

развитию крейзов [7]. Пластификация полимера приводит к постепенному увеличению молекулярной подвижности, повышению скорости релаксации напряжения, росту свободного объема. Все это способствует изменению механизма проникновения жидкости в деформируемый полимер от вязкотекучего по пористой структуре крейзов к диффузионному и постепенному исчезновению крейзинга в области стеклования. И наконец, в области высокоэластического состояния малоактивная жидкость не может эффективно проникать в каучукоподобный полимер. Это объясняется тем, что деформация полимера в высокоэластическом состоянии характеризуется высокой скоростью релаксации напряжения и связанным с ней отсутствием концентраторов напряжения. В результате разрыхления полимера не происходит, он деформируется практически без изменения свободного (удельного) объема.

Авторы выражают благодарность А. С. Кечекяну за помощь в проведении оптико-микроскопических исследований,

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шматок Е. А., Уkolova Е. М. III Всесоюз. науч.-техн. конф. по пластификации полимеров. Владимир, 1988. Ч. II. С. 147.
2. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.
3. Шматок Е. А., Козлова О. В., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 6. С. 1428.
4. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974.
5. Волынский А. Л., Александров А. Г., Заварова Т. Б., Скоробогатова А. Е., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 845.
6. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
7. Луковкин Г. М., Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 189.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
31.10.88

УДК 541.64 : 543.422.4 : 547.313.2

В. Л. Ходжаева, Е. Л. Гусева, В. И. Клейнер,
В. Г. Заикин, Б. А. Кренцель, Б. Н. Бобров

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С РАЗВЕТВЛЕННЫМИ ВЫСШИМИ α -ОЛЕФИНАМИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Методом ИК-спектроскопии изучены продукты сополимеризации этилена с разветвленными высшими α -олефинами – 3-метилбутеном-1, 3-метиленпропеном-1 и 3-этилпропеном-1. Разработана методика определения состава сополимеров при содержании сомономера от 1 до 10%. Использованы два метода калибровки: по коэффициентам экстинкции аналитических полос звеньев сомономеров 2016, 1184, 1112 и 905 см^{-1} , вычисленным по спектрам сополимеров, и по механическим смесям гомополимеров. Установлена зависимость кристалличности, плотности, температуры плавления сополимеров от количества введенного сомономера.

До настоящего времени для синтеза линейного ПЭНП, представляющего собой продукт ионно-координационной сополимеризации этилена с небольшим количеством α -олефинов, применяли в основном линейные высшие α -олефины [1]. Для более полного выявления возможностей производства модифицированного ПЭ с регулируемым комплексом свойств

необходимо расширение круга сомономеров с использованием разветвленных высших α -олефинов. Ранее были синтезированы и исследованы сополимеры этилена с винилциклогексаном [2].

Настоящая работа посвящена изучению методом ИК-спектроскопии строения и состава сополимеров этилена с 3-метилбутеном-1 (МБ), 3-метилпентеном-1 (МП) и 3-этилпентеном-1 (ЭП) с содержанием сомономера от 1 до 10 мол.% и влияния состава на некоторые свойства сополимеров.

Сополимеры этилена с МБ, МП, ЭП, а также гомополимеры – ПЭ, ПМБ, ПМП, ПЭП получали сuspensionной полимеризацией соответствующих мономеров в среде разбавителя – n -гептана при 70°, начальном давлении 0,7 МПа, начальной концентрации сомономера 0,05–2 моль/л в присутствии модельной катализитической системы на основе $TiCl_4$ и Al (*изо-C₄H₉*)₃ концентрации $[TiCl_4]=0,05$ моль/л и мольном отношении $Al:Ti=3$ [3].

Образцы сополимеров и механических смесей гомополимеров препарировали в виде пленок толщиной 0,2–1,5 мм горячим прессованием при 140°, образцы гомополимеров ПМБ, ПМП, ПЭП – в виде таблеток с КВг. ИК-спектры регистрировали на спектрометрах «Perkin – Elmer» (модель 577) и «Specord IR-75».

