

ΔG , а также положительное значение энтропии перехода ΔS^0 характерны для полимеров, в которых стабилизация компактного состояния макромолекул осуществляется водородными связями. В то же время невысокое по абсолютной величине значение ΔS^0 и тот факт, что добавление низкомолекулярного электролита способствует стабилизации компактной конформации, подтверждают участие в стабилизации и гидрофобных взаимодействий метильных групп ПИПТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бычкова Т. И., Изюмников А. Л., Работнова Е. Н., Цайлингольд В. Л., Ермакова В. Д., Кригер А. Г., Фрончек Э. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 456.
2. Круглова В. А., Кижняев В. Н., Иванова Н. А., Ратовский Г. В., Верещагин Л. И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 416.
3. Некрасова Т. Н., Габриэлян А. Г., Птицын О. Б. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 2. С. 297.
4. Демченко П. А., Бойко В. П. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 10. С. 2320.

Иркутский государственный
университет

Поступила в редакцию
1.VII.1988

УДК 541.64 : 543.422.4 : 547.313.2

ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БЛОЧНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА

Чуканов Н. В., Кумпаненко И. В., Григорян Э. А., Бунин В. А.,
Менчикова Г. Н., Помогайло А. Д., Хрисостомов Ф. А.

ИК-спектроскопия — один из наиболее доступных и универсальных методов исследования микроструктуры перегулярных полимеров. Вместе с тем на практике возможности этого метода используют далеко не в полной мере, что до недавнего времени объяснялось сложностью существующих теорий колебаний неупорядоченных полимеров. Большинство ИК-спектральных методов структурного анализа сводилось к использованию локальных колебаний, простой модели связанных осцилляторов или эмпирическому использованию так называемых полос регулярности [1—4].

В последние годы, однако, появились предпосылки для теоретического описания зависимости спектральных параметров от микроструктуры полимера. В частности, были найдены теоретические критерии применимости кластерного приближения [5], в соответствии с которым, выделив в полимере структурно-регулярные (спиральные) фрагменты цепей, можно рассматривать их колебания независимо от остальной части цепи. Кроме того, в кластерном приближении было получено аналитическое выражение, описывающее зависимость оптической плотности в максимуме полосы регулярности D_{\max} от средней длины регулярного фрагмента (блока) N [6]. Предельными случаями этой зависимости являются выражения

$$D_{\max} \sim N^{1/2} - N_0 N^{-1/2}, \quad N > N_0, \quad N_0 = \text{const} \quad (1)$$

при полной раскорреляции вдоль цепи акустических колебаний, определяющих уширение данной полосы, и

$$D_{\max} \sim 1 - N_0 N^{-1}, \quad N > N_0 \quad (2)$$

при максимальной коррелированности этих колебаний.

Как показано в работе [6], для большинства известных в настоящее время полос регулярности с хорошей точностью выполняется соотношение (1).

Цель настоящей работы — экспериментальная проверка справедливости кластерного приближения для некоторых полос в ИК-спектрах сополимеров этилена с тетрадеятероэтиленом, алленом и бутеном-1 и разработка метода определения средней длины полиметиленового блока в этих сополимерах.

Сополимеры этилена с тетрадеятероэтиленом синтезировали на катализитической системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(CH_3)_2Cl$ в бензол-гептановой смеси при концентрации $[(C_5H_5)_2TiCl_2] = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л и соотношении $Al : Ti = 8$. Процесс проводили при постоянной температуре (293 К) и давлении мономерной смеси ($7,1 \cdot 10^4$ Па). Содержание тетрадеятероэтилена в мономерной смеси изменялось от 0 до 100%, состав мономерной смеси в ходе сополимеризации контролировали масс-спектрометрически [8].

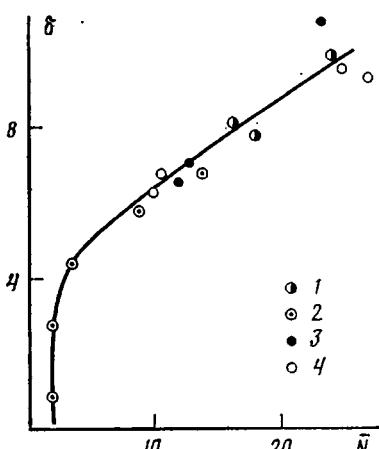
Сополимеры этилена с алленом синтезировали в присутствии катализитической системы $VOCl_3 - (изо-C_4H_9)_3Al$ в гептане при $[VOCl_3] = 1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л и мольном соотношении $Al : V = 2,4$. Процесс проводили при постоянной температуре (293 К) и суммарном давлении смеси мономеров ($7,7 \cdot 10^4$ Па) в условиях постоянного перемешивания жидкой и газовой фаз. Для получения сополимеров различного состава варьировалось содержание аллена в мономерной смеси от 3 до 95 мол.%. В ходе процесса сополимеризации проводили хроматографический контроль состава газовой фазы.

