

УДК 541.64:533.15

## ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ ИЗОТАКТИЧНОСТИ

© 1993 г. В. И. Клейнер\*, С. М. Шишацкий\*, Ю. П. Ямпольский\*,  
И. Б. Кевдина\*\*, Н. Н. Кузьмин\*, Б. А. Кренцель\*

\*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

\*\*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 14.01.93 г.

Для исследования влияния стереорегулярности на транспортные свойства поли-4-метилпентена-1 в присутствии нанесенного титан-магниевого катализатора осуществлена полимеризация 4-метилпентена-1 в массе мономера. Для полученных образцов поли-4-метилпентена-1 с содержанием изотактической фракции в 58 - 98% определены коэффициенты проницаемости газов, осуществлен рентгеноструктурный анализ и получены аннигиляционные спектры времен жизни позитронов. Показано, что степень изотактичности в пределах разброса не влияет на коэффициенты проницаемости газов. Не меняются также степень кристалличности, особенности кривых рассеяния рентгеновского излучения и параметры аннигиляционных спектров, что свидетельствует о неизменности свободного объема полимера. Отсутствие ощутимых эффектов микротактичности на проницаемость и другие физические свойства поли-4-метилпентена-1 объяснено особо рыхлой упаковкой цепей этого полимера.

Связь структуры и транспортных свойств полимеров (коэффициентов проницаемости и диффузии, а также коэффициентов растворимости и параметров изотерм сорбции) привлекает в последние годы большое внимание исследователей [1 - 3]. В частности, удалось установить, какое влияние на коэффициенты проницаемости оказывает введение тех или иных боковых групп, их симметрия, наличие спайсеров, полярность заместителей и т.д. Не вызывает сомнения, что транспортные свойства должны зависеть и от пространственного строения полимеров: например, *ортото-* или *пара*-замещения ароматических ядер или *цикло-транс*-конфигурации при двойных связях, входящих в основную цепь полимеров. Однако подобные данные в литературе за редкими исключениями отсутствуют.

К числу факторов, способных влиять на транспортные свойства полимеров, следует отнести микротактичность замещения основной цепи виниловых полимеров. Изотактические и синдиотактические формы полиалкилметакрилатов заметно отличаются температурами стеклования и плотностями [4]. Это позволяет ожидать у них различий в транспортных и термодинамических свойствах. Соответственно Мин и Пол [5] изменили коэффициенты проницаемости *P*, диффузии *D* и растворимости *S* изотактического и синдиотактического ПММА, а также атактических образцов этого полимера по отношению к ряду газов. Было обнаружено, что для изотактического

ПММА характерны значения *P*, *D* и *S*, существенно более низкие по сравнению с атактическим. В ряду рассмотренных образцов ПММА значения *P* экспоненциально возрастают с увеличением синдиотактических диад в полимере. Все это удается объяснить исходя из представлений о более плотной упаковке цепей изотактического ПММА.

Анализируя результаты работы [5], следует иметь в виду, что ПММА, как стереорегулярный, так и атактический, является одним из наименее проницаемых стеклообразных полимеров. Представляло интерес выяснить, в какой степени эффекты, вызванные особенностю упаковки цепей с разной микротактичностью, т.е. свободным объемом полимеров, скажутся в случае полимеров с более рыхлой упаковкой и значительным свободным объемом.

В настоящей работе влияние микротактичности на проницаемость изучено на примере поли-4-метилпентена-1 (ПМП) – аморфно-кристаллического полиолефина, обладающего весьма высокими коэффициентами газопроницаемости.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили образцы ПМП, представляющие собой продукты ионно-координационной полимеризации 4-метилпентена-1 в массе мономера. Полимеризацию проводили в присутствии каталитической системы на

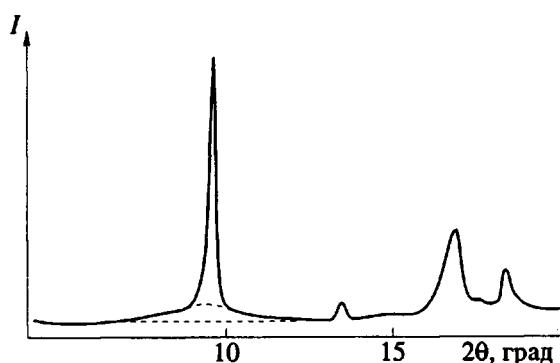


Рис. 1. Рентгенограмма в больших углах для ПМП со степенью изотактичности 58.4%. Штриховой линией выделено аморфное гало.

