

МИКРОСТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА

© А. А. Моронцев, Г. О. Карпов, С. О. Ильин, К. И. Дементьев, М. В. Бермешев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: morontsev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 23 декабря 2022 г.
После доработки 25 апреля 2023 г.
Принята к публикации 26 июня 2023 г.

Методом спектроскопии ^1H и ^{13}C ядерного магнитного резонанса исследована микроструктура низкомолекулярных сополимеров этилена и винилацетата, в том числе определена мольная доля винилацетата, разветвленность цепей, средние длины блоков этилена и винилацетата. Изучены термические свойства сополимеров этилена и винилацетата методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа; кристаллические свойства — методом рентгенофазового анализа. Показано, что повышение доли полярного сомономера понижает степень кристалличности сополимера. На основании данных реологических исследований установлено, что сополимеры этилена и винилацетата при комнатной температуре подвержены микрофазовому расслоению и формируют микрофазную структурную сетку.

Ключевые слова: сополимер этилена и винилацетата; микроструктура; термические свойства; реологические свойства; микрофазовое расслоение

DOI: 10.31857/S0044461823010103; EDN: HVEKKB

Сополимеры этилена и винилацетата добавляют к полиэтилену для того, чтобы улучшить его прозрачность, гибкость, тепловое и электрическое сопротивление, устойчивость к растрескиванию под воздействием окружающей среды, адгезию, проницаемость и др. [1, 2]. Область применения сополимера зависит от его молекулярной массы, мольной доли полярного сомономера и микроструктуры. Например, сополимеры этилена и винилацетата со среднечисленной молекулярной массой (M_n) 0.9–9.3 кДа, дисперсностью (D) 1.9–2.9 и содержанием 8–20 мол% винилацетата являются высокоэффективной добавкой к моторным топливам [3]. Из-за низкой мольной доли винилацетата в составе такого сополимера последний характеризуется частичной кристалличностью, что объясняется способностью кристаллизоваться блоков этилена. В растворе дизельного топлива данные блоки также способны сокристаллизовываться с жидкими парафинами. Образованию кристаллов препятствуют полярные ацетоксигруппы. Таким образом, присутствие сополимера этилена и винилацетата в

дизельном топливе понижает температуру замерзания последнего.

Увеличение доли винилацетата в составе сополимера этилена и винилацетата уменьшает степень кристалличности сополимера, что негативно сказывается на возможности данного сополимера сокристаллизовываться с жидкими парафинами. Поэтому кристалличность является одной из ключевых характеристик сополимера, используемого в качестве депрессорной присадки.

Сополимер этилена и винилацетата, имеющий низкую молекулярную массу, при определенных условиях можно перевести в вязкотекучее или жидкое состояние, что позволяет транспортировать его по трубопроводу. Следовательно, необходимо знать, в каких условиях данный сополимер имеет текучесть, что может быть установлено в результате исследования его реологических свойств.

В промышленности сополимеры этилена и винилацетата различного состава получают свободнорадикальной сополимеризацией этилена и винилацета-

та [3]. Следует отметить, что свободнорадикальная сополимеризация, как правило, требует соблюдения жестких условий синтеза (давление 250–3000 бар, температура 150–375°C), что приводит к получению полиэтилена низкой плотности, содержащего значительное количество разветвлений [4, 5]. Такой полиэтилен будет характеризоваться более низкой кристалличностью, чем полиэтилен высокой плотности. Введение в основную цепь линейного полиэтилена звеньев винилацетата будет приводить к снижению кристалличности сополимера. Например, сополимер этилена и винилацетата, содержащий около 2.2 мол% винилацетата, характеризуется $T_{пл} = 100^\circ\text{C}$ и $\Delta H_{пл} = 72 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ [1], тогда как увеличение доли винилацетата до 10.8–11.2 мол% приводит к снижению $T_{пл}$ до 66–72°C и $\Delta H_{пл}$ до 9–12 Дж·г⁻¹ [1, 6].

В большинстве примеров, представленных в литературе, сополимеры этилена и винилацетата при комнатной температуре нетекучи, поэтому их реологические свойства изучаются при высоких температурах. При этом не уделяется необходимое внимание анализу и описанию микроструктуры и молекулярно-массовых характеристик данных сополимеров при изучении термических и реологических свойств [1, 7].

Цель работы — исследование термических и реологических свойств образцов сополимера этилена и винилацетата с установленной микроструктурой и известными молекулярно-массовыми характеристиками.

Экспериментальная часть

Одномерные спектры ¹H и ¹³C ядерного магнитного резонанса (ЯМР) растворов сополимеров в дейтерохлороформе (доля дейтерохлороформа 99.80%, тетраметилсилана 0.03%, Shandong Zhi Shang Chemical Co., Ltd) или смеси дейтеробензола (доля дейтеробензола 99.60%, тетраметилсилана 0.03%, Shandong Zhi Shang Chemical Co., Ltd) и перхлорэтилена (х.ч., АО «Экос-1»), полученной смешиванием последних двух растворителей в объемном соотношении, равном 1:2 соответственно, регистрировали спектрометром Bruker Avance DRX 400 с рабочей частотой 400.1 и 100.6 МГц для спектров ¹H и ¹³C ЯМР соответственно. Химический сдвиг определяли относительно остаточного сигнала хлороформа (7.26 м. д. для спектра ¹H ЯМР и 77.16 м. д. для спектра ¹³C ЯМР) или бензола (7.16 м. д. для ¹H ЯМР и 128.06 м. д. для спектра ¹³C ЯМР). Каждый образец готовили, растворяя ~200 мг сополимера в 0.6 мл дейтерированного растворителя. Для получения ¹H ЯМР-спектра записывали 16 сканов ядерного магнитного резонанса

протонов растворенного образца с задержкой релаксации 3 с. Для получения ¹³C ЯМР-спектра записывали 975 сканов ядерного магнитного резонанса углеродов растворенного образца с задержкой релаксации 2 с.

ИК-спектры регистрировали с помощью IFS-66 v/s Фурье-спектрометра (Bruker) методом нарушенного полного внутреннего отражения. Регистрацию проводили на кристалле из ZnSe в диапазоне от 4000 до 600 см⁻¹, разрешение 2 см⁻¹, количество сканов поглощения образцом инфракрасного спектра 15.

