

678.742

СРАВНИТЕЛЬНОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ
НЕНАСЫЩЕННОСТИ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

А. Л. Гольденберг, С. Г. Любецкий

Как сообщалось ранее [1], полиэтилен, полученный методом радикальной полимеризации этилена в условиях гетерогенности системы мономер — полимер, отличается по своим физико-механическим свойствам (плотности, температуре плавления, кристалличности и др.) от известных в настоящее время образцов полиэтилена других способов полимеризации [2—5].

Представляло интерес получить данные, которые характеризовали бы структурные особенности указанного полимера. В настоящем сообщении приведены результаты сравнительного спектрального изучения ненасыщенных группировок и степени разветвленности этого полимера и полиэтиленов, полученных методами радикальной полимеризации, катализитической полимеризации с участием комплексного металлоорганического катализатора и под влиянием окисно-хромового катализатора на носителе.

Объектами исследования были образцы полиэтилена, полученные: а) радикальной полимеризацией этилена под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты в условиях гетерогенности системы мономер — полимер при температуре 70° (ПЭРГ); б) радикальной полимеризацией этилена под влиянием кислорода при высоком давлении и температуре 190° (ПЭВД); в) радикальной полимеризацией этилена под влиянием дитретичнобутилперекиси при температуре 140° (ПЭРП)*; г) катализитической полимеризацией этилена с участием системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ при температуре 70° (ПЭНД); д) катализитической полимеризацией этилена под влиянием окисно-хромового катализатора на алюмосиликатном носителе (ПЭСД).

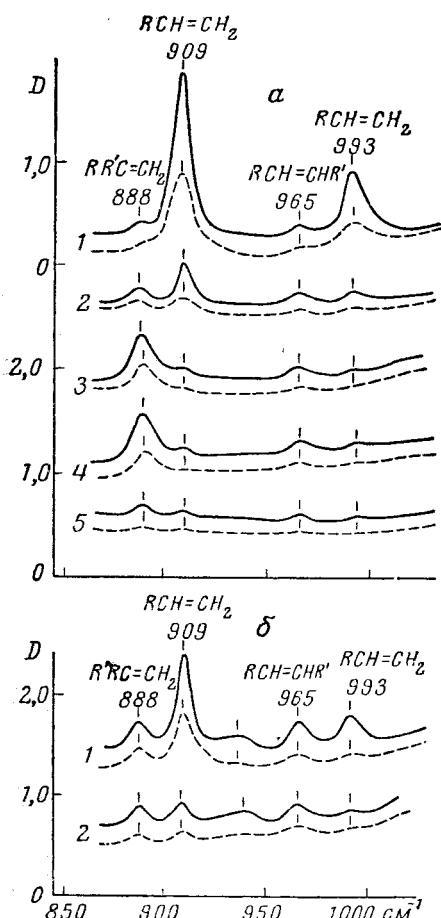
Для изучения были выбраны образцы со средними для каждого типа полимеров физико-механическими характеристиками. Исследовались также сополимеры этилена с пропиленом, полученные как под влиянием комплексного металлоорганического катализатора (СЭПНД) [6], так и под влиянием окисно-хромового катализатора на носителе (СЭПСД) [7].

Образцы для получения спектров готовили в виде пленок необходимой толщины путем горячего прессования (при 145°). Для получения равномерной толщины применялись ограничительные кольца из металлической фольги.

Разнотолщина образцов не превышала 4%. Спектры были сняты на спектрометре ИКС-11 с призмой из NaCl . Для определения двойных связей в полиэтилене была использована наиболее удобная для этой цели область спектра 850—1000 cm^{-1} , в которой трем типам ненасыщенности — винильным, винилidenовым и *транс*-винилеповыми группами — соответствуют раздельно лежащие полосы поглощения, относящиеся к $-\text{CH}-$ неплоским колебаниям при $-\text{C}=\text{C}-$ связях. Количество винильных групп (полоса 909 cm^{-1}) определяли по разработанной ранее методике [8]. При определении количества винилidenовых групп (полоса 888 cm^{-1}) и *транс*-винилеповых групп (полоса 965 cm^{-1}) были использованы литературные данные об их коэффициентах поглощения [9]. Погрешности, возникающие при этом, незначительны, благодаря тому, что использованный в цитированной работе спектрометр имел характеристики одинаковые с характеристиками нашего прибора. Так, например, значение молярного коэффициента экстинкции для винильной группы, полученное нами [8], хорошо совпадает со значением, полученным в указанной работе. Было учтено, что часть поглощения при

* Образцы ПЭРП были любезно предоставлены лабораторией, руководимой М. В. Рысаковым.

