

му диэпоксидному мономеру, высокореакционноспособные молекулы которого способны к сшиванию под действием даже катализитических количеств примесей. Как видно из дифрактограмм (рис. 2, кривые 3 и 5) мономера в нематическом состоянии и мономера, отверженного при 473 К, характер расположения мезогенных фрагментов при сшивании не изменяется. Очевидно, что в условиях проведения эксперимента сшивка диэпоксидного жидкокристаллического мономера носит неконтролируемый характер. Это ведет к тому, что при многократной перекристаллизации мономера экзотермический пик на термограмме сдвигается в область более высоких температур до 533 К. Вопрос о контролируемой реакции отверждения диэпоксидного мономера в ЖК-состоянии является предметом дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С. П. // Хим. волокна. 1981. № 4. С. 13.
2. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979. С. 233.
3. Серебрякова И. И., Гурьева Л. Л., Цукрук В. В., Шилов В. В., Тарасов В. П., Ерофеев Л. Н., Розенберг Б. А. А. с. 1541209 СССР // Б. И. 1989. № 5.
4. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
5. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Кругляк Н. Е., Гомза Ю. П. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982.
6. Lipatov Yu. S., Tsukruk V. V., Shilov V. V. // J. Macromolec. Sci. Revs. 1984. V. 24. № 2. P. 173.
7. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М., 1963.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
18.05.90

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

УДК 541.64 : 539.2

© 1991 г. Л. М. Злотников, С. Я. Хайкин, Е. Л. Пономарева,
Т. В. Яшина, Г. Л. Молодунова, В. А. Григорьев,
В. П. Будтов

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО НА ТИТАН-МАГНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Методом ИК-спектроскопии в сочетании с ГПХ исследованы закономерности образования концевых групп в цепях ПЭ. Установлено хорошее совпадение между значениями \bar{M}_n ПЭ, определенных методом ГПХ и рассчитанных по данным ИК-спектроскопии. Проведено сопоставление данных по содержанию метильных и винильных групп на цепь ПЭ, рассчитанных непосредственно по данным ИК-спектроскопии и ГПХ и с использованием констант скоростей ограничения роста макроцепи ПЭ.

Исследование молекулярной структуры ПЭ является одним из методов получения информации о механизме процесса катализитической полимеризации этилена [1]. Подобная информация, достоверность которой существенно возросла благодаря ИК- и ЯМР-спектроскопии высокого разрешения, становится еще более ценной при совместном рассмотрении данных о молекулярной структуре и ММР полиэтилена. При этом, в частности, появляется возможность сопоставления значений \bar{M}_n ПЭ, определенных методом ГПХ и рассчитанных по данным ИК-спектроскопии. В настоящей работе данный подход был применен к ПЭ, синтезированному на титан-магниевом катализаторе (ТМК).

Условия синтеза и молекулярная структура образцов ПЭ

T, K	[H ₂], об. %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$		CH ₃ —		CH ₂ =CH—		CH ₂ =CR ₂	
		по ГПХ	по ИК- спектро- скопии	на 1000 С	на цепь	на 1000 С	на цепь	на 1000 С	на цепь
323	15	80	120	0,2	1,4	0,03	0,17	0,01	0,057
333	15	56	64	0,4	1,6	0,04	0,16	0,01	0,040
343	15	43	51	0,5	1,5	0,05	0,15	0,01	0,031
353	15	38	42	0,6	1,6	0,06	0,16	0,01	0,027
363	15	36	36	0,7	1,8	0,07	0,18	0,01	0,026
353	0	330	400	0,03	1,2	0,04	0,94	0,01	0,24
353	22,5	26	32	0,8	1,5	0,08	0,15	0,02	0,037
353	30	18	15	1,1	1,4	0,08	0,10	0,03	0,039
353	45	13	10	2,1	2,0	0,08	0,075	0,04	0,037

Полимеризацию этилена в гексане на катализитической системе TiCl_{4-n}(OPh)_n/MgCl₂·P (*n*~1, P – полимерный углеводород) – Al(*изо*-Bu)₂H проводили по обычной методике [2]. ММР ПЭ определяли методом ГПХ в *o*-дихлорбензole при 408 K на гель-хроматографе «Waters-200» и рассчитывали согласно работе [3]. Молекулярную структуру ПЭ исследовали методом ИК-спектроскопии на фурье-спектрометре фирмы «Перкин – Эльмер» (модель 1700) в прессованных пленках толщиной 0,5 мм. При этом погрешность в определении CH₃-групп оценивали в ±0,1/100 С, содержание двойных связей разного типа определяли с точностью до ±0,02/1000 С.