Гельпроникающую хроматографию сополимеров выполняли на установке Agilent 1280 Infinity II с тремя последовательно соединенными колонками 250 × 4.6 мм PLgel 10 мкм MiniMIX-B и рефрактометрическим детектором. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран (не менее 99.9%, Panreac Química SLU), скорость потока 0.3 мл·мин⁻¹, объем пробы 50 мкл, концентрация образца 1 мг·мл⁻¹. Молекулярную массу и полидисперсность рассчитывали на основе калибровочной зависимости молекулярной массы от времени удерживания, построенной с использованием монодисперсных полистирольных стандартов (Sigma-Aldrich): $M_w = 1.1$ кДа (кат. номер 81402), $M_w = 2.8$ кДа (кат. номер 327719), $M_w = 9.8$ кДа (кат. номер 81406), $M_w = 27.1$ кДа (кат. номер 81408), $M_w = 67.6$ кДа (кат. номер 81409), $M_w = 269.5$ кДа (кат. номер 81413), $M_w = 482$ кДа (кат. номер 327794), $M_w = 729.5$ кДа (кат. номер 327808), $M_w = 1074$ кДа (кат. номер 81416), $M_w = 1956$ кДа (кат. номер 327816), $M_w = 9260$ кДа (кат. номер 81419). Полученная зависимость была линейной в диапазоне 0.001–9 МДа. Полученные хроматограммы обрабатывали с применением программного комплекса Agilent GPC/SEC Software.

Дифференциально-сканирующую калориметрию проводили с помощью TA 4000 (Mettler) при скорости изменения температуры 20 град·мин⁻¹ от –100 до 100°C в атмосфере аргона (99.99%, ООО «Аргон») (скорость потока газа 70 мл·мин⁻¹). Для определения значения температуры стеклования $T_{ст}$ использовали данные, полученные после повторного нагревания образца. Энтальпию плавления ($\Delta H_{пл}$) рассчитывали путем интегрирования площади под эндотермическим пиком термограммы дифференциально-сканирующей калориметрии. Температуру плавления $T_{пл}$ определяли по положению пика, которому соответствовал максимальный эндотермический эффект. Результаты измерений обрабатывали сервисной программой STARe, поставляемой в комплекте с прибором. Точность измерения $\Delta T = \pm 0.3^\circ\text{C}$, $\Delta H = \pm 1 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$.

Термогравиметрический анализ полимеров проводили в атмосфере аргона или воздуха на приборе TGA 7 Thermogravimetric Analyzer (PerkinElmer) со скоростью измерения температуры 10 град·мин⁻¹ и скоростью потока газа 10 мл·мин⁻¹ при нагревании от 30 до 1000°C. Образцы массой 10 мг предварительно термостатировали при 30°C.

Рентгенофазовый анализ выполняли с использованием детектора ASX (Bruker) и излучения CuK_α (длина волны λ = 1.54 Å).

Реологические исследования выполнены на ротационном реометре Discovery HR-2 (TA Instruments) с использованием измерительной системы конус–плоскость с диаметром плоскости 25 мм и углом между образующей конуса и плоскостью 2°. Зависимости установившейся вязкости (η) от напряжения сдвига (σ) получали путем ступенчатого повышения скорости сдвига в диапазоне от 10⁻³ до 10³ с⁻¹. Температурные зависимости эффективной вязкости измеряли при варьировании температуры от 25 до 160°C при постоянном напряжении сдвига 1 Па или постоянной скорости сдвига 10 с⁻¹. Расчет реологических характеристик проводили по уравнениям, описанным в работе [8], относительная погрешность при их определении не превышала 5%.

В качестве объектов исследования в работе были выбраны сополимеры этилена и винилацетата, один из которых был синтезирован в лаборатории в атмосфере аргона или атмосфере этилена (не менее 99.95%, ООО «Фёссен Эм Ай И») с использованием абсолютизированного растворителя [тетрагидрофур, х.ч., ООО ТД «ХИММЕД», перегнанный над металлическим натрием (ч., ООО «Химпромторг») в токе аргона] и мономеров [этилена и перегнанного в токе аргона над CaH₂ (не менее 93.0%, ООО «Экотек») винилацетата (не менее 99.9%, ООО «ВитаРеактив»)] аналогично представленной в литературе методике [3], а второй — коммерчески доступный образец компании BASF, применяющийся как депрессорная присадка к дизельным топливам. Оба образца имеют близкие молекулярные массы, но различаются содержанием звеньев винилацетата (табл. 1).

Все отнесения сигналов на спектрах ¹H и ¹³C ЯМР, вычисления средних длин блоков винилацетата, этилена, общей разветвленности и отношения между разветвлениями, содержащими более 5 атомов углерода (I), и бутильными разветвлениями (II) были сделаны по процедуре [3].

Мольную долю звеньев винилацетата в сополимерах этилена и винилацетата вычисляли на основании данных ¹H ЯМР-анализа.

$$\text{Мольная доля винилацетата} = \frac{I_{5.1-4.6} \cdot 4 \cdot 100\%}{I_{1.9-0.6} - I_{5.1-4.6}}, \quad (1)$$

где $I_{5.1-4.6}$ — интегральная интенсивность сигнала протона звена винилацетата >CHO(C=O)CH₃ в области 5.1–4.6 м. д., $I_{1.9-0.6}$ — интегральная интенсивность сигналов протонов в области 1.9–0.6 м. д.

