

УДК 541.64:532.72

ТРАНСПОРТНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИПЕНТЕНАМЕРА

© 2007 г. Л. Э. Старанникова*, Н. А. Белов*, В. П. Шантарович**, Т. Suzuki***,
Т. Г. Голенко*, К. Л. Маковецкий*, Ю. П. Ямпольский*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

***High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba
Ibaraki, 305-801, Japan

Поступила в редакцию 10.07.2006 г.
Принята в печать 23.11.2006 г.

Изучен ряд физико-химических свойств цис-полипентенамера, углеводородного полимера с весьма низкой температурой стеклования ($T_g = 168.8$ К). Измерение коэффициентов проницаемости P для широкого набора газов (He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, n-C₄H₁₀) свидетельствует о высокой проницаемости этого полимера, для которого значение P лишь немного ниже, чем для наиболее проницаемого каучука – полидиметилсилоксана. Методом обращенной газовой хроматографии определены коэффициенты растворимости S n-алканов C₃–C₁₀, а также циклоалканов в цис-полипентенамере в интервале 25–150°C. Найдено, что коэффициенты растворимости линейно возрастают в координатах $\ln S - T_{cr}^2$, где T_{cr} – критическая температура сорбата. С использованием указанной корреляции были оценены коэффициенты растворимости легких газов, а далее по формуле $P = DS$ – коэффициенты диффузии D газов в этом полимере. Свободный объем в цис-полипентенамере был изучен методом аннигиляции позитронов. Температурная зависимость позитрониевого времени жизни τ_3 , характеризующего размер элемента свободного объема в полимере, обнаруживает насыщение при температурах выше 250 К. Вероятное объяснение этого эффекта связано с быстрой миграцией флуктуационных “дырок” в высокоэластичном полимере при достаточном удалении от его температуры стеклования.

ВВЕДЕНИЕ

Создание мембран для разделения газов, паров и жидкостей начинается с квалифицированного выбора мембранных материалов. Разделение легких газов, например пар O₂/N₂ или H₂/CH₄, базируется на различиях коэффициентов диффузии, а материалами соответствующих мембран служат стеклообразные полимеры. В настоящее время транспортные параметры описаны для многих сотен стеклообразных полимеров, потенциальных мембранных материалов. В то же время существуют важные задачи (например, разделение газообразных углеводородов по молекулярной массе), для осуществления которых мембранный материал должен находиться выше температуры

стеклования. В таких мембранах селективность разделения определяется термодинамическим параметрами сорбции. Для высокоэластичных полимеров в литературе можно найти гораздо меньше данных о проницаемости и селективности разделения газов. Поэтому исследование транспортных и других, связанных с ними свойств каучуков, представляется важным.

Было показано [1–3], что в каучуках коэффициенты проницаемости газов при обычных условиях возрастают при снижении температуры стеклования материала, причем наиболее проницаемым из всех изученных каучуков является ПДМС, имеющий $T_g = 140$ –150 К [3, 4]. Наибольший интерес в качестве мембранных материалов представляют каучуки с низкой T_g . Одним из та-

E-mail: Yampol@ips.ac.ru (Ямпольский Юрий Павлович).

ких полимеров является *цис*-полипентенамер (ППМ)



получаемый метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла циклопентена [5]. Однако до сих пор свойства этого полимера как мембранного материала изучены не были.

В настоящей работе впервые измерены коэффициенты проницаемости широкого набора газов для ППМ и исследована термодинамика сорбции этим полимером органических паров разной природы. Кроме того, в работе методом аннигиляции позитронов получены данные о свободном объеме в ППМ. Мотивация для его изучения различными физико-химическими методами была разной, однако для каждого из использованных методов этот углеводородный каучук с весьма низкой температурой стеклования явился интересным объектом, позволившим получить новые результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и физико-химические свойства

Цис-полипентенамер получали из циклопентена метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла в растворе толуола по методу, описанному в работах [5, 6]. Циклопентен ("Aldrich") обрабатывали олигостириллитием и затем перегоняли под очищенным аргоном в приемный сосуд калиброванного объема. Толуол перегоняли над натриевой проволокой и хранили в колбе Шленка. Циклопентен (2 мл, ~22.6 ммоля) конденсировали из приемного сосуда в стеклянную ампулу, предварительно прогретую при непрерывном вакумировании, а затем добавляли к нему толуольный раствор WCl_6 (0.25 мл, концентрация катализатора 0.0455 моль/л) и 1.9 мл толуола. Содержимое ампулы выдерживали при комнатной температуре в течение 30 мин, затем охлаждали до $-30^{\circ}C$, добавляли к нему 0.25 мл 0.1 М раствора $(C_3H_5)_2SiMe_2$, после чего ампулу запаивали. Полимеризацию проводили при температуре $-30^{\circ}C$ в течение 3 ч. После вскрытия ампулы вводили метanol с небольшим количеством растворенного антиоксиданта. Полимер извлекали из ампулы и обрабатывали большим количеством метанола. После сушки в вакууме получили 1.02 г ППМ (выход 66%). ИК-спектры свидетельствовали о том,

что содержание *цис*-звеньев в полимере составляло 98%. Полипентенамер имел характеристическую вязкость 1.56 дL/g (в толуоле при $30^{\circ}C$), что соответствовало $M_n = 2.6 \times 10^5$. По данным ДСК ("Mettler", скорость нагревания 10 град/мин в интервале $-150...+140^{\circ}C$) температура стеклования полимера составляла 168.6 К. Плотность ППМ, измеренная методом гидростатического взвешивания в изопропаноле, равна 0.86 ± 0.02 г/см³.