Сополимеры этилена с бутеном-1, как и приведенные выше, получали на катализаторах циглеровского типа [8], в частности использовали бифункциональный никель-ванадиевый катализатор, на котором протекает димеризация этилена с последующей сополимеризацией этилена с бутеном-1. Реакцию проводили в термостатируемом реакторе при перемешивании и постоянном общем давлении и температуре. Реакционной средой служил тщательно очищенный и перегнанный гептан, а со-катализатором — диэтилалюминийхлорид.

Продукты полимеризации выделяли и отмывали от остатков катализатора стандартными методами и высушивали в вакуумном шкафу до постоянного веса, после чего проводили исследования методом ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 при щелевой программе 2 на малых скоростях развертки ($4-10 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$).

В настоящей работе в качестве структурно-чувствительного спектрального параметра использовали отношение δ оптической плотности в максимуме полосы маятниковых колебаний ($\sim 720 \text{ см}^{-1}$) к оптической плотности в максимуме полосы ножничных колебаний (1470 см^{-1}) метиленовых групп. Измеряли зависимость величины δ от среднечисленной длины полиметиленового блока \bar{N}_n . Последнюю рассчитывали из состава сополимера в предположении статистического механизма сополимеризации.

Строго говоря, величина δ зависит не только от N , но и от степени кристалличности полимера. Если воспользоваться моделью, в соответствии с которой полимер состоит из кристаллических и аморфных областей, то в кластерном приближении эти области дадут аддитивный вклад в оптические плотности полос 720 и 1470 см^{-1} . Для интенсивности полосы маятниковых колебаний справедливо выражение (1), причем $N=10$ [5]. Для полосы ножничных колебаний справедливо соотношение (2) и $N=1$. Фрагменты с $N < 4$ не вносят существенного вклада в полосу маятниковых колебаний при частоте 720 см^{-1} , а блоки с $N < 12$ вносят относительно малый вклад в полосу



Зависимость $\delta(\bar{N})$ для сополимеров этилена с бутеном-1 (1), дейтероэтиленом (2), алленом (3) и для n -парафинов (4)

существенного вклада в полосу маятниковых колебаний при частоте 720 см^{-1} , а блоки с $N < 12$ вносят относительно малый вклад в полосу

маятниковых колебаний кристаллической части полимера [6]. Следовательно,

$$\delta = \frac{\alpha \sum_{N=12}^{\infty} w(N) (N^{-1/2} - 10N^{-1/2}) + A(1-\alpha) \sum_{N=4}^{\infty} w(N)}{B\alpha \sum_{N=2}^{\infty} w(N) (1-N^{-1}) + C(1-\alpha)}, \quad (3)$$

где α — степень кристалличности сополимера; $w(N)$ — функция распределения по длинам N регулярных полиметиленовых блоков; A , B и C — константы, являющиеся комбинациями коэффициентов экстинкции.

Измерение степени кристалличности сополимеров с помощью полосы кристалличности 731 см⁻¹ по методике [9] дало для всех использованных образцов сополимеров значения $\alpha=0,4-0,6$.

Приведенные на рисунке экспериментальные данные были описаны с помощью выражения (3) со значениями параметров: $A=5$; $B=2$; $C=7$; $\alpha=0,5$. Тот факт, что большинство экспериментальных точек на рисунке ложится на единую кривую $\delta(N_n)$, соответствующую статистической функции распределения [10]

$$w(N) = \frac{Na^{N-1}}{(1+a)^{N+1}}, \quad a=\text{const}, \quad (4)$$

свидетельствует о справедливости кластерного приближения для сополимеров этилена с тетрадейтероэтиленом, алленом и бутеном-1, а также служит одним из доказательств того, что использованные образцы действительно являются статистическими сополимерами, а не смесью гомополимеров или сополимерами с большими длинами блоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kobayashi M., Akita K., Tadokoro H. // Makromolek. Chem. 1968. V. 118. S. 324.
2. Киссин Ю. В., Чирков Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 11. С. 2443.
3. Киссин Ю. В., Петкова В. И., Чирков Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5. С. 1092.
4. Кумпаненко И. В., Кузнецов А. И., Миронцева Г. А., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 685.
5. Chukanov N. V., Kumpyanenko I. V. // Chem. Phys. Letters. 1988. V. 146. № 3/4. P. 211.
6. Чуканов Н. В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1980.
7. Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С., Шилов А. Е. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 1. С. 145.
8. Помогайло А. Д., Лисицкая А. П., Горькова Н. С., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н., Дьячковский Ф. С. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Вып. 6. Черноголовка, 1977. С. 13.
9. Stein R. S., Sutherland G. B. B. M. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 12. P. 1994.
10. Киссин Ю. В., Визен Е. И. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. С. 185.

Институт химической физики АН СССР
Институт структурной макрокинетики
АН СССР

Поступила в редакцию
1.VII.1988