Среднюю длину блока винилацетата и этилена вычисляли на основании данных ¹³C ЯМР-анализа согласно (2) и (3) соответственно.

$$\begin{aligned} \text{Средняя длина блока винилацетата} = \\ = \frac{I_{75.4-72.8} + I_{71.8-69.1} + I_{69.0-66.0}}{I_{75.4-72.8} + \frac{I_{71.8-69.1}}{2}}, \quad (2) \end{aligned}$$

где $I_{75.4-72.8}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода (из области 75.4–72.8 м. д.) звена винилацетата >CHO(C=O)CH₃ в последовательности этилен–винилацетат–этилен, $I_{71.8-69.1}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода (из области 71.8–69.1 м. д.) звена винилацетата >CHO(C=O)CH₃ в последовательности этилен–винилацетат–винилацетат, $I_{69.0-66.0}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода (из области 69.0–66.0 м. д.) звена винилацетата >CHO(C=O)CH₃ в последовательности винилацетат–винилацетат–винилацетат.

$$\begin{aligned} \text{Средняя длина блока этилена} = \\ = \frac{I_{26.3-25.7} + I_{21.7-21.3} + I_{\text{ЭЭЭ}}}{I_{21.7-21.3} + \frac{I_{26.3-25.7}}{2}}, \quad (3) \end{aligned}$$

где $I_{26.3-25.7}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода (из области 26.3–25.7 м. д.) группы CH₂, со-

Таблица 1

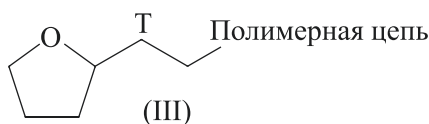
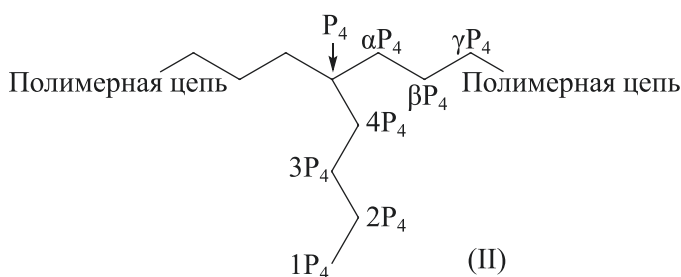
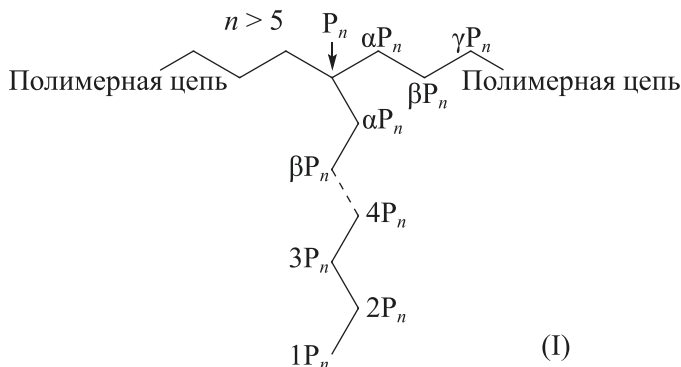
Молекулярно-массовые характеристики и термические свойства сополимеров этилена и винилацетата

Образец	Среднечисленная молекулярная масса, кДа	Дисперсность	Мольная доля винилацетата, %	Температура стеклования, °С
Сополимер этилена и винилацетата, синтезированный в лаборатории	3.3	2.2	15	-50
Сополимер этилена и винилацетата производства компании BASF	3.9	1.9	7	-55

единенной со звеном винилацетата в последовательности винилацетат–этилен–этилен, $I_{21.7-21.3}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода (из области 21.7–21.3 м. д.) звена этилена в последовательности винилацетат–этилен–винилацетат, $I_{ЭЭЭ}$ — интегральная интенсивность сигналов углеродов звена этилена в последовательности этилен–этилен–этилен (4).

$$I_{ЭЭЭ} = 0.5[I_{31.2-29.1} + 7I_{23.9-23.6} + 8(I_{32.8-32.0} - I_{36.5-36.3})], \quad (4)$$

где $I_{31.2-29.1}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода (из области 31.2–29.1 м. д.) группы CH_2 в основной цепи блока этилена, а также атомов углерода $3P_4, 4P_n, \gamma P_4, \gamma P_5, \gamma P_n$ в разветвлениях (I) и (II); $I_{23.9-23.6}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода $2P_4$ (из области 23.9–23.6 м. д.) групп CH_2 в боковом бутильном радикале при этиленовом блоке (II); $I_{32.8-32.0}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода $3P_n$ (из области 32.8–32.0 м. д.) групп CH_2 в боковой цепи размером более 5 атомов углерода при этиленовом блоке (I); $I_{36.5-36.3}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода, обозначенного буквой «Т», (из области 36.5–36.3 м. д.) группы CH_2 , соединенной с циклом тетрагидрофурана (III).



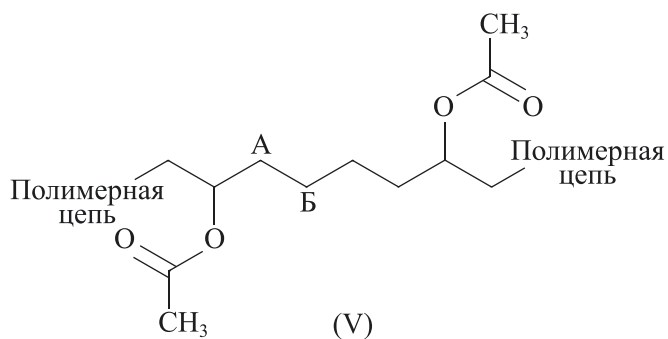
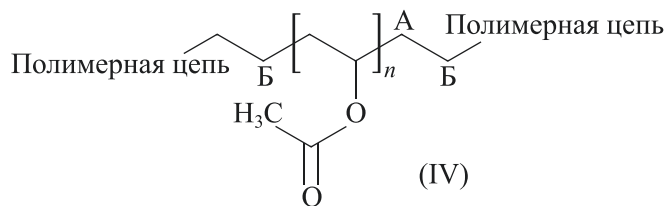
Общую разветвленность, как число разветвлений на 1000 групп CH_2 $[N(\text{CH}_2)]$, вычисляли по формуле

$$\text{Общая разветвленность} = \frac{I_{38.1-37.9} \cdot 100\%}{N(\text{CH}_2)}, \quad (5)$$

где $I_{38.1-37.9}$ — интегральная интенсивность сигнала углеродов (из области 38.1–37.9 м. д.) — центров ветвлений; $N(\text{CH}_2)$ — общее число групп CH_2 вычисляли по формуле

$$N(\text{CH}_2) = I_{21.7-21.3} + I_{23.5-23.0} + I_{26.3-25.7} + I_{28.4-26.6} + I_{31.2-29.1} + I_{35.1-34.0}/2 + I_{23.9-23.6} + I_{33.2-32.8} + I_{32.8-32.0} + 2I_{36.5-36.3}, \quad (6)$$