Измерение газопроницаемости

Для изучения газопроницаемости отливали пленки ППМ толщиной 110–170 мкм из 2%-ного раствора в хлороформе. После испарения растворителя пленки откачивали в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, а затем переносили их на подложку – микропористую фторопластовую мембрану МФФК-0 с диаметром пор 0.05 мкм. Коэффициенты проницаемости газов измеряли на хроматографической установке при $20\text{--}22^{\circ}C$ и перепаде парциального давления пенетранта 1 атм.

Термодинамика сорбции

Термодинамику сорбции углеводородов $C_3\text{--}C_{10}$ в ППМ изучали методом ОГХ [7, 8]. Хроматографическую колонку готовили следующим образом. В 3%-ный раствор полимера в *n*-гексане помещали крупнопористый диатомитовый носитель Inerton AW (размер частиц 0.16–0.26 мм). Растворитель удаляли при пониженном давлении сначала в роторном испарителе, а затем в вакуумном шкафу. Содержание ППМ на носителе, определенное методом экстракции в аппарате Соксклета, составляло 7.1 ± 0.7 мас. %. Полученный сорбент засыпали в насадочную колонку из нержавеющей стали (длина 1.5 м, внутренний диаметр 3 мм) и кондиционировали в токе газа-носителя (гелий) при $\sim 80^{\circ}C$ в течение 24 ч. Время удерживания сорбатов определяли на газовом хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности в интервале $25\text{--}100^{\circ}C$. Давление на входе в колонку регистрировали с помощью дифференциального манометра, на основе чего вносили поправки в объемы удерживания.

Метод ОГХ основан на измерении времен удерживания t_r или зависящих от них чистых удерживаемых объемов V_N

$$V_N = (t_r - t_a) J_3^2 F_c \frac{273}{T_{col}}, \quad (1)$$

где t_a – время удерживания “несорбирующейся” компонента (воздуха), J_3^2 – поправка на перепад давления газа-носителя в колонке [9], F_c – скорость газа-носителя, T_{col} – температура колонки. Удельный удерживаемый объем V_g , определяемый как отношение

$$V_g = \frac{V_N}{\omega_L} \quad (2)$$

(ω_L – масса полимера на носителе) характеризует термодинамику объемной сорбции в полимере.

Коэффициенты растворимости паров сорбатов S в условиях бесконечного разбавления и с учетом неидеальности паровой фазы можно определить по уравнению [10]

$$S = V_g \frac{\rho}{p_0} \exp \left[(2B_{11} - V_1) J_3^4 \frac{p_0}{RT} \right] \quad (3)$$

Здесь p_0 – стандартное давление, равное 1 атм, ρ – плотность полимера, B_{11} – второй вириальный коэффициент, V_1 – мольный объем сорбата, J_3^4 – поправка на перепад давления [9].

По температурной зависимости V_g (так называемой диаграмме удерживания) или S возможен расчет энталпии сорбции ΔH_S или ΔH_S^* , соответственно:

$$V_g = (V_g)_0 \exp \left[-\frac{\Delta H_S}{RT} \right] \quad (4)$$

$$S = S_0 \exp \left[-\frac{\Delta H_S^*}{RT} \right] \quad (5)$$

В первом случае энталпия сорбции получается в расчете на 1 г полимера, а во втором – в расчете на 1 см³ полимера.

Коэффициент активности при бесконечном разбавлении $(a_1/\omega_1)^\infty$ можно представить [7] как

$$\ln(a_1/\omega_1)^\infty = \ln \left(\frac{273R}{V_g p_1^0 M_1} \right) - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1), \quad (6)$$

где p_1^0 – давление насыщенных паров сорбата при температуре T , M_1 – молекулярная масса сорбата, R – универсальная газовая постоянная, а величины B_{11} и V_1 (при T) определены выше. Производная зависимости $\ln(a_1/\omega_1)^\infty$ от обратной температуры дает парциальную мольную энталпию смещения при бесконечном разбавлении ΔH_m^∞ .

Согласно работе [11], параметр Флори–Хаггинаса при бесконечном разбавлении и с учетом неравенства $V_1 \ll V_2$ для мольных объемов сорбата и полимера описывается выражением

$$\chi_{12} = \ln \left(\frac{273R v_2}{V_g p_1^0 V_1} \right) - 1 - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (7)$$

(v_2 – удельный объем полимера, см³/г).

По хроматографическим данным можно также определить параметр растворимости полимера, как это описано в работе [12].

Метод аннигиляции позитронов

Свободный объем в ППМ исследовали методом спектроскопии времен жизни позитронов относительно аннигиляции. Эксперименты проводили с образцом, помещенным в вакуумную камеру, на стандартном спектрометре EGG@ORTEC с высокой скоростью счета (более 1 миллиона событий за один час измерений) и временным разрешением около 300 пс (полная ширина пика совпадений на половине высоты). В опытах использовали источник 2 МБк ²²Na. Температурный контроль в экспериментах осуществляли с помощью системы CW303 (“Iwatani Co. Ltd”). Температуру изменяли автоматически с шагом 5 К, время анализа при каждой температуре составляло 1 ч. Измерения проводили в двух частично перекрывающихся интервалах температур (применили две терmostатирующие системы: 40–380 и 298–453 К), причем в перекрывающихся областях получено достаточно хорошее совпадение данных. Спектры анализировали в трех компонентах.