основе нанесенного титан-магниевого катализатора, содержащего 2% Ti, и триизобутилалюминия. Образцы ПМП с различной степенью изотактичности получали, варьируя концентрацию стереорегулятора, в качестве которого применяли триметилметоксисилан. Индекс изотактичности полимера (%), характеризующий стереоспецифичность каталитической системы и стереорегулярность ПМП, определяли как содержание фракции, нерастворимой в кипящем гептане (время фракционирования 12 ч). Образцы ПМП для определения газопроницаемости готовили следующим образом. Пленки в форме дисков диаметром 64 мм и толщиной 50 - 130 мкм получали прессованием порошкообразного ПМП при температуре 250°C и давлении 15 МПа в течение 3 мин с последующим медленным охлаждением (1 град/мин) до 80°C, снятием давления и охлаждением образца до комнатной температуры. Проницаемость образцов измеряли масс-спектрометрическим методом [6]. Плотность образцов, измеренная методом гидростатического взвешивания в изопропаноле, лежала в пределах 0.83 - 0.85 г/см<sup>3</sup>. Спектр времен жизни при аннигиляции позитронов определяли на установке "Ортек"; методика определения описана в работе [7].

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости  $P$  ПМП при 22°C

Степень изотактичности, %	Степень кристалличности, %	Значения $P(Ba)$ для газов			
		H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
58	52	134	34	9.4	17
85	60	207	22	11	-
95	60	179	25	6.1	9.4
98	50	-	44	11	15
90*	62	193	24	6.4	9.6

\* Темплен.

Рентгеновские измерения проводили на автоматическом дифрактометре "Rigaku" с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена картина рассеяния от ПМП со степенью изотактичности 58.4%. Варьирование степени изотактичности в пределах от 98 до 58% незначительно сказывается на кривых рассеяния, которые аналогичны показанной на рис. 1. Во всех случаях параметры элементарной ячейки одинаковы:  $a = b = 18.64 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.52 \text{ \AA}$ . Эти величины близки к параметрам элементарной ячейки, приведенным ранее в ряде работ [8 - 10]. Степени кристалличности (табл. 1) в рассмотренных образцах также постоянны в пределах точности определения этой величины. В случае образца со степенью изотактичности 58% наблюдается некоторое увеличение параметров ячейки:  $a = b = 18.76 \text{ \AA}$ . Для всех представленных в табл. 1 образцов положение максимума аморфного гало остается неизменным.

В табл. 1 представлены коэффициенты проницаемости по отношению к ряду газов образцов ПМП, степень изотактичности которых варьировали в пределах 58 - 98%. Там же приведены соответствующие степени кристалличности. Как видно, понижение содержания атактической фракции с 42 до 2% не сопровождается заметным изменением газопроницаемости.

Поскольку транспортные свойства ПМП неоднократно изучали в прошлом, найденные в работе коэффициенты проницаемости представляло бы интерес сравнить с результатами других исследований этого полимера. Недавно коэффициенты проницаемости были измерены для образцов ПМП с варьируемой в широких пределах степенью кристалличности [11]. Для промышленных образцов ПМП со степенью кристалличности в пределах 51 - 76% при 35°C приводятся следующие значения  $P$  для разных газов, Ba: водород - 125 - 146, кислород - 25 - 34, азот - 5.9 - 9.2, метан - 13 - 19. Таким образом, изученные в настоящей работе специально синтезированные и промышленные образцы (темплен, см. табл. 1), а также данные работы [11] существенно не отличаются по газопроницаемости.

Сравнение транспортных свойств стереорегулярных ПММА и ПМП показывает, что наблюдается резкий контраст в поведении этих полимеров: для ПММА изотактический полимер на ~1 порядок менее проницаем по сравнению с синдиотактическим, тогда как для ПМП изотактичность практически не влияет на транспортные свойства. Можно предполагать, что это различие обусловлено резкими отличиями свободного объема в ПММА и в ПМП. Согласно Мину и Полу [5], свободный объем в изотактическом и синдиотактическом ПММА равен соответственно 8.3 и 11%. Свободный объем ПМП, оцененный по

экспериментально измеренной плотности полимера и ван-дер-ваальсовому объему, подсчитанному с помощью метода групповых вкладов Бонди [12], составляет 18.6%.