где $I_{21.7-21.3}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода (из области 21.7–21.3 м. д.) группы CH_2 блока этилена в последовательности винилацетат–этилен–винилацетат; $I_{23.5-23.0}$ — интегральная интенсивность сигнала (из области 23.5–23.0 м. д.) второго атома углерода [$2P_5$ и $2P_n$ (I)] в боковой цепи блока этилена с количеством групп CH_2 , равным 5 и больше; $I_{26.3-25.7}$ — интегральная интенсивность сигнала (из области 26.3–25.7 м. д.) β -атома углерода, обозначенного буквой «Б», группы CH_2 относительно звена винилацетата (IV) и (V); $I_{28.4-26.6}$ — интегральная интенсивность сигнала атомов углерода $(n-1)P_n, 4P_5$ в боковой цепи, $\beta P_4, \beta P_5, \beta P_n$ в β -положении основной цепи (из области 28.4–26.6 м. д.) групп CH_2 в этиленовом блоке (I) и (II) и во фрагменте винилацетат– CH_2 – CH_3 ; $I_{35.1-34.0}$ — интегральная интенсивность сигнала атомов углерода $5P_5, 4P_4$ в боковой цепи, $\alpha P_4, \alpha P_5, \alpha P_n$ в α -положении основной цепи (из области 35.1–34.0 м. д.) групп CH_2 в этиленовом блоке (I) и (II) и углерода, обозначенного литерой «А», в α -положении относительно звена винилацетата (IV) и (V); $I_{33.2-32.8}$ — интегральная интенсивность сигнала атомов углерода $3P_5$ (из области 33.2–32.8 м. д.) в боковой цепи (I).



Обсуждение результатов

В ИК-спектре изученных образцов (рис. 1) фиксируются характерные полосы поглощения при 2922–2916 (связи С—Н в алканах), 2852–2848 ($\text{—CH}_2\text{—}$ этиленовых звеньев [9]), 1738–1735 (C=O в сложных эфирах), 1463 ($\text{—CH}_2\text{—}$ в алканах), 1239–1237 (ацетатные группы), 1020 см^{-1} (C—O—C), что свидетельствует об одинаковой химической структуре данных материалов. Отсутствуют широкие полосы поглощения в диапазоне 3400–3600 см^{-1} ОН-групп и воды. На ИК-спектре сополимера этилена и винилацетата, полученного в лабораторных условиях, присутствует полоса поглощения при 721 см^{-1} [$\text{C—(CH}_2)_n\text{—C}$, где $n > 4$] кристаллической фазой полиэтилена, структурированного в гексагональные ячейки [10], в то время как на ИК-спектре образца сополимера этилена и винилацетата производства компании BASF присутствуют полосы поглощения при 730 и 720 см^{-1} , свидетельствующие об укладке блоков полиэтилена в орторомбические ячейки.

По данным ^1H ЯМР (рис. 2), основные сигналы в спектрах исследуемых сополимеров характеризуются одними и теми же химическими сдвигами, что прямо указывает на сходство химического строения исследуемых образцов. В обоих случаях присутствуют сигналы протонов как звеньев этилена [1.4–1.1 м. д., $\text{—(CH}_2\text{)—}$], так и винилацетата [5.1–4.8 м. д., $\text{—CH}_2\text{—CH—O—(C=O)—CH}_3$; 2.0–1.8 м. д., $\text{—CH}_2\text{—CH—O—(C=O)—CH}_3$; 1.6–1.4 м. д.,

$\text{—CH}_2\text{—CH—O—(C=O)—CH}_3$], а также сигналы протонов метокси- (в области 4.1–3.4 м. д.) и терминальных метильных групп ($\text{—CH}_2\text{—CH}_3$) полимерной цепи (1.0–0.7 м. д.), что хорошо согласуется с литературными данными [9]. Однако в спектрах есть и характерные различия, состоящие в присутствии низкоинтенсивных сигналов с незначительной интегральной интенсивностью в областях 4.0–3.4 и 2.6–2.2 м. д. на спектре ^1H ЯМР лабораторного образца. Данные сигналы скорее всего относятся к фрагментам инициатора полимеризации и (или) агента передачи цепи, использованных в процессе синтеза сополимеров. Следует отметить, что количество фрагментов инициатора полимеризации и (или) агента передачи цепи в составе сополимеров незначительно, и они не могут оказывать существенное влияние на физико-химические свойства изученных сополимеров. Также следует отметить, что спектры ^{13}C ЯМР (рис. 2) обоих сополимеров характеризуются сигналами с одинаковыми химическими сдвигами, что также подтверждает одинаковое химическое строение исследуемых образцов.

Установление микроструктуры сополимеров было сделано на основании спектров ^{13}C ЯМР (табл. 2). Можно утверждать, что общая разветвленность обоих образцов одинакова и составляет ~ 3 атома углерода — центров разветвления — на 1000 атомов углерода блока полиэтилена, в то время как отношение количества разветвлений, содержащих в боковой цепи заместитель с длиной более 5 атомов углерода,

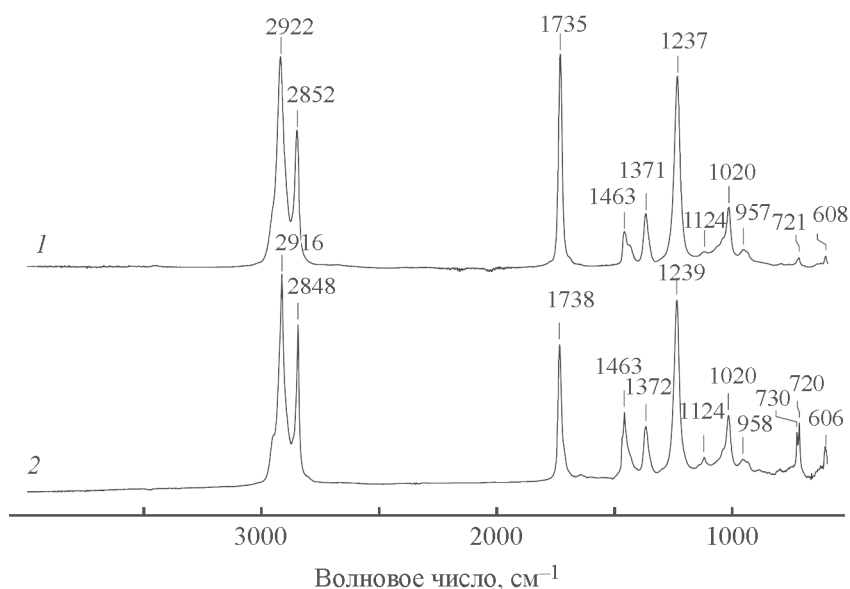


Рис. 1. ИК-спектр нарушенного полного внутреннего отражения сополимеров этилена и винилацетата: синтезированного в лаборатории (1) и образца компании BASF (2).