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости газов для ППМ при 22°C

Газ	Коэффициент проницаемости, Баррер*	
	ППМ	ПДМС**
He	240	650, –
H ₂	415	350, 720
O ₂	310	600, 640
N ₂	103	280, 320
CO ₂	2000	3250, 3100
CH ₄	433	950, 970
C ₂ H ₆	2070	2500, 2700
C ₃ H ₈	4910	4100, 3300
C ₄ H ₁₀	22810	9000, –

* 1 Баррер = 10⁻¹⁰ н·см³ см/см² с см рт. ст.

** Первое значение – из работы [13], второе – из работы [14].

Только долгоживущую компоненту (интенсивность I_3 и время жизни τ_3) рассматривали как относящуюся к аннигиляции *ортопозитрония*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Газопроницаемость ППМ

Некоторые физические свойства ППМ были рассмотрены выше. Обращает на себя внимание весьма низкая температура стеклования: по данным ДСК она составляет около 169 К, что существенно ниже, чем у других углеводородных каучуков (лишь некоторые полисилоксаны имеют более низкие значения T_g). Учитывая отмеченное выше возрастание коэффициентов проницаемости P и диффузии D газов при комнатной температуре при снижении T_g [1–3], можно было ожидать, что ППМ будет отличаться повышенными значениями P .

Для проверки этого предположения была изучена проницаемость ППМ по отношению к широкому набору газов. Результаты представлены в табл. 1. Измеренные коэффициенты проница-

емости сравниваются с соответствующими величинами, приводимыми в литературе для ПДМС. Хотя газопроницаемость ПДМС исследовали неоднократно, для сравнения взяты данные из двух работ. В работе Robb [13] приводится наиболее обширный набор коэффициентов проницаемости для различных газов, однако не совсем ясно, при каком давлении до и после мембранны произведены измерения. В то же время в работе [14] была приведена зависимость P газов от давления, и опубликованные данные относятся к давлению над мембраной, равному 1 атм, т.е. хорошо сопоставимы с результатами настоящей работы. Во многих случаях, хотя и не всегда, данные обеих работ, где изучался ПДМС, близки.

Видно, что значения коэффициентов проницаемости легких газов для ППМ в 2–3 раза меньше, чем для ПДМС. Это хорошо коррелирует с более высокой температурой стеклования ППМ – около 169 К против 150 К у ПДМС. С учетом известной закономерности, согласно которой менее проницаемые полимеры более селективны [15], можно было бы ожидать, что ППМ обнаружит большую селективность при разделении легких газов, чем ПДМС. Это подтверждают данные табл. 2: факторы разделения для этого полимера в 1.5–2 раза выше, чем для ПДМС.

Характер изменения селективностей разделения в рядах газов различен для стеклообразных полимеров и каучуков. Для первых наблюдается “диффузионный” характер селективности: большие коэффициенты проницаемости имеют газы с меньшими размерами и большими коэффициентами диффузии. Наоборот, в каучуках селективность газоразделения следует изменениям коэффициентов растворимости, т.е. решающее значение имеют термодинамические факторы. Как видно из табл. 1 и 2, ППМ не является исключением. Для этого полимера значения P возрастают в ряду CH₄–C₄H₁₀. Обращают на себя внимание, однако, количественные различия между ППМ и ПДМС. Если для метана $P_{\text{ППМ}} < P_{\text{ПДМС}}$, то

Таблица 2. Факторы разделения $\alpha_{ij} = P_i/P_j$ для ППМ и ПДМС [14]

Полимер	Значения α_{ij}				
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	C ₃ H ₈ /CH ₄	C ₄ H ₁₀ /CH ₄
ППМ	3.0	19.4	4.6	11.3	52.7
ПДМС	2	9.7	3.2	3.4	–

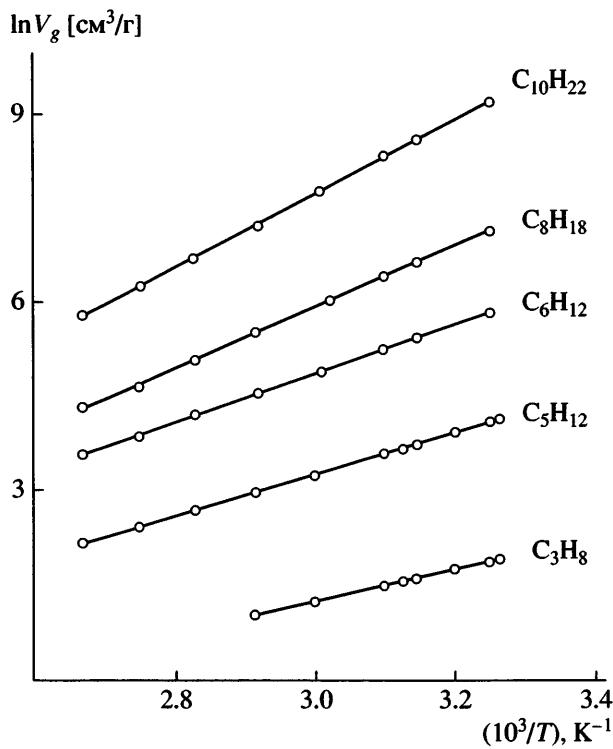


Рис. 1. Диаграмма удерживания: температурные зависимости удельных удерживаемых объемов V_g *n*-алканов и циклогексана для ППМ.