Значение \bar{M}_n ПЭ исходя из данных ИК-спектроскопии, рассчитывали по формуле

$$\bar{M}_n = \frac{28 \cdot 1000}{m+l}, \quad (1)$$

где *m* и *l* – соответственно число CH₃- и винильных групп на 1000 атомов углерода.

В таблице приведены данные о молекулярной структуре ПЭ в зависимости от условий его получения. Видно, что общее содержание CH₃-групп в ПЭ (в таблице на 100 атомов С) заметно возрастает с увеличением как температуры полимеризации (при 15% H₂), так и [H₂] при 353 K. Все образцы ПЭ характеризуются сравнительно низкой ненасыщенностью в основном винильного типа. Содержание винилиденовых (CH₂=CR₁–R₂)-групп в несколько раз ниже, а *транс*-винилиденовые (R₁–CH=CH–R₂)-группы практически отсутствуют (регистрируются в количестве 0,01/1000 атомов углерода только при [H₂] более 20 об. %). На рис. 1 сопоставлены значения \bar{M}_n ПЭ, определенные по ГПХ и рассчитанные по формуле (1) как функции температуры полимеризации и [H₂].

Учитывая хорошее совпадение значений \bar{M}_n , установленных двумя независимыми методами, рассмотрим также данные таблицы по содержанию CH₃-групп и двойных связей, приходящихся на одну макрочепь ПЭ (при расчете использовали значения \bar{M}_n по ГПХ). Видно, что число CH₃-групп в обеих сериях опытов приближается к ожидаемому значению, равному двум. Это означает, что все идентифицируемые CH₃-группы являются концевыми, а цепь ПЭ не имеет боковых ответвлений. Естественно, что активизация переноса макрочепей ПЭ на H₂ понижает долю макромолекул ПЭ, закончивших рост цепи передачей на мономер. Фактически же число винильных групп на цепь ПЭ понижается только с увеличением [H₂], но почти не зависит от температуры полимеризации при постоянной концент-

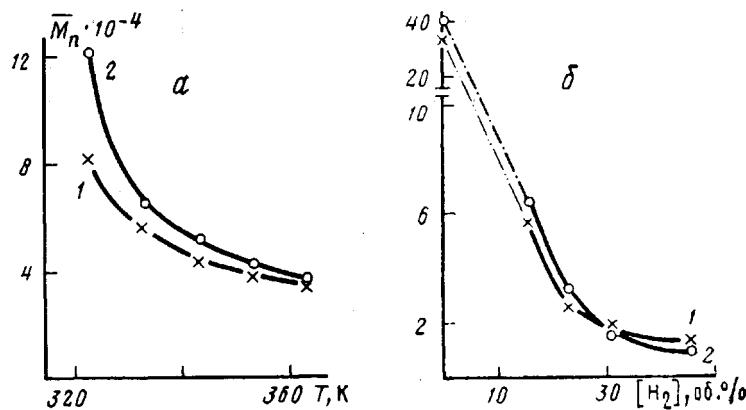


Рис. 1. Сопоставление величины \bar{M}_n ПЭ как функции температуры полимеризации при $[H_2]=15\%$ от объема газовой фазы (а) и функции концентрации водорода при 353 К (б). 1 – данные ГПХ, 2 – данные ИК-спектроскопии

рации H_2 . Это может быть следствием того, что энергия активации реакции передачи макроцепи ПЭ на мономер сравнительно высока. При полимеризации этилена в отсутствие H_2 , когда процесс ограничения роста макроцепей ПЭ мономером становится определяющим [4], можно ожидать, что число винильных и метильных групп на цепь ПЭ будет близко к единице. Для винильных групп расчетное значение этой величины находится в очень хорошем соответствии с ожидаемым; для CH_3 -групп незначительное повышение расчетной величины (1,2) может определяться процессом переноса части макроцепей на $Al(iso-Bu)_2H$ – в этом случае образуются макроцепи, содержащие две концевые CH_3 -группы.