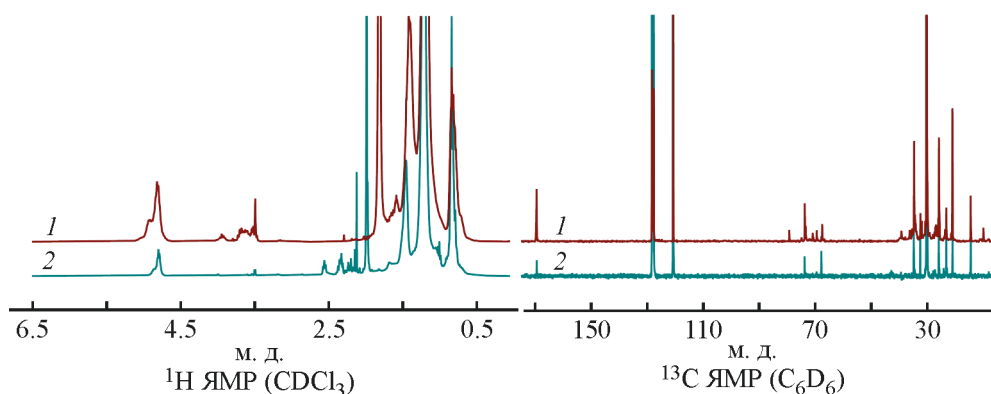


Рис. 2. Спектры ^1H ЯМР (CDCl_3) и ^{13}C ЯМР (C_6D_6) сополимеров этилена и винилацетата: синтезированного в лаборатории (1) и образца компании BASF (2).

Таблица 2

Характеристика микроструктуры сополимеров этилена и винилацетата

Образец	Мольная доля винилацетата, %	Общая разветвленность	Отношение между разветвлениями, содержащими более 5 атомов углерода, и бутильными разветвлениями	Средняя длина блока винилацетата	Средняя длина блока этилена
Сополимер этилена и винилацетата, синтезированный в лаборатории	15	3	2.6	1.5	8.3
Сополимер этилена и винилацетата производства компании BASF	7	3	4.0	1.6	15.9

к количеству разветвлений, содержащих в боковой цепи бутильный заместитель, для сополимера этилена и винилацетата, синтезированного в лаборатории, оказалось меньше, что свидетельствует о более линейной структуре полученного продукта. Средняя длина звеньев винилацетата в обоих случаях равна 1.5–1.6. При этом средняя длина звеньев этилена образца компании BASF в 2 раза больше, чем синтезированного сополимера, что согласуется с содержанием винилацетата в данных образцах.

По данным термогравиметрического анализа в атмосфере аргона (рис. 3), синтезированный в лаборатории сополимер начинает распадаться при 265°C . При этом на кривой термогравиметрического анализа регистрируются две ступени изменения массы. Можно предположить, что окисление основных цепей начинается со сложноэфирных групп. При нагревании образца до 1000°C общая потеря массы составляет более 99%.

Термическая стабильность образца, синтезированного в лаборатории, на воздухе (рис. 3) на 20°C ниже, чем в аргоне. Количество этапов деструкции увеличивается до трех. При температуре выше 600°C

происходит полная потеря массы, что может быть связано с окислением полимера кислородом воздуха с образованием летучих продуктов.

Деструкция образца компании BASF в атмосфере воздуха начинается на 100°C раньше и проходит в четыре этапа (рис. 3). Это может быть связано с наличием в этом образце следов инициатора радикальной полимеризации, который может инициировать процесс термического разложения.

Сополимеры этилена и винилацетата, имеющие высокое содержание этиленовых звеньев, характеризуются частичной кристаллическостью, обусловленной образованием кристаллической фазы этиленовых звеньев. Ее плавление на термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии проявляется эндотермическими пиками (рис. 4).

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии, изучаемые образцы сополимеров характеризуются практически одинаковыми температурами стеклования ($T_{\text{ст}}$ в диапазоне от -50 до -55°C). Различия заключаются в форме и интенсивности эндотермических пиков. На термограмме дифференциальной сканирующей калориметрии сополи-

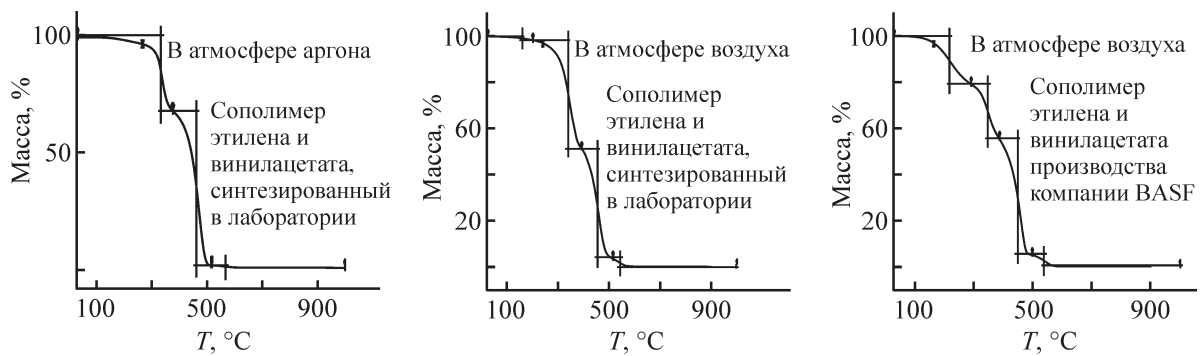


Рис. 3. Термограмма разложения сополимеров этилена и винилацетата.