Метод аннигиляции позитронов, как было показано ранее [7, 13], позволяет делать оценки свободного объема в полимере, причем между находимым этим методом свободным объемом (или параметрами спектра времен жизни позитронов) и коэффициентами диффузии газов наблюдаются корреляции. В настоящей работе спектры времен жизни при аннигиляции позитронов были измерены при комнатной температуре ( $\sim 22^\circ\text{C}$ ) для образцов с разной изотактичностью. Ранее нами было показано, что для стеклообразных полимеров с высоким свободным объемом, в частности для политриметилсилилпропина, лучшее описание аннигиляционных спектров получается при обработке данных в приближении не трехкомпонентного, а для четырехкомпонентного спектра [14]. В связи с этим первичные экспериментальные данные обрабатывали параллельно в рамках обоих приближений. Было показано, что в данном случае трехкомпонентный спектр дает существенно лучшее описание. Для четырехкомпонентного спектра резко возрастают ошибки определения времен жизни  $\tau_i$ , которые становятся соизмеримыми с определяемыми величинами  $\tau_i$ . Соответственно были найдены трехкомпонентные спектры времен жизни, которые представлены в табл. 2. Найденные значения времен  $\tau_i$  и соответствующих статистических весов оказались очень близкими к измеренным ранее [7] для промышленного образца ПМП величинам. Анализ данных табл. 2 показывает, что изменение степени изотактичности с 58 до 98% не сопровождается заметными изменениями параметров спектров времен жизни.

Нами были синтезированы образцы, в которых степень изотактичности варьировалась в более широких пределах, чем те, что приведены в табл. 1. Однако при степени изотактичности менее 58% хрупкость приготавляемых пленок не позволила провести измерения их проницаемости. Между тем и для них был проведен рентгеноструктурный анализ.

Так, для образца, растворимого в кипящем гептане и обладающего минимальной степенью изотактичности (мы его будем условно называть атактическим ПМП), степень кристалличности оказалась 30%, а параметры элементарной ячейки совпали с соответствующими параметрами для изотактического ПМП. Такое поведение является достаточно необычным для частично кристаллических полиолефинов, для которых появление нарушений цепи, и в частности изменение микротактичности, обычно приводит к изменению параметров элементарной ячейки. Это обстоятельство требует более аккуратного рассмотрения.

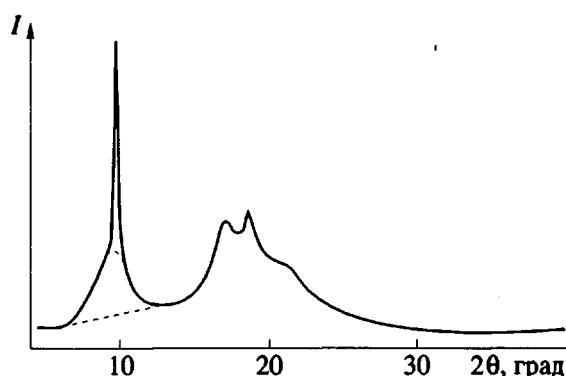


Рис. 2. Рентгенограмма в больших углах для образца "атактического" ПМП. Штриховой линией выделено аморфное гало.

Анализ рассеяния от некристаллической составляющей (рис. 2) показал положение максимума аморфного гало  $2\theta$  равное  $9.06^\circ$ , что заметно ниже, чем значение, наблюдающееся для изотактического ПМП ( $2\theta = 9.32^\circ$ ). В работах [10, 15], было обнаружено, что некристаллическая составляющая изотактического ПМП однородна и характеризуется нематическим типом упаковки макромолекул с сохранением спиральной конформации типа 7/2. В случае образца "атактического" ПМП в некристаллической компоненте, по-видимому, также сохраняется спиральная конфигурация макромолекул, но с более низкой плотностью упаковки. Естественной причиной этого может служить пространственная нерегулярность цепи. Очевидно, что у данного образца должна быть и большая доля свободного объема. Следовательно, можно ожидать, что для атактического ПМП будут наблюдаться более высокие