Переходя к рассмотрению результатов идентификации винилиденовых групп необходимо отметить, что анализ соответствующих данных сильно осложнен как отсутствием общепринятых представлений о механизме образования этих групп при гомополимеризации этилена, так и низким содержанием последних при $[H_2]$ ниже 20 об. % – идентифицированные значения ($\sim 0,01/1000$ атомов С) находятся на уровне экспериментальной погрешности. Образование в ПЭ концевых винилиденовых групп в принципе возможно при ограничении роста макроцепи ПЭ α -олефинами (моно- или олигомерными) при образовании последних в полимеризационной системе наряду с ПЭ. Кроме того, при данном допущении следует ожидать и сополимеризации α -олефинов с этиленом, чему противоречат данные о содержании в ПЭ групп CH_3 , или же предположить, что эти гипотетические α -олефины в силу особенностей своего строения способны к участию только в актах ограничения роста, но не роста макроцепи ПЭ.

В свете сказанного выше очевидно, что приведенные в таблице данные о содержании винилиденовых групп можно рассматривать лишь как характерные величины и для обоснованного суждения о закономерностях образования данных групп необходимы специальные исследования.

Информация о значениях (при 353 К) отношений констант скоростей реакции переноса макроцепей ПЭ на H_2 , мономер и $Al(iso-Bu)_2H$ к константе скорости роста макроцепи (соответственно $k_0^{H_2}/k_p$, k_0^M/k_p и k_0^{Al}/k_p), полученная для данной катализитической системы [4], позволяет прогнозировать, не только ММ полиэтилена, но и интенсивность реакций ограничения роста макроцепи ПЭ и соответственно вероятности содержания групп CH_3 и $CH_2=CH$ в цепи ПЭ.

Очевидно, что обратная среднечисленная степень полимеризации $1/n$ определяется суммой вероятностей P ограничения макроцепи ПЭ мономе-

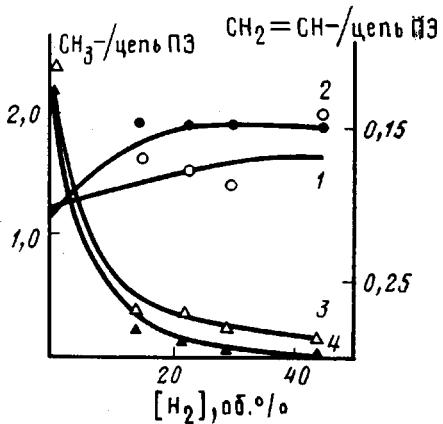


Рис. 2. Число CH₃- (1, 2) и CH₂=CH=групп (3, 4) на цепь ПЭ как функция [H₂] при 353 К. 1, 3 – данные таблицы, 2, 4 – расчет по уравнениям (6) и (7)

ром (P_m), водородом (P_{H_2}) и Al(iso-Bu)₂H (P_{Al}), т. е.

$$P = P_m + P_{H_2} + P_{Al} \quad (2)$$

При этом P_{H_2} и P_{Al} приводят к образованию макроцепей с двумя CH₃-группами, а P_m – с одной группой CH₃- и одной CH₂=CH-. Отсюда

$$P_{CH_3} = \frac{P_m + 2P_{Al} + 2P_{H_2}}{P_m + P_{Al} + P_{H_2}} \quad (3)$$

$$P_{CH_2=CH} = \frac{P_m}{P_m + P_{Al} + P_{H_2}} \quad (4)$$

Учитывая, что для данной катализитической системы [4]

$$\frac{1}{n} = \frac{k_0^{Al}[Al(iso-Bu)_2H]}{k_p C_m} + \frac{k_0^{H_2}[H_2]}{k_p C_m} + \frac{k_0^m}{k_p} \quad (5)$$