Плотность сополимеров определяли флотационным методом по ГОСТ 16338-77, температуру плавления – по кривым ДТА, снятых на приборе ДСК (Венгрия) в динамическом режиме при скорости повышения температуры 5 К/мин и чувствительности 500 мВ, а также на микрокалориметре ДСМ-2М при скорости нагревания 8 К/мин, навеске 5–6 мг.

На рис. 1 представлены спектры продуктов сополимеризации этилена с МБ, МП и ЭП. Для определения структуры сополимеров с низким содержанием сомономеров необходимо найти критерий образования истинных сополимеров, для определения состава – выделить полосы, нечувствительные к блочности с коэффициентами экстинкции, постоянными в изучаемом диапазоне составов. Исходя из этого были изучены в широком интервале температур спектры гомополимеров, низкомолекулярных модельных соединений, а также продуктов сополимеризации при варьировании состава исходной мономерной смеси.

В качестве аналитической полосы, характеризующей этиленовые звенья в сополимерах этилена со всеми тремя сомономерами использовали комбинационную полосу 2016 см⁻¹ (1295 γ , (CH₂) + 730 γ , (CH₂) и 1303 γ , (CH₂) + 720 γ , (CH₂)), которая, как было показано [2], нечувствительна к кристалличности. Выбор этой полосы в качестве аналитической определялся ее невысоким коэффициентом экстинкции с учетом относительно слабого поглощения звеньев сомономеров в изучаемом диапазоне составов.

В качестве второй аналитической полосы, характеризующей звенья сомономеров, по возможности использовали полосы колебаний, локализованных в боковом привеске и не взаимодействующих с колебаниями основной цепи.

В спектрах гомополимеров ПМБ, ПМП, ПЭП параметры ряда полос изменялись в зависимости от степени стереорегулярности, фазового состояния и температуры.

В спектре ПМБ происходит уменьшение интенсивности полос 1218, 1115, 1050 и 860 см⁻¹ при плавлении полимера [3] и расщепление двух последних при $T < -40^{\circ}$. Эти изменения связаны как с уменьшением конформационной регулярности полимера в расплаве, так и с изменением межмолекулярной упорядоченности. В спектрах продуктов сополимеризации этилена с МБ наблюдается понижение относительной интенсивности всех этих полос с уменьшением содержания МБ, что свидетельствует о чувствительности данных полос к распределению мономерных звеньев в сополимере.

Интенсивность полосы изопропильной группы 1184 см⁻¹ практически не меняется при плавлении гомополимера, и эта полоса выбрана в качестве аналитической для оценки звеньев МБ в сополимерах. Для учета вклада в указанную полосу слабого поглощения деформационного колеба-