Таблица 2. Параметры аннигиляционных спектров времен жизни позитронов в ПМП

Степень изотактичности, %	$\tau_1$ , нс	$I_1$ , %	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , %	$\tau_3$ , нс	$I_3$ , %
58	0.324 ±0.007	64.3 ±2.7	0.759 ±0.095	13.7 ±2.1	2.477 ±0.044	22.0 ±0.8
79	0.330 ±0.004	68.9 ±1.2	0.961 ±0.092	13.0 ±0.8	2.686 ±0.065	18.0 ±0.9
86	0.313 ±0.008	59.7 ±2.9	0.748 ±0.083	16.9 ±2.3	2.545 ±0.046	23.4 ±0.8
98	0.327 ±0.005	66.4 ±1.1	0.878 ±0.097	13.0 ±1.7	2.590 ±0.05	20.7 ±0.9

значения проницаемости, чем для изотактического ПМП.

Таким образом, исследование образцов ПМП с широко варьируемой степенью изотактичности показало, что указанный параметр не влияет на транспортные свойства ПМП, спектр времен жизни позитронов и, следовательно, на свободный объем этого полимера. Возможно, влияние микротактичности на коэффициенты диффузии и проницаемости будет наблюдаться для полностью атактического ПМП, однако данная гипотеза еще требует экспериментального подтверждения. Принципиальное различие результатов, полученных для ПММА и ПМП, по-видимому, обусловлено весьма свободной упаковкой цепей в ПМП, вследствие чего различная пространственная ориентация боковых групп в этом полимере не оказывается на скорости диффузии и сорбционных свойствах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koros W.J., Fleming G.K., Jordan S.M., Kim T.H., Hoen H.H. // Progr. Polym. Sci. 1988. V. 13. No. 4. P. 339.
2. Koros W.J., Hellums M.W. // Fluid Phase Equil., 1989. V. 53. No. 1. P. 339.
3. Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 51.
4. Matsuoka S., Kwei T.K. // Macromolecules: An Introduction to Polymer Science. / Ed. by Bovery F.A., Winslow F.H. N.Y.: Acad. Press, 1979.
5. Min K.E., Paul D.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. No. 5. P. 1021.
6. Ямпольский Ю.П., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г. // Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 13. С. 256.
7. Волков В.В., Гольданский А.В., Дургарьян С.Г., Онищук В.А., Шанторович В.П., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 192.
8. Litt M. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. No. 6. P. 2219.
9. Kuzanagi H., Takase M., Chatani J., Tadokoro H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. No. 1. P. 131.
10. Kuz'min N.N., Matukhina E.V., Antipov E.M., Platé N.A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1992. V. 13. No. 1. P. 35.
11. Puleo A.C., Paul D.R., Wong P.K. // Polymer. 1989. V. 30. No. 7. P. 1357.
12. Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Solids. N.Y.: Wiley, 1968.
13. Гольданский А.В., Онищук В.А., Шанторович В.П., Волков В.В., Ямпольский Ю.П. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 5. С. 616.
14. Yampol'skii Yu.P., Shantorovich V.P., Chernyakovskii F.P., Kornilov A.I., Platé N.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 47. No. 1. P. 85.
15. Кузьмин Н.Н., Антипов Е.М. // Полиуглеводороды / Под. ред. Кренцеля Б.А. М.: ИНХС АН СССР, 1991. С. 41.

## Permeability of Poly(4-methylpentene-1) with Different Degrees of Isotacticity

V. I. Kleiner\*, S. M. Shishatskii\*, Yu. P. Yampol'skii\*, I. B. Kevdina\*\*,  
N. N. Kuz'min\*, and B. A. Krentsel\*

\*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii Pr. 29, Moscow, 117912 Russia

\*\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract** – Poly(4-methylpentene-1) was prepared by bulk polymerization in the presence of a supported Ti–Mg catalyst, and the transport properties of the polymer obtained were studied as a function of the stereoregularity of the material. Permeability coefficients, X-ray diffractograms, and lifetime positron annihilation spectra were measured for samples with a content of isotactic fraction in the 58–98% range. It was shown that the variation of the degree of isotacticity of polymers does not change the permeability coefficients for different gases. No changes were observed in the degree of crystallinity, in the features of X-ray diffractograms, or in the parameters of lifetime spectra; these results indicate that the free volume of poly(4-methylpentene-1) is not sensitive to its stereoregularity. The absence of significant dependences of permeability and other physicochemical properties on the tacticity of the polymer can be explained by the very loose packing of poly(4-methylpentene-1).