для пропана и бутана наблюдается обратное неравенство.

Термодинамика сорбции

На рис. 1 приведены диаграммы удерживания, т.е. зависимости удельного удерживаемого объема от температуры для некоторых сорбатов. Вид-

Таблица 3. Термодинамические параметры сорбции углеводородов в ППМ

Сорбат	ΔH_s , кДж/моль	ΔH_m^∞ , кДж/моль	χ_{12} (при 35°C)
Пропан	-21.2 ± 0.2	-2.8 ± 0.2	0.50 ± 0.06
<i>n</i> -Бутан	-23.5 ± 0.2	-1.3 ± 0.3	0.42 ± 0.05
<i>n</i> -Пентан	-27.7 ± 0.2	-1.5 ± 0.3	0.39 ± 0.04
<i>n</i> -Гексан	-31.2 ± 0.3	-1.1 ± 0.4	0.42 ± 0.05
<i>n</i> -Гептан	-36.0 ± 0.4	-1.6 ± 0.1	0.41 ± 0.05
<i>n</i> -Октан	-40.5 ± 0.4	-1.7 ± 0.5	0.40 ± 0.05
<i>n</i> -Нонан	-45.1 ± 0.5	-1.6 ± 0.5	0.39 ± 0.04
<i>n</i> -Декан	-48.8 ± 0.3	-1.0 ± 0.2	0.39 ± 0.04
Циклогексан	-32.2 ± 0.3	-1.0 ± 0.4	0.28 ± 0.03
Метилциклогексан	-34.8 ± 1.0	-1.9 ± 1.1	0.23 ± 0.03

но, что в вант-гоффовских координатах они имеют линейный характер. В соответствии с формулой (4) это свидетельствует о постоянстве энталпии сорбции. Аналогичные зависимости получены и для других сорбатов.

В табл. 3 представлены найденные энталпии сорбции ΔH_s . Все они имеют отрицательные значения и возрастают по абсолютной величине с ростом размера молекулы сорбата. Данный факт отражает преимущественно влияние вклада энталпии конденсации, на что указывает постоянство в рассмотренном ряду сорбатов парциальной мольной энталпии смешения ΔH_m^∞ , также приведенной в табл. 3. То, что найденные значения ΔH_m^∞ мало отличаются от нуля и не зависят от размера молекулы сорбата, является типичным для сорбции в каучуках и свидетельствует о том, что смешение сорбата с полимером включает не образование раствора внедрения, как в стеклообразных полимерах, а раствора замещения [16–18].

В табл. 3 представлены также значения параметра Флори–Хаггинса, характеризующие взаимодействия различных углеводородов с ППМ. Параметр χ_{12} сравнительно слабо зависит от ММ сорбата. Тот факт, что $\chi_{12} < 0.5$, показывает, что все изученные углеводороды являются хорошими растворителями для изученного полимера.

По методу, предложенному DiPaola-Baranyi и Guillet [12], был оценен параметр растворимости ППМ δ : он оказался равным 16.5 (Дж/см³)^{1/2}. Эта величина сравнима со значениями, известными для других углеводородных полимеров: например, для НК $\delta = 17$, для ПЭ $\delta = 16–17$ (Дж/см³)^{1/2} [19].

Коэффициенты растворимости и диффузии

По формуле (3) были вычислены коэффициенты растворимости S углеводородных сорбатов в ППМ. Известно, что при постоянной температуре значения S газов и паров увеличиваются с ростом склонности сорбата к переходу в конденсированное состояние (см., например, работы [1, 13]). Мерой этой склонности могут служить критическая температура или температура кипения. Для газов с узким диапазоном варьирования критической температуры в литературе часто приводятся хорошие корреляции $\ln S$ с T_{cr} . Однако при более широком варьировании T_{cr} были получены

линейные зависимости $\ln S$ с квадратом T_{cr} для полимеров выше и ниже температуры стеклования [20–22]. Интерпретация данного эффекта приведена в работе [22].

На рис. 2 представлена указанная корреляция для *n*-алканов C_3 – C_{10} при 22°C. Значения S при этой температуре получили экстраполяцией экспериментальных значений S , измеренных при более высоких температурах. Аналитическое выражение зависимости $\ln S$ от T_{cr}^2 приведено ниже.

$$\ln S = -2.2 + 3 \times 10^{-5} T_{cr}^2 \quad (8)$$

Видно, что и для ППМ указанная корреляция выполняется с высокой точностью.