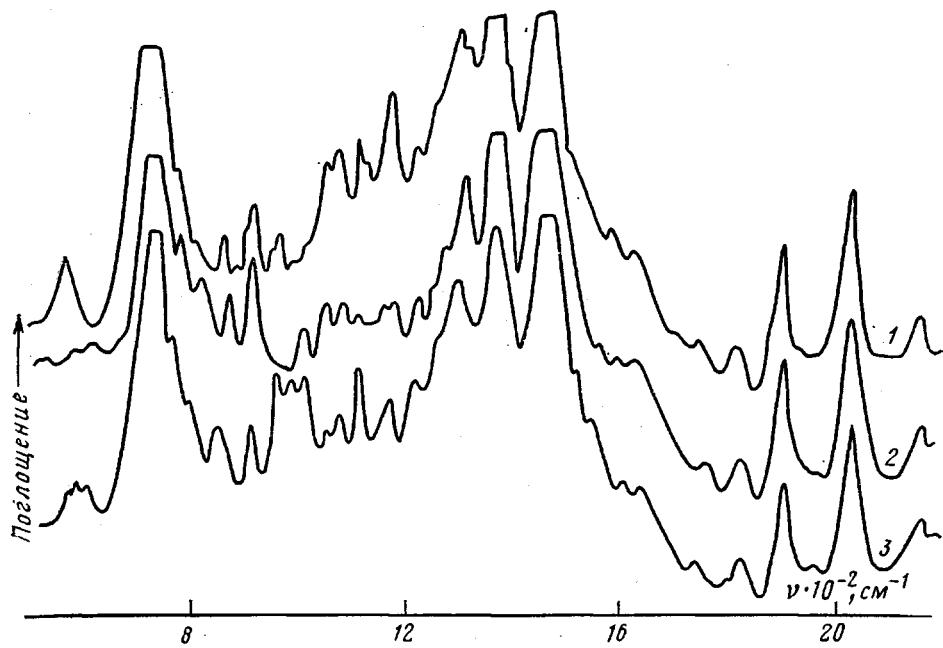


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров этилена с МБ (1), ЭП (2), МП (3) при содержании сомономера ~ 7 мол.%

ния метиленовых групп, наблюдаемого в спектре ПЭ на 1170 см^{-1} , использовали оптический метод компенсации. В луч сравнения спиртфотометра вводили клиновидную пленку ПЭ до полной компенсации полосы 1894 см^{-1} , являющейся комбинацией частот 1170 и 730 см^{-1} .

В спектре ПЭП присутствует полоса 905 см^{-1} , интенсивность которой не зависит от температуры и стереорегулярности полимера. Полоса 905 см^{-1} присутствует в спектрах низкомолекулярных модельных соединений, например 3-этилгексана и, по-видимому, характерна для гем-диэтильной группировки при третичном атоме углерода. В спектрах сополимеров этилена с ЭП вклад в эту полосу поглощения винильной группы на 908 см^{-1} учитывали по полосе винильной группы на 990 см^{-1} : $D_{905}^{\text{ЭП}} = -D_{905} - 0,7D_{990}K_{990}/K_{905} = D_{905} - 1,87D_{990}$.

По данным рентгеноструктурного анализа *втор*-бутильная группа ПМП существует в виде двух конформеров с метильными группами в *гами*- и *транс*-положениях [4]. Оба конформера представлены примерно в равных концентрациях в кристалле и в индивидуальной макромолекуле. Наиболее чувствительны к геометрии бокового привеска мятниковые колебания метильных групп, взаимодействующие с колебаниями метиленовых групп и скелетными колебаниями С—С в области 1100 – 700 см^{-1} [5]. Перераспределение интенсивностей полос в этой области с изменением температуры, связанное с конформационными превращениями *втор*-бутильной группы, наблюдаются как в спектре ПМП, так и в спектрах продуктов сополимеризации этилена с МП, и качественно совпадают с температурными изменениями в спектрах низкомолекулярного модельного соединения 3-метилдодекана.

Учитывая значительную структурную зависимость спектра в данной области и перекрывание ряда полос звеньев МП в спектрах сополимеров поглощением этиленовых звеньев, для оценки содержания МП использовали полосу 1112 см^{-1} . Полоса в этой области, характерная для углеводородов с третичным атомом углерода, наблюдается в спектрах всех трех изучаемых гомополимеров разветвленных α -олефинов. В спектре 3-метилдодекана понижение интенсивности полосы 1112 см^{-1} в жидким

состоянии по сравнению с интенсивностью в твердой фазе, вероятно, имеет конформационную природу. Данный факт, а также возможное участие в этом колебании третичного атома углерода основной цепи вызывает предположение о возможной структурной чувствительности указанной полосы в спектрах сополимеров.

Для проверки этого предположения по спектрам сополимеров этилена с МБ и ЭП измеряли интенсивность полосы в области 1112 см^{-1} (1115 см^{-1} в спектре ПМЕ) в зависимости от содержания сомономера, которое определяли по приведенной ниже методике. В качестве внутреннего стандарта использовали аналитические полосы 1184 см^{-1} (МБ) и 905 см^{-1} (ЭП). Аналогичные измерения выполняли по спектрам сополимеров этилена всех трех видов для полосы 1218 см^{-1} , также включающей колебания третичных атомов углерода. В этом случае в спектрах сополимеров этилена с МП внутренним стандартом служила полоса 1112 см^{-1} .