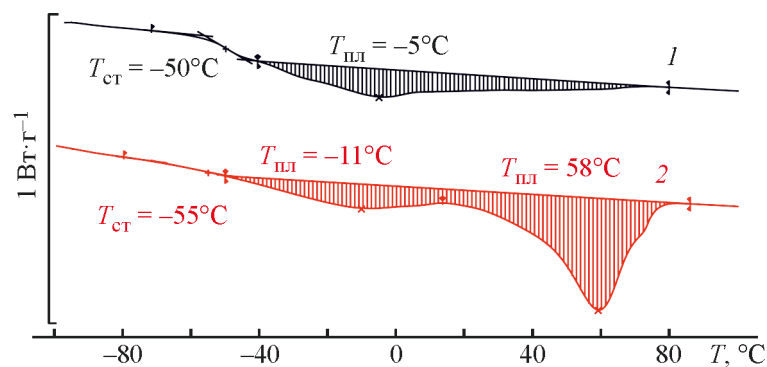


Рис. 4. Термограмма дифференциальной сканирующей калориметрии сополимеров этилена и винилацетата: синтезированного в лаборатории (1) и образца компании BASF (2).

мера этилена и винилацетата, синтезированного в лаборатории, присутствует только один широкий пик плавления с максимумом при -5°C . Данный эндотермический эффект обусловлен присутствием блоков этилена, которые способны укладываться в ламели и образовывать кристаллиты. На термограмме образца компании BASF присутствуют два пика, соответствующие плавлению ($T_{\text{пл}} = -11^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{пл}} = 58^{\circ}\text{C}$). Первый пик при -11°C по характеру и максимальной интенсивности сопоставим с пиком, соответствующим плавлению синтезированного образца. Появление второго, более высокотемпературного пика, вероятно, связано с большей долей звеньев этилена в коммерческом образце, что позволяет блокам этилена формировать кристаллиты, плавящиеся при более высокой температуре.

Температура стеклования полиэтилена в зависимости от разветвленности равна от -110 до -30°C , $T_{\text{ст}}$ поливинилацетата равна 29°C .* По данным дифференциальной сканирующей калориметрии, образцы

характеризуются только одной температурой стеклования, которая выше, чем у полиэтилена, и ниже, чем у поливинилацетата. Это свидетельствует об однородности строения сополимеров. Следует отметить, что средняя длина блоков винилацетата равна 1.5–1.6 мономерных звеньев (табл. 2), поэтому маловероятно, что блоки винилацетата будут проявлять индивидуальные свойства.

Поскольку на термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии образцов присутствуют эндотермические эффекты, которые могут быть обусловлены кристаллической фазой этиленовых блоков, был проведен рентгенофазовый анализ данных образцов (рис. 5). Оба образца имеют аморфные гало при одинаковом значении 2θ , что свидетельствует о практически одинаковом расстоянии между их цепями и (или) сегментами. В отличие от синтезированного в лаборатории сополимера на дифрактограмме образца компании BASF отчетливо видны рефлексы кристаллической структуры, что объясняется большим содержанием звеньев этилена.

Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа, образец, синтезированный в лаборатории, при комнатной

* Matsuoka S. Mechanical relaxation processes in polymers // Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. V. 3 / Ed. by S. Z. D. Cheng. Elsevier B.V., 2002. P. 111–146.

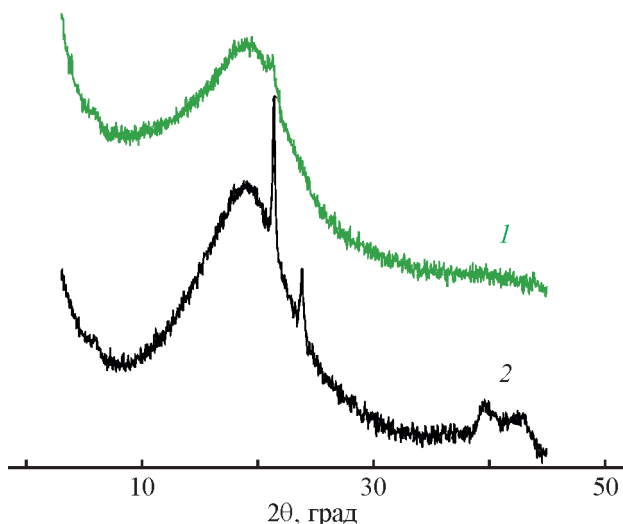


Рис. 5. Дифрактограмма сополимеров этилена и винилацетата: синтезированного в лаборатории (1) и образца компании BASF (2).

температуре является аморфным и находится в твердом состоянии, поэтому было проведено исследование реологических свойств сополимеров (рис. 6, а). При температуре выше 75°C образец, синтезированный в лаборатории, является ньютоновской жидкостью, его вязкость не зависит от скорости и напряжения сдвига. Снижение температуры до 50°C приводит к псевдопластичному поведению сополимера, что свидетельствует о его микрогетерогенном состоянии, вероятно, вследствие микрофазового разделения [11]. Охлаждение до 25°C усиливает неньютоновское поведение сополимера, приводя к появлению предела текучести — напряжения сдвига ~130 Па, ниже ко-

торого сополимер не переходит в текучее состояние. Вязкопластичность может свидетельствовать о частичной кристаллизации одной из микрофаз и формировании ею структурной сетки, прочность которой равна пределу текучести [12]. При высоких скоростях и напряжениях сдвига образец течет с относительно постоянной и низкой вязкостью ~1–10 Па·с. В этих условиях структурная сетка из частично кристаллической микрофазы сополимера разрушена, и он ведет себя подобно коллоидной дисперсии с разрушенной микроструктурой дисперсной фазы [13].

Подобно сополимеру этилена и винилацетата, синтезированному в лаборатории, образец компании BASF при температурах 75–100°C является ньютоновской жидкостью (рис. 6, б), что свидетельствует о его гомогенном состоянии в этих условиях. Охлаждение этого сополимера ниже 50°C вызывает сильное неньютоновское поведение с пределом текучести, свидетельствуя о микрофазовом разделении. При этом проявляется различие образцов, заключающееся в нетекучести образца компании BASF при высоких скоростях и напряжениях сдвига. Такое поведение, вероятнее всего, обусловлено более высокой объемной долей кристаллизующейся микрофазы в коммерчески доступном образце, т. е. его более высокой степенью кристалличности.