Уравнение (8) было использовано для оценки коэффициентов растворимости легких газов, которые непосредственно методом ОГХ измерить нельзя. По найденным значениям S были определены коэффициенты диффузии газов с помощью известного уравнения

$$P = DS \quad (9)$$

Полученные значения S и D представлены в табл. 4, где они сопоставлены с соответствующими величинами для ПДМС. Сравнивая S и D для двух полимеров и принимая во внимание, что значения для ПДМС относятся к несколько более высокой температуре, можно заключить, что более высокие значения коэффициентов проницаемости ПДМС по отношению к большинству газов обусловлены главным образом большими коэффициентами диффузии газов. Этот вывод согласуется с отмеченной выше корреляцией коэффициентов проницаемости и температуры стеклования высокоэластических полимеров [1–3].

Аннигиляция позитронов

Спектроскопия времен жизни аннигиляции позитронов активно используется для зондирования свободного объема в полимерах [23–28]. Методически она основана на измерении времен жизни τ_i (нс), где $i = 1$ – 3 (иногда 1–4), позитронов в полимере и соответствующих интенсивностей I_i (%). Свободный объем в полимере характеризует так называемая долгоживущая компонента τ_3 спектра времен жизни. Согласно существующим представлениям, за нее ответственна аннигиляция связанного состояния позитрон–электрон в триплет-

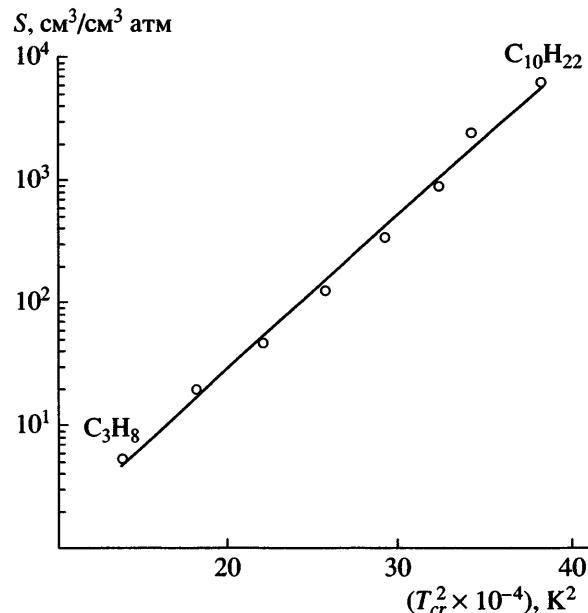


Рис. 2. Корреляция $\ln S$ с квадратом критической температуры сорбатов для *n*-алканов.

ном или *ортого*-состоянии, так называемого атома *ортого*-позитрония (*o*-Ps). Для такой электрон-позитрониевой пары спины образующих ее частиц параллельны, а собственное время жизни относительно аннигиляции составляет 140 нс. После образования в позитронном треке атомы позитрония быстро локализуются в элементарных свободных объемах полимерной матрицы и аннигилируют со значительно более коротким временем, зависящим от эффективных размеров этих объемов. В стеклообразных полимерах в отсутствие сегментальной подвижности элементы свободного объема фиксированы в полимерной матрице в течение времен, существенно больших, чем характерные времена жизни *o*-Ps (около 2–5 нс). В каучуках, т.е. выше T_g , свободный объем имеет флюктуационную природу, связанную с сег-

Таблица 4. Коэффициенты растворимости и диффузии газов в ППМ (при 22°C) и в ПДМС (при 35°C) [14]

Газ	$S, \text{ н}-\text{см}^3/\text{см}^3 \text{ атм}$		$D \times 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$	
	ППМ	ПДМС	ППМ	ПДМС
O ₂	0.29	0.18	1.1	2.7
N ₂	0.24	0.09	0.43	2.7
CO ₂	2.3	1.29	0.86	1.8
CH ₄	0.43	0.42	1.0	1.7
C ₂ H ₆	2.4	2.2	0.86	0.9
C ₃ H ₈	10.3	5.0	0.48	0.41