Как видно из табл. 1, относительная интенсивность полосы 1112 см^{-1} в спектрах сополимеров этилена с МБ и ЭП при содержании сомономера $\sim 11\%$ вдвое меньше, чем в спектрах гомополимеров, и уменьшается при дальнейшем «внутримолекулярном разбавлении». Аналогичная зависимость интенсивности от состава наблюдается в спектрах этих сополимеров и для полосы 1218 см^{-1} .

В случае сополимеров этилена с МП уменьшение относительной интенсивности полосы 1218 см^{-1} с понижением содержания сомономера менее значительно, чем в сополимерах с МБ и ЭП. Это, вероятно, связано с уменьшением интенсивности полосы 1112 см^{-1} при понижении содержания МП подобно тому, как это имеет место в сополимерах этилена с МБ и ЭП.

Результаты, приведенные в табл. 1, отражают чувствительность обеих полос к распределению мономерных звеньев и свидетельствуют о том, что продукты сополимеризации представляют собой истинные сополимеры со статистическим распределением мономерных звеньев.

Анализ статистических сополимеров по полосам сомономеров 1184 и 905 см^{-1} , по-видимому, не чувствительным к блочности, и по полосе 1112 см^{-1} с заметной чувствительностью к длине блоков потребовал двух методов калибровки: по механическим смесям гомополимеров и на основании коэффициентов экстинкции полос, вычисленных по спектрам нескольких пар образцов сополимеров разного состава. В последнем методе структурное подобие исследуемых и эталонных образцов позволило

Таблица 1

Зависимость интенсивности полос 1218 и 1112 см^{-1} от содержания сомономера в сополимерах этилена

Сомономер	Содержание сомономера в сополимере, мол. %	$(D_{1184}/D_a)_{\text{сп}}$	$(D_{1184}/D_a)_{\text{сп}}/(D_{1112}/D_a)_{\text{гп}}$
		$(D_{1112}/D_a)_{\text{гп}}$	
МБ	11,0	0,47	0,5
	7,7	0,34	0,4
	3,7	0,33	0,24
ЭП	14,0	0,72	0,51
	11,2	0,64	0,47
	6,5	0,62	0,43
	4,1	0,49	0,30
МП	14,2	0,88	—
	11,8	0,87	—
	6,3	0,78	—
	3,7	0,75	—

Примечание. Подстрочные индексы «а», «сп», «гп» относятся к аналитической полосе, сополимеру и гомополимеру соответственно.

свести к минимуму возможное влияние структурной зависимости аналитических полос на результаты измерений.

Калибровочные кривые, построенные по спектрам механических смесей гомополимеров методом наименьших квадратов, описываются формулами

$$c_{\text{МБ}}^{\text{м}} = 8,8D_{1184}/D_{2016}$$

$$c_{\text{ЭП}}^{\text{м}} = 7,0D_{905}/D_{2016} + 0,2$$

$$c_{\text{МП}}^{\text{м}} = 8,8D_{1112}/D_{2016} + 0,1,$$

где $c_{\text{МБ}}^{\text{м}}$, $c_{\text{ЭП}}^{\text{м}}$, $c_{\text{МП}}^{\text{м}}$ — содержание звеньев сомономера в сополимере, мол. %. Точность измерения ± 6 отн. %.

По второму методу калибровки рассчитали относительные коэффициенты экстинкции полосы 2016 см⁻¹ и полосы сомономера по спектрам двух образцов разного состава, считая, что количество звеньев этилена вдвое меньше количества метиленовых групп, вносящих вклад в полосу 2016 см⁻¹, и сумма мольных долей этилена и сомономера в сополимере равна единице. При этом методе калибровки аналитические выражения для определения состава имеют вид

$$c_{\text{МБ}}^{\text{сп}} = \left[D_{1184}/D_{2016} / \left(\frac{K_{1184}}{K_{2016}} + \frac{D_{1184}}{D_{2016}} \right) \right] \cdot 100$$

$$c_{\text{ЭП}}^{\text{сп}} = \left[D_{905}/D_{2016} / \left(\frac{K_{905}}{K_{2016}} + \frac{D_{905}}{D_{2016}} \right) \right] \cdot 100$$

$$c_{\text{МП}}^{\text{сп}} = \left[D_{1112}/D_{2016} / \left(\frac{K_{1112}}{K_{2016}} + \frac{D_{1112}}{D_{2016}} \right) \right] \cdot 100,$$