Воздействие на синтезированный в лаборатории сополимер при высокой скорости и напряжении сдвига разрушает структурную сетку образца, вызывая снижение эффективной вязкости, тогда как при низких напряжениях сетка существует в неразрушенном состоянии. Это хорошо иллюстрируется температурными зависимостями эффективной вязкости этого

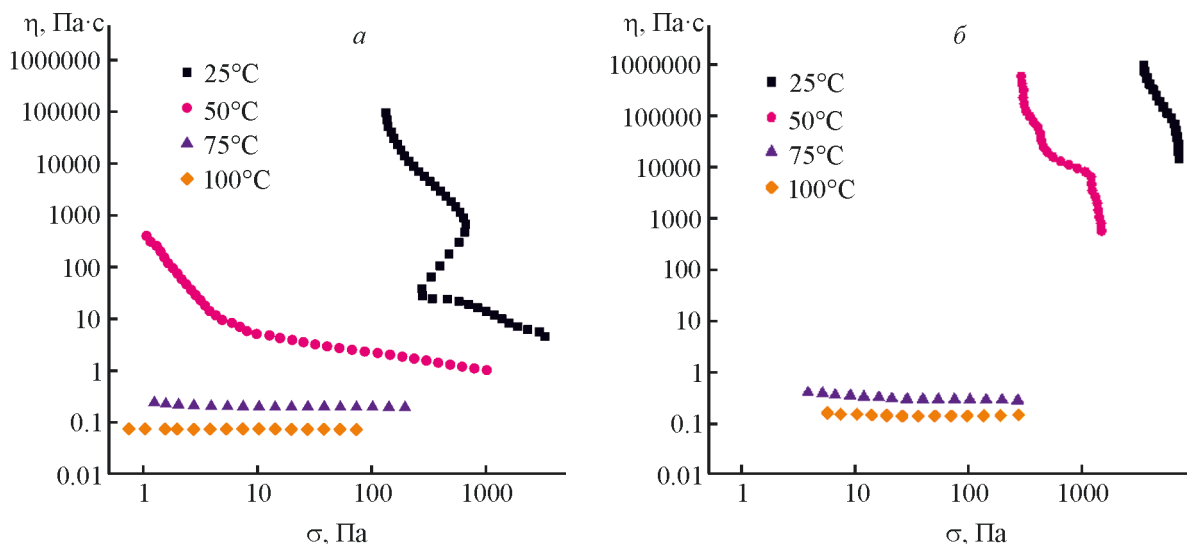


Рис. 6. Зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига сополимеров этилена и винилацетата: синтезированного в лаборатории (а) и образца компании BASF (б) — при различных температурах.

сополимера, полученными в двух разных режимах испытаний (рис. 7). При наложении механических воздействий при постоянной высокой скорости сдвига 10 с^{-1} было обнаружено микрофазовое расслоение, которое не приводит к формированию пространственной сетки, в результате чего вязкость синтезированного в лаборатории образца удается измерить даже при низких температурах. Напротив, при проведении испытания при постоянном малом напряжении сдвига 1 Па снижение температуры ниже определенной величины вызывает резкий рост эффективной вязкости и затем прекращение течения. Так, например, температура расхождения между температурными зависимостями вязкости соответствует температуре формирования микрофазы (около 90°C), а точка, при которой вязкость принимает бесконечно большую величину, — температуре формирования микрофазой структурной сетки (около 47°C). Несовпадение обеих температур свидетельствует о постепенном, а не одномоментном характере расслоения и кристаллизации микрофазы со снижением температуры.

Понижение температуры приводит к росту вязкости образца компании BASF до бесконечно большой величины с потерей его текучести. При этом формирование микрофазой структурной сетки происходит при более высокой температуре (65°C), чем в случае сополимера этилена и винилацетата, полученного нами (47°C). Это свидетельствует о том, что микрофазовое расслоение в сополимере компании BASF происходит более интенсивно, несмотря на то что расслоение начинается при температуре менее 75°C . Воздействие на образец компании BASF при посто-

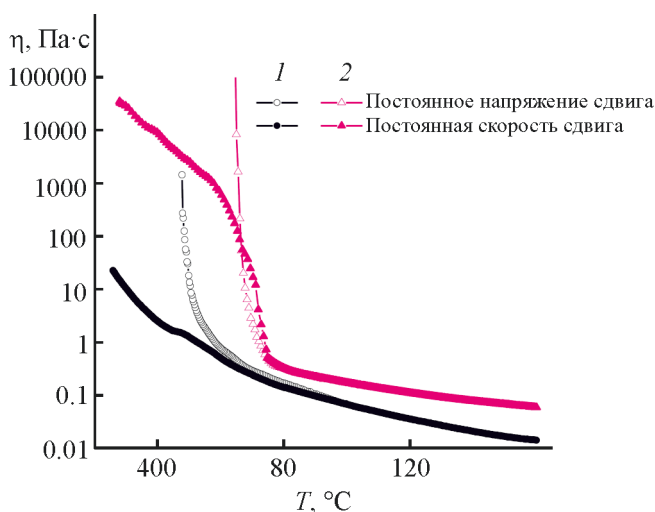


Рис. 7. Температурные зависимости эффективной вязкости сополимеров этилена и винилацетата: синтезированного в лаборатории (1) и образца компании BASF (2).

янной относительно высокой скорости сдвига не приводит к снижению эффективной вязкости сополимера до низких величин, соизмеримых с вязкостью сополимера при высоких температурах, т. е. находящегося в гомогенном состоянии. Таким образом, высокие сдвиговые скорости не приводят к полному разрушению структурной сетки микрофазы образца компании BASF, даже при высоких скоростях и напряжениях сдвига присутствуют крупные пространственные агломераты, существенно повышающие вязкость при низких температурах. Тем не менее даже при высоких температурах вязкость коммерческого сополимера выше вязкости образца, полученного в лаборатории, что может быть связано как с большей молекулярной массой сополимера компании BASF, так и с большим содержанием в нем одного из мономеров. Более того, менее интенсивное снижение вязкости образца компании BASF, наблюдаемое при повышении температуры (более низкая энергия активации вязкого течения), свидетельствует о большем содержании в этом образце неполярных звеньев этилена по сравнению с содержанием неполярных звеньев этилена в сополимере этилена и винилацетата, синтезированном в лаборатории. В свою очередь большее содержание звеньев этилена объясняет большую способность образца компании BASF к микрофазовому расслоению и кристаллизации.