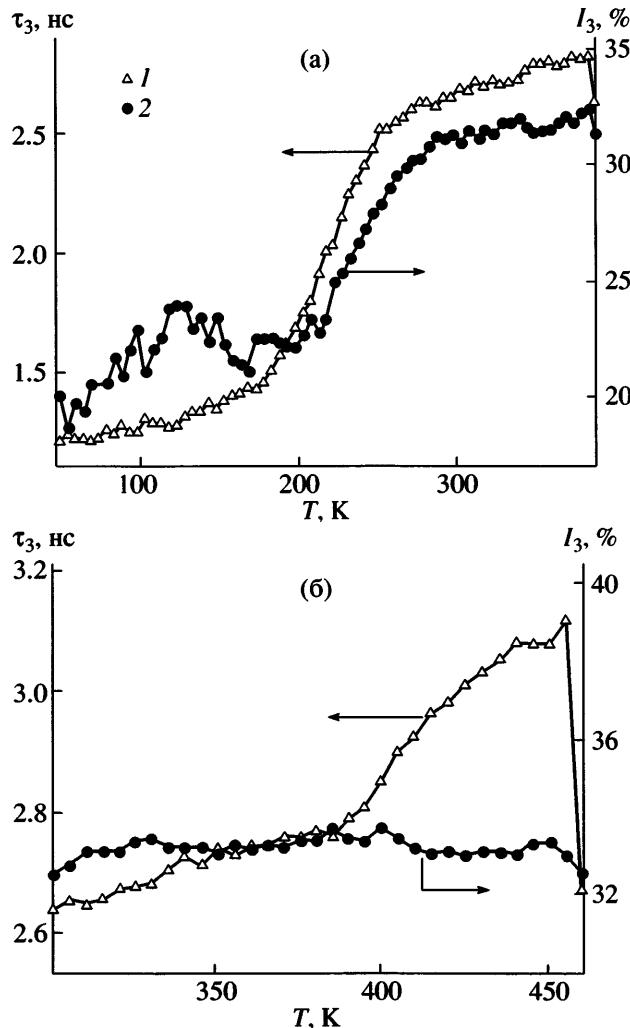


Рис. 3. Температурные зависимости времени жизни τ_3 (1) и интенсивности I_3 (2) долгоживущей компоненты для ППМ в интервале 40–380 (а) и 300–453 К (б).

ментальной подвижностью цепей, однако если время “оседлой” жизни флюктуационной “дырки” в полимере велико по сравнению с характерными временами жизни σ -Ps, та же методология может применяться для оценки размеров элемента свободного объема. При температуре существенно выше T_g могут возникать определенные осложнения, и в связи с этим представляет интерес исследование в широком интервале температур полимеров с низкими температурами стеклования, что и обусловило постановку настоящей работы.

На рис. 3 за показана температурная зависимость времени жизни τ_3 и интенсивности I_3 в интервале 40–380 К. Видно, что на температурной зависимости времени жизни τ_3 можно выделить

три участка, характеризуемые существенно различными наклонами. При низких температурах наблюдается излом при $T \sim 175$ К, т.е. вблизи температуры стеклования ППМ. В высокоэластическом состоянии полимера угол наклона α зависимости $\tau_3(T)$ резко возрастает. Если в стеклообразном состоянии α_g составляет 1.1×10^{-3} К⁻¹, то выше T_g $\alpha_r = 7.1 \times 10^{-3}$ К⁻¹. Температурные зависимости τ_3 изучались для разных полимеров, и полученные для ППМ результаты хорошо согласуются с данными для других систем. Так, значения α_g , измеренные для таких полимеров, как ПЭ, ПП, ПС, ПВА и ПК, лежат в пределах $(0.7\text{--}1.1) \times 10^{-3}$ К⁻¹. В то же время для этих и ряда других полимеров величины α_r являются более высокими: $(3.4\text{--}9.6) \times 10^{-3}$ К⁻¹ [29–36].

Второй излом на температурной зависимости $\tau_3(T)$ наблюдается при температуре $T^* \approx 250$ К, т.е. на ~80 градусов выше, чем T_g . При $T > T^*$ зависимость $\tau_3(T)$ вновь характеризуется меньшим углом наклона, равным 0.7×10^{-3} К⁻¹. Такого рода зависимости неоднократно приводились в литературе, особенно для полиолефинов [37–41]. В частности, было отмечено, что при температурах на 70–100 К выше T_g имеются отклонения от линейной зависимости $\tau_3(T)$ с постоянным углом наклона α_r (так называемое запределивание). Особенностью результата данной работы является то, что для ППМ, обладающего необычно низкой температурой стеклования, область выше T^* , отвечающая более слабой зависимости $\tau_3(T)$, простирется на 150 К, т.е. шире, чем для большинства изученных до сих пор полимеров.

Существует несколько возможных механизмов объяснения второго излома на кривой $\tau_3(T)$ при высоких температурах. Согласно одной точке зрения [42], при снижении микровязкости в каучуке появляется возможность образования вокруг σ -Ps пузырька – эффект, хорошо известный для жидкостей. Однако не очевидно, что в полимере с высокой вязкостью такой пузырек может достигнуть равновесного состояния [43]. Подтверждением этому, а также проявлением структурных факторов может служить наблюдаемый нами впервые дополнительный излом зависимости $\tau_3(T)$, характеризуемый новым увеличением угла наклона (рис. 3б) и проявляющийся при 388 К. Некоторые структурные изменения при

температура выше 303 К зафиксированы также методом ДСК. Представляется, что с повышением температуры в каучуке ускоряются релаксационные процессы, проявление которых может нарастать неравномерно. Начиная с некоторой температуры время жизни флуктуации становится короче, чем характерное время жизни *o*-Ps. Иными словами, флуктуационная "дырка" начинает двигаться в полимере столь быстро, что у захваченного ею *o*-Ps появляется вероятность аннигиляции в плотной матрице полимера.

Такая точка зрения подтверждается недавними расчетами (методом молекулярной динамики) скорости передвижения флуктуационной "дырки" в кремнийорганическом каучуке с низкой температурой стеклования [44]. В этой работе было показано, что при комнатной температуре в каучуке с $T_g = 178$ К за время порядка нескольких наносекунд "дырка" успевает переместиться на расстояние, существенно превышающее ее размер, т.е. за время существования позитрония свободный объем, локализующий позитроний, имеет шанс изменить свои параметры, что должно проявиться в нерегулярных изменениях времени жизни *o*-Ps.