Таблица 2

Определение состава сополимеров этилена

Сомономер	Содержание сомономера в исходной реакционной смеси, мол. %	Содержание сомономера в сополимере (мол. %) при калибровке		α , отн. %
		по сополимерам $c_{\text{сп}}^{\text{сом}}$	по механическим смесям с сом	
МБ	0,05	0,9	0,8	+11
	0,10	1,1	1,0	+9
	0,21	1,5	1,4	+6,7
	0,41	3,7	3,6	+2,7
	0,62	7,7	7,8	-1,3
	0,83	11,0	11,6	-5,5
ЭП	0,1	1,5	1,5	0
	0,2	2,2	2,1	+4,5
	0,3	2,3	2,2	+4,3
	0,5	4,0	3,8	+5,0
	0,7	4,5	4,3	+4,4
	1,0	6,5	6,2	+4,6
	1,5	11,3	11,2	+0,9
	2,0	14,0	14,3	-2,1
МП	0,5	2,8	2,0	+28,6
	0,6	3,7	2,7	+27,0
	0,7	4,2	3,0	+28,6
	0,75	4,5	3,3	+26,7
	1,0	6,3	4,6	+27,0
	1,3	7,0	5,1	+27,1
	1,5	11,8	9,1	+22,9
	2,0	14,2	10,8	+23,9

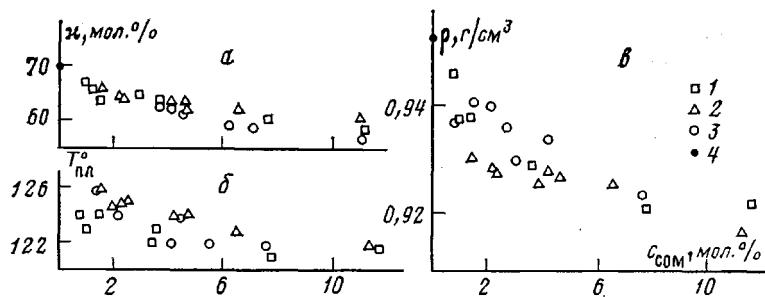


Рис. 2. Зависимость кристалличности (α), температуры плавления (β) и плотности (γ) от содержания МВ (1), ЭП (2) и МП (3) в сополимерах этилена. Приведены также соответствующие значения для ПЭ (4)

где $K_{1184}/K_{2016}=10,6$, $K_{905}/K_{2016}=12,2$, $K_{1112}/K_{2016}=7,6$ вычислили по четырем парам образцов сополимеров этилена с каждым сомономером.

Результаты анализа сополимеров по двум методам калибровки (табл. 2) свидетельствуют о том, что для сополимеров этилена с МВ и ЭП результаты двух методов удовлетворительно согласуются между собой.

Расхождение $\alpha=100(c_{\text{соп}}^{\text{сп}} - c_{\text{соп}}^{\text{м}})/c_{\text{соп}}^{\text{сп}}$ в изучаемом диапазоне составов находится в пределах точности измерений. Это является дополнительным подтверждением независимости выбранных аналитических полос от блочности. Более существенные расхождения (до 28%) характерны для сополимеров этилена с МП, что объясняется отмеченной выше чувствительностью полосы 1112 см^{-1} к распределению звеньев. В данном случае зависимость аналитической полосы от структуры, отражающая значительную структурную чувствительность спектра самого гомополимера, исключает использование механических смесей гомополимеров в качестве моделей сополимеров этилена с МП.

Введение небольшого количества разветвленного α -олефина в ПЭ заметно снижает кристалличность ПЭ-типа, которую определяли по полосе кристалличности 1894 см^{-1}

$$\chi_{\text{сп}} = \chi_{\text{ПЭ}} D_{1894}^{\text{сп}} D_{2016}^{\text{ПЭ}} / D_{2016}^{\text{сп}} D_{1894}^{\text{ПЭ}},$$

где $\chi_{\text{сп}}$ и $\chi_{\text{ПЭ}}$ — содержание кристаллической фазы в сополимере и в эталонном образце ПЭ, мол.%. Как видно на рис. 2, уменьшение кристалличности коррелирует со снижением плотности и температуры плавления при увеличении содержания сомономера в сополимерах.

