвижности в СЭПГ при 163 К принято во внимание, что расчетный размер данного кинетического релаксатора составляет 16–18 углеродных атомов и он непременно должен содержать бутильное боковое ответвление, отсутствующее в СЭП.

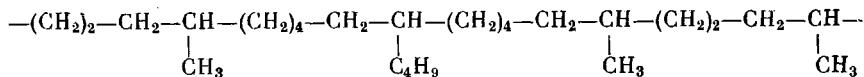
Тогда строение вероятного релаксатора может иметь модификации



Структура релаксатора, ответственного за стеклование в СЭПГ и состоящего из 26–28 атомов углерода, с учетом изложенного выше, может быть представлена следующим образом:



¹ Наиболее вероятные структуры рассчитаны с привлечением ЭВМ по методике работы [13].



В этой связи становится понятным факт некоторого снижения температуры стеклования СЭПГ: длинные боковые ответвления, образованные вхождением гексена в полимерную цепь, увеличивают флюктуационный свободный объем и облегчают проявление молекулярной подвижности. Таким образом, существенный вклад в вязкоупругие свойства наряду с известными данными о влиянии ММ, ММР и других характеристик вносит композиционная неоднородность макроцепи полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Ботуров К. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2355.
2. Салов С. Ф., Шеин В. С., Погорельская В. П., Коновалова Г. Н. // Каучук и резина. 1987. № 6. С. 18.
3. Сейдов Н. М. Новые синтетические каучуки на основе этилена и олефинов. Баку, 1981. 192 с.
4. Сейдов Н. М., Гусейнов Ф. О., Ибрагимов Х. Д., Абасов А. И., Эфендиев М. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 7. С. 1523.
5. Сейдов Н. М., Алигулиев Р. М., Абасов А. И. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 10. № 9. С. 2107.
6. Эфендиева Т. З., Ибрагимов Х. Д., Гусейнов Ф. О., Портянский А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 10. С. 2392.
7. Киссин К. Б., Ловчиков В. А., Миронюк В. Н., Романихин В. Б. // Каучук и резина. 1981. № 6. С. 5.
8. Погорельская В. П., Салов С. Ф., Галил-оглы Ф. А., Донцов А. А. // Каучук и резина. 1981. № 6. С. 10.
9. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. 240 с.
10. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2003.
11. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2451.
12. Алигулиев Р. М., Ованесова Г. С., Хитеева Д. М., Оганян В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1452.
13. Аскеров В. М., Сейдов Н. М., Абдулаев Р. Д. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 932.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт по получению
и переработке олефинов

Поступила в редакцию
15.02.89

УДК 541(64+15)

© 1989 А. В. Лукашов, В. В. Феофанов, В. Н. Соловьев,
И. И. Перепечко

РАДИАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИАРИЛАТА И СШИТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Акустическим методом в интервале 100–500 К определены температурные зависимости скорости звука и тангенса угла механических потерь полиарилата диана изо- и терефталевой кислот, а также его спицтой композиции с ЭД-22, отверженной анигидридом. Исследовано влияние γ -облучения до доз 10 МГр на вязкоупругие свойства и степень спшивания материала. Обсуждается соотношение процессов радиационного спшивания и деструкции.

При применении полиарилатов в условиях радиационных нагрузок важным является вопрос о влиянии ионизирующего излучения на их динамические свойства в широком интервале температур эксплуатации. Динамические механические свойства полиарилатов и полимерных систем на их основе исследовали достаточно широко [1–6]. Определены темпе-