Полученные нами результаты по температурной зависимости $\tau_3(T)$ для ППМ в широком интервале температур могут оказаться в дальнейшем полезными при формулировке общих представлений о роли отталкивателяного обменного взаимодействия позитрония в полимерной матрице в эластическом состоянии при высоких температурах [39–41, 45]. Информативными в этом плане и в понимании структурных изменений полимеров в области выше температуры стеклования могут быть также данные о нерегулярных температурных изменениях интенсивности *ортопозитрониевой компоненты* I_3 [46, 47].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Объектом исследования в работе явился цисполипентенамер, высокоэластичный материал, получаемый полимеризацией цикlopентена с раскрытием цикла и сохранением двойной связи в цепи. Определяющим свойством ППМ является исключительная гибкость цепей, проявляющаяся в рекордно низкой среди карбоцепных каучуков температуре стеклования полимера.

Полученные для ППМ данные по транспортным параметрам газов (значения P и D) еще раз убедительно доказывают корреляцию указанных величин у каучуков с T_g . Действительно, наиболее проницаемый среди карбоцепных каучуков полимер НК ($T_g = 200$ К) имеет коэффициенты проницаемости для разных газов на порядок и более ниже, чем у ППМ [1]. Вызвано это главным образом различиями коэффициентов диффузии в ППМ и НК, а также и более высокими значениями S в ППМ, что пока не находит рационального объяснения. Еще большие различия в значениях P и D наблюдаются для ППМ и других углеводородных каучуков, например ПБ [1]. Более высокие значения P и D характерны лишь для ПДМС, имеющего несколько более низкую температуру стеклования (табл. 1 и 4).

Неожиданным результатом работы явились повышенные для столь высокопроницаемого полимера идеальные факторы разделения α_{ij} . Они оказались выше не только соответствующих величин для ПДМС, но и для других, менее проницаемых каучуков (НК, ПБ [1]). Однако необходимо отметить, что недостатком ППМ как мембранныго материала, впрочем, общим и для других аморфных каучуков, является недостаточно хорошие пленкообразующие свойства. В то же время наличие двойной связи в молекуле ППМ в принципе открывает возможность химической модификации (сшивки), которая может привести к улучшению пленкообразующих свойств.

Проведенное исследование показало, что ППМ ведет себя во многих отношениях как типичный каучук. Так, для него характерна контролируемая термодинамикой сорбции проницаемость, т.е. возрастание коэффициентов проницаемости *n*-алканов с увеличением размера молекулы пенетранта. Парциальные мольные энталпии смешения ΔH_m^∞ различных сорбатов в ППМ малы, что характерно для растворения в полимерах при $T > T_g$. Выше температуры стеклования долгоживущая компонента спектра времен жизни аннигиляции позитронов τ_3 обнаруживает более резкую, чем при $T < T_g$, зависимость от температуры. Однако при достаточном удалении от T_g имеется еще один излом, причем для ППМ область с более слабой зависимостью $\tau_3(T)$ шире, чем для исследованных до сих пор полимеров. Последнее наблюдение также является следстви-

ем необычно низкой температуры стеклования в изученном полимере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Amerongen G.J.* // *Rubber Chem. Technol.* 1964. V. 37. № 5. P. 1065.
2. *Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 1982. Т. 24. № 3. С. 536.
3. *Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1987. V. 25. № 6. P. 1263.
4. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 1151.
5. *Makovetsky K.L.* // Metathesis Polymerization of Olefins and Polymerization of Alkynes. NATO ASI Series. / Ed. by Imamoglu Y. Dordrecht: Kluwer, 1998. Р. 79.
6. *Маковецкий К.Л., Редькина Л.И.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. С. 143.
7. *Braun J.-M., Guillet J. E.* // *Adv. Polym. Sci.* 1976. V. 21. P. 107.
8. *Несторов А.Е.* Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988.
9. *Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1976.
10. *Kawakami M., Kagawa S.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1978. V. 51. № 1. P. 75.
11. *Patterson D., Tewari Y.B., Schreiber H.P., Guillet J.E.* // *Macromolecules.* 1971. V. 4. № 3. P. 356.
12. *DiPaola-Baranyi G., Guillet J.E.* // *Macromolecules.* 1978. V. 11. № 2. P. 228.
13. *Robb W.L.* // *Ann. NY Acad. Sci.* 1968. V. 146. P. 119.
14. *Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K., Freeman B.D.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2000. V. 38. № 3. P. 415.
15. Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994.
16. *Galin M.* // *Macromolecules.* 1977. V. 10. № 6. P. 1239.
17. *Newman R.D., Prausnitz J.M.* // *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. № 10. P. 1492.
18. *Соловьев С.А., Ямпольский Ю.П., Economou I.G., Ушаков Н.В., Финкельштейн Е.Ш.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 465.
19. *Barton A.F.M.* Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters. Boca Raton: CRC Press, 1983. P. 280.
20. *Stern S.A., Mullhaupt J.T., Gareis P.J.* // *AIChE J.* 1969. V. 15. № 1. P. 64.
21. *Suwandi M.S., Stern S.A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1973. V. 11. № 4. P. 663.
22. *Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 19. P. 6163.
23. *Positron and Positronium Chemistry /* Ed. by Shrader D.M., Jean Y.C. Amstredam: Elsevier, 1988.
24. *Brandt W., Berko S., Walker W.W.* // *Phys. Rev.* 1960. V. 120. № 4. P. 1289.
25. *Venkateswaran K., Cheng K.L., Jean Y.C.* // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. № 12. P. 2465.
26. *Goldanskii A.V., Onischuk V.A., Shantarovich V.P.* // *Phys. Status Solidi. A.* 1987. V. 102. № 2. P. 599.
27. *Shantarovich V.P., Goldanskii V.I.* // *Hyperfine Interactions.* 1998. V. 116. № 1. P. 67.
28. *Shantarovich V.P., Kevdina I.B., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 20. P. 7453.
29. *Uedono A., Kawano T., Tanigawa S., Ban M., Kyoto M., Uozumi T.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1997. V. 35. № 10. P. 1601.
30. *Ban M., Kyoto M., Uedono A., Kawano T., Tanigawa S.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 34. № 7. P. 1189.
31. *Kobayashi Y., Zheng W., Meyer E.F., McGervey J.D., Jamieson A.M., Simha R.* // *Macromolecules.* 1989. V. 22. № 5. P. 2302.
32. *Xie L., Gidley D.W., Hristow H.A., Yee A.F.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1995. V. 33. № 1. P. 77.
33. *Hristow H.A., Bolan B., Yee A.F., Xie L., Gidley D.W.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 26. P. 8507.
34. *Shantarovich V.P., Suzuki T., He C., Ito Y., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2005. V. 73. № 1. P. 45.
35. *Bartos J., Bandzuch P., Sausa O., Kristiakova K., Kristiak J., Kanaya T., Jenninger W.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 22. P. 6906.
36. *Peng Z.L., Olson B.G., Srithawatpong R., McGervey J.D., Jamieson A.M., Ishida H., Meier T.M., Halasa A.F.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1998. V. 36. № 5. P. 861.
37. *Kilburn D., Bamford D., Lupke T., Dlubek G., Alam M.A.* // *Polymer.* 2002. V. 43. № 25. P. 6973.
38. *Dlubek G., Stejny J., Lupke T., Bamford D., Petters K., Hubner Ch., Alam M.A., Hill M.J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2002. V. 40. № 1. P. 65.