Следует отметить, что указанные свойства линейного ПЭНП определяются в основном содержанием разветвленного сомономера и практически не зависят от природы изоалкильного заместителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веселовская Е. В., Северова Н. Н., Дунтов Ф. И., Голосов А. П., Карасев А. Н., Гольденберг А. Л., Крейцер Т. В., Бухгалтер В. И. Сополимеры этилена. Л., 1983. 224 с.
2. Ходжаева В. Л., Погоцкая Е. Л., Клейнер В. И., Заикин В. Г., Кренцель Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1306.
3. Кренцель Б. А., Клейнер В. И., Стоцкая Л. Л. Высшие полиолефины. М., 1984. 184 с.

4. *Petraccone V., Ganis P., Corradini P., Montagnoli G.* // *Europ. Polymer J.* 1972. V. 8, № 1. P. 99.
 5. *Benedetti E., D'Ulivo A.* // *Chimie et industrie.* 1981. V. 63. № 7/8. P. 520.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
04.11.88

УДК 541.64 : 533.7

В. Н. Белоусов, В. В. Балан, А. К. Микитаев

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИСУЛЬФОНА

Приведены результаты исследования проницаемости, диффузии и сорбции ряда газов в полисульфоне. Показано, что зависимости параметров переноса от температуры в диапазоне 293–373 К описываются линейными уравнениями аррениусовского типа при высоких коэффициентах корреляции. Полученные зависимости коэффициентов диффузии и энергий активации диффузии от размера молекул газов, а также коэффициентов сорбции и ее теплот от силовой постоянной этих газов являются линейными с надежностью, большей 0,95.

Исследование переноса газов в стеклообразных теплостойких полимерах имеет значение с точки зрения оценки возможностей использования этих полимеров как в качестве герметизирующих материалов, так и для создания селективных мембранных [1–3]. Кроме того, поскольку теплостойкие полимеры рассчитаны на длительную эксплуатацию при повышенных температурах, процессы переноса играют существенную роль в термической и термоокислительной деструкции этих полимеров. Однако количество исследований в этой области сравнительно невелико; так, для полисульфона (ПСФ) известна только работа [4], в которой изучен перенос четырех газов в экструдированных пленках при 308 К.

В данной работе приведены результаты исследования проницаемости, диффузии и сорбции He, H₂, N₂, Ar, O₂, CO₂, CH₄ в ПСФ, синтезированном на основе бисфенола А и дихлордифенилсульфона; ММ составляла (3,0–3,5) · 10⁴. Образцы готовили в виде пленок толщиной 50 мкм поливом на стекло раствора ПСФ в хлороформе. После формирования пленки досушивали в вакуумном термошкафу при 390 К до постоянного веса. Измерения проницаемости и диффузии проводили в диапазоне температур 293–373 К на газохроматографической установке по методикам, изложенным в работах [2, 5]. Параметры сорбции определяли из соотношения

$$P = DS, \quad (1)$$

где P , D и S – коэффициенты проницаемости, диффузии и сорбции соответственно. Перепад давления газов на образце составлял 0,1 МПа. Терmostатирование измерительной ячейки проводили в циркуляционном воздушном термостате с точностью 0,5 К. Хроматограф калибровали по всем перечисленным газам методом абсолютной калибровки прецизионным дозатором барабанного типа. Использованные газы имели содержание основного компонента не ниже 99,9% и были свободны от влаги. Экспериментальные результаты обрабатывали методами регрессионного анализа [6].

Результаты измерений проницаемости представлены на рис. 1. Для всех газов зависимости $\ln P$ от обратной температуры линейны, а зависимость P от T для ПСФ описывается уравнением аррениусовского типа

$$P = P_0 \exp \left\{ \frac{E_P}{RT} \right\}, \quad (2)$$