Выводы

В результате проведенного исследования установлено, что сополимер этилен-винилацетата, являющийся основой коммерческой депрессорной присадки, произведенной компанией BASF, и синтезированный нами сополимер этилена и винилацетата имеют близкую микроструктуру, в частности степень разветвления и длину блоков винилацетата. Оба образца сополимера, являясь частично кристаллическими, характеризуются одинаковой температурой стеклования, однако в случае сополимера коммерческой присадки регистрируются два пика плавления, что скорее всего связано с более длинными блоками этиленовых звеньев в составе сополимера.

При температуре выше 75°C сополимер этилена и винилацетата ведет себя как ньютоновская жидкость и обладает низкой вязкостью. При понижении температуры наблюдается резкий рост эффективной вязкости сополимера этилена и винилацетата вследствие микрофазового расслоения и образования микрофазной структурной сетки. Температура начала формирования такой сетки в сополимере компании BASF и образце, полученном в лаборатории, составляет 65

и 47°C соответственно. Вероятно, температура начала формирования микрофазной структурной сетки зависит от микроструктуры сополимера — чем выше мольная доля этилена в составе сополимера и чем больше боковых цепей, содержащих более 5 атомов углерода в заместителе, тем выше температура формирования микрофазной структурной сетки.

Финансирование работы

Работа по синтезу сополимера этилена и винилацетата, установление микроструктуры, исследования термических, кристаллических и реологических свойств лабораторного и коммерчески доступного образцов были выполнены в рамках государственного задания ИХС РАН (№ FFZN-2022-0005) с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХС РАН».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. А. Моронцев провел синтез сополимера этилена и винилацетата, подтвердил его строение с помощью данных ИК-спектроскопии; Г. О. Карпов описал результаты термических исследований; С. О. Ильин провел реологическое исследование образцов сополимеров этилена и винилацетата и описал полученные результаты; К. И. Дементьев провел изучение сополимеров этилена и винилацетата методом рентгенофазового анализа и описал полученные результаты; М. В. Бермешев осуществил анализ микроструктуры сополимеров этилена и винилацетата на основе данных ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Информация об авторах

Моронцев Александр Алексеевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8526-9302>
Карпов Глеб Олегович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6838-5109>
Ильин Сергей Олегович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7947-8845>
Дементьев Константин Игоревич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>
Бермешев Максим Владимирович, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3333-4384>

Список литературы

- [1] *Alothman O. Y.* Processing and characterization of high density polyethylene/ethylene vinyl acetate blends with different va contents // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2012. V. 2012. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1155/2012/635693>
- [2] *Birajdar R. S., Chikkali S. H.* Insertion copolymerization of functional olefins: Quo Vadis? // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 143. ID 110183.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110183>
- [3] *Zarrouki A., Espinosa E., Boisson C., Monteil V.* Free radical copolymerization of ethylene with vinyl acetate under mild conditions // *Macromolecules.* 2017. V. 50. N 9. P. 3516–3523.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02756>
- [4] *Aggarwal S. L., Sweeting O. J.* Polyethylene: Preparation, structure, and properties // *Chem. Rev.* 1957. V. 57. N 4. P. 665–742.
<https://doi.org/10.1021/cr50016a004>
- [5] *Ghiass M., Hutchinson R. A.* Simulation of free radical high-pressure copolymerization in a multizone autoclave: Model development and application // *Polym. React. Eng.* 2003. V. 11. N 4. P. 989–1015.
<https://doi.org/10.1081/PRE-120026882>
- [6] *Костюк А. В., Смирнова Н. М., Антонов С. В., Ильин С. О.* Реологические и адгезионные свойства клеев-расплавов на основе нефтеполимерных смол и полиэтиленвинилацетата // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2021. Т. 63. № 3. С. 184–197.
<https://doi.org/10.31857/S2308112021030081>
- [7] *Choi S.-S., Chung Y. Y.* Simple analytical method for determination of microstructures of poly(ethylene-co-vinyl acetate) using the melting points // *Polym. Test.* 2020. V. 90. ID 106706.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106706>
- [8] *McKennell R.* Cone-plate viscometer // *Anal. Chem.* 1956. V. 28. N 11. P. 1710–1714.
<https://doi.org/10.1021/ac60119a021>
- [9] *Demartean J., Scholten P. B. V., Kermagoret A., Winter J. D., Meier M. A. R., Monteil V., Debuigne A., Detrembleur C.* Functional polyethylene (PE) and pe-based block copolymers by organometallic-mediated radical polymerization // *Macromolecules.* 2019. V. 52. N 22. P. 9053–9063.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01741>
- [10] *Naga N., Kikuchi G., Toyota A.* Synthesis and crystalline structure of polyethylene containing 1,3-cyclopentane units in the main chain by ring-opening metathesis copolymerization of cycloolefins following hydrogenation reaction // *Polymer (Guildf).* 2006. V. 47. N 17. P. 6081–6090.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.06.015>
- [11] *Ilyin S. O., Malkin A. Ya., Kulichikhin V. G., Denisova Yu. I., Krentsel L. B., Shandryuk G. A., Litmanovich A. D., Litmanovich E. A.,*

- Bondarenko G. N., Kudryavtsev Ya. V.* Effect of chain structure on the rheological properties of vinyl acetate–vinyl alcohol copolymers in solution and bulk // *Macromolecules*. 2014. V. 47. N 14. P. 4790–4804. <https://doi.org/10.1021/ma5003326>
- [12] *Gorbacheva S. N., Yadykova A. Y., Ilyin S. O.* Rheological and tribological properties of low-temperature greases based on cellulose acetate butyrate gel // *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 272. ID 118509. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118509>
- [13] *Gorbacheva S. N., Yarmush Y. M., Ilyin S. O.* Rheology and tribology of ester-based greases with microcrystalline cellulose and organomodified montmorillonite // *Tribol. Int.* 2020. V. 148. ID 106318. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106318>
-