39. *Dlubek G., Bamford D., Rodriguez-Gonzalez A., Borneman S., Stejny J., Schade B., Alam M.A., Arnold M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2002. V. 40. № 5. P. 434.
40. *Dlubek G., Bondarenko V., Pionteck J., Supej M., Wutzler A., Krause-Rehberg R.* // *Polymer.* 2003. V. 44. № 6. P. 1921.
41. *Bartos J., Sausa O., Bandzuch P., Zrubkova J., Krisztak J.* // *J. Non-Crystalline Solids.* 2002. V. 307–310. № 1. P. 417.
42. *Mogensen O.E.* *Positron Annihilation in Chemistry.* Berlin: Springer-Verlag, 1995. P. 21, 29, 221.
43. *Мухин К.В., Степанов С.В., Бяков В.М.* // *Химия высоких энергий.* 2005. Т. 39. № 1. С. 44.
44. *Raptis V.E., Economou I.G., Theodorou D.N., Petrou J., Petropoulos J.H.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 3. P. 1102.
45. *Yu R., Suzuki T., Ito Y., Djourelow N., Kondo K., Shantarovich V.P.* // *Acta Physica Polonica A.* 2005. V. 107. № 4. P. 697.
46. *Shantarovich V.P., Suzuki T., Ito Y., Yu R.S., Kondo K., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2006. V. 76. № 2. P. 134.
47. *Shantarovich V.P., Suzuki T., Ito Y., Kondo K., Gustov V.W., Pastukhov A.V., Sokolova L.V., Polyakova A.V., Belousova E.V., Yampolskii Yu.P.* // *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* 2007. V. 272. № 3. P. 645.

Transport and Physicochemical Parameters of Polypentenamer

**L. E. Starannikova^a, N. A. Belov^a, V. P. Shantarovich^b, T. Suzuki^c,
T. G. Golenko^a, K. L. Makovetskii^a, and Yu. P. Yampol'skii^a**

^a *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

^b *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

^c *High Energy Accelerator Research Organization (KEK),
Tsukuba Ibaraki, 305-801, Japan
e-mail: Yampol@ips.ac.ru*

Abstract—Physicochemical properties of a *cis*-polypentenamer—a hydrocarbon polymer with a low glass transition temperature ($T_g = 168.8$ K)—have been studied. Measurements of permeability coefficients P for a wide range of gases (He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, and *n*-C₄H₁₀) indicate a high permeability of this polymer for which the values of P are only slightly lower than those of the most permeable rubber—poly(dimethylsiloxane). The method of inverse gas chromatography has been employed to estimate solubility coefficients S for *n* alkanes C₃–C₁₀ and cycloalkanes in *cis*-polypentenamer in the range from 25 to 150°C. It has

been shown that the solubility coefficients linearly increase in $\ln S - T_{cr}^2$ coordinates, where T_{cr} is the critical temperature of a solute. In terms of the above correlation, the solubility coefficients of light gases have been estimated and the diffusion coefficients D of gases in the same polymer have been calculated via formula $P = DS$. The free volume in *cis*-polypentenamer has been studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. The temperature dependence of the positronium lifetime τ_3 that characterizes the size of the free volume element in a polymer demonstrates saturation at temperatures above 250 K. This effect is probably related to a rapid migration of fluctuation holes in the rubbery polymer at temperatures remote enough from its glass transition temperature.