(C_m – концентрация мономера в зоне реакции) и предполагая независимость величины k_p от [H₂], при объединении уравнений (3), (4) и (5) получаем

$$P_{CH_3} = \frac{k_0^m C_m + 2k_0^{Al}[Al(iso-Bu)_2H] + 2k_0^{H_2}[H_2]}{k_0^m C_m + k_0^{Al}[Al(iso-Bu)_2H] + k_0^{H_2}[H_2]} \quad (6)$$

$$P_{CH_2=CH} = \frac{k_0^m C_m}{k_0^m C_m + k_0^{Al}[Al(iso-Bu)_2H] + k_0^{H_2}[H_2]} \quad (7)$$

На рис. 2 сопоставлены данные о содержании метильных и винильных групп, приходящихся на одну макроцепь ПЭ, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии и M_n (таблица, эксперимент) и по уравнениям (5) и (6). Расчетные данные о содержании CH₃-групп почти не отличаются от ожидаемой величины, равной 2,0. Для уравнения (6) этот результат представляется очевидным, поскольку

$$k_0^{H_2}[H_2] \gg k_0^m C_m + k_0^{Al}[Al(iso-Bu)_2H]$$

В отношении же содержания винильных групп видно, что расхождение между экспериментальными и расчетными данными нарастает симметрично [H₂], т. е. фактический вклад ограничения макроцепей ПЭ мономером оказывается существенно выше, чем это следует из уравнения (7). Подобное расхождение можно объяснить неадекватностью принятого до-

пущения о независимости k_p от H_2 и соответственно неправомерностью перехода к уравнению (7), не учитывающего изменение k_p . Альтернативная вариациям k_p возможность связана с зависимостью C_m от $[H_2]$ — в работе [4] величину C_m/k_p определяли в отсутствие H_2 . Допуская, что в присутствии H_2 происходит лабилизация переноса макроцепей ПЭ на мономер с ростом $[H_2]$, отношение $k_o^{H_2}/k_p$, приведенное в [4], оказывается завышенным, что в свою очередь может быть причиной превышения расчетного содержания CH_3 -групп над экспериментальным (рис. 2). В целом полученные результаты указывают на возможность изменения кинетических характеристик активных центров в присутствии H_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хогэн Дж. // Катализ в промышленности. Т. 1/Под ред. Лича Б. М., 1986. С. 176.
2. Злотников Л. М., Семенова А. С., Пономарева Е. Л., Стефанович Л. Г., Будтов В. П. // Каталитические и инициирующие системы для синтеза и модификаций полимеров. Л., 1984. С. 8.
3. Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2152.
4. Злотников Л. М., Пономарева Е. Л., Коротков С. И., Будтов В. П., Григорьев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 892.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
23.05.90

УДК 541.64 : 532.72 : 546.212

(C) 1991 г. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, Н. Т. Неруш

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО НАБУХАНИЯ В МЕТАНОЛЕ НА СОРБЦИЮ И ДИФФУЗИЮ ВОДЫ В СЕТЧАТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Изучено влияние степени предварительного набухания в метаноле и режима его удаления на водопоглощение линейного ПММА и сетчатых сополимеров ММА, содержащих спивающие агенты разной степени жесткости. Набухание в сочетании с лиофильной сушкой во всех случаях приводит к увеличению скорости поглощения воды и равновесного количества ее в полимерах. При удалении метанола из набухших сополимеров путем испарения происходит как увеличение, так и уменьшение равновесного водопоглощения и скорости этого процесса в зависимости от степени жесткости спивающего агента.

Во многих работах отмечалось влияние предыстории полимеров на их свойства. Это связано с тем, что в зависимости от условий приготовления в полимере создается различная структура, которую тем или иным способом можно заморозить, и в таком замороженном метастабильном состоянии полимер может находиться длительное время, обладая определенным комплексом свойств [1].

Цель настоящей работы — выяснить влияние предыстории получения образцов линейных и сетчатых полиакрилатов на их способность поглощать воду.

Объектами исследования¹ служили образцы линейного ПММА ($M=$

¹ Приносим благодарность Е. Ф. Самарину за предоставление объектов исследования.