$\nu = 888 \text{ см}^{-1}$ не относится к винилиденовым группам. Что касается *цикло*-виниленовых групп, то, как известно [10—12], характер их проявления в инфракрасном спектре в настоящее время полностью не выяснен. Спектральная ширина щели, вычисленная по известной формуле [13], была $4,8 \text{ см}^{-1}$ при $\nu = 888 \text{ см}^{-1}$; $5,2 \text{ см}^{-1}$ при $\nu = 909 \text{ см}^{-1}$; $6,2 \text{ см}^{-1}$ при $\nu = 965 \text{ см}^{-1}$. Вследствие влияния кристалличности на интенсивность указанных полос поглощения последние определяли по спектрам расплавленных образцов (на рисунке, *a* и *b* эти спектры показаны пунктирными линиями). Толщина образцов составляла $0,55 \text{ м.м.}$



Параллельно, по соотношению интенсивности полос поглощения 1378 см^{-1} ($-\text{CH}_2$ -группы) и 1466 см^{-1} ($-\text{CH}_2$ -группы), определяли количество CH_2 -групп на 1000 атомов углерода. Учитывалось влияние кристалличности полос и перекрывание полосы 1378 см^{-1} полосой 1368 см^{-1} . В качестве эталонных соединений при этом были использованы *n*-гексадекан, *n*-тетрацан, *n*-додекан и *n*-декан. Вычисленная спектральная ширина щели была 11 см^{-1} при $\nu = 1378 \text{ см}^{-1}$. Толщина образцов для определения ИК-спектров в этой области была 20μ .

Спектры полиэтилена и сополимеров этилена с пропиленом показаны на рисунке, *a* и *b*.

В таблице приведены количественные данные о ненасыщенных и метильных группах.

Полученные экспериментальные данные об общем содержании и

Инфракрасные спектры: *a* — полиэтилена в области 850 — 1050 см^{-1} :

1 — ПЭСД; 2 — ПЭНД; 3 — ПЭВД; 4 — ПЭРГ;

5 — ПЭРГ

b — сополимеров этилена с пропиленом в области 850 — 1050 см^{-1} :

1 — СЭПСД; 2 — СЭПИД. Сплошные кривые — при 20° , пунктирные — при 150° (расплав). Толщина образцов $0,55 \text{ м.м.}$ (кривые смешены по вертикали)

распределении ненасыщенных группировок по типам отражают некоторые особенности механизма реакций полимеризации этилена под влиянием различных возбудителей (рисунок, *a* и таблица).

Прежде всего необходимо отметить резкое различие в количественном содержании ненасыщенных группировок в ПЭРГ, с одной стороны, и в остальных типах полиэтилена, с другой. ПЭРГ содержит на порядок меньше двойных связей, чем ПЭВД, ПЭРП и ПЭНД, и на полтора порядка меньше, чем ПЭСД.

Наряду с количественным наблюдается также и качественное отличие в содержании различных типов двойных связей в изученных полимерах. Так, в ПЭРГ, а также в ПЭРП, количество винильных групп не более 10% от общего их содержания, в ПЭСД они являются основным типом ненасыщенных групп.

В ПЭНД ненасыщенные группировки преимущественно двух типов: винильные и винилиденовые. В ПЭВД и ПЭРП основным типом двойных связей являются винилиденовые группировки и имеется небольшое количество *транс*-виниленовых групп. Следует отметить, что полученные дан-

ные для ПЭВД, ПЭНД и ПЭСД хорошо согласуются с результатами, опубликованными Смитом [14].

Количественные данные о ненасыщенных и CH_3 -группах, содержащихся в полиэтилене и сополимерах этилена с пропиленом

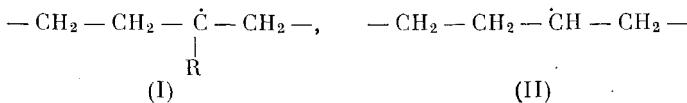
Тип полимера	$\text{>C=C<}_{\text{на 1000 С}}$	$\text{RR'}-\text{C=CH}_2, \%$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2, \%$	$\text{RCH=CHR'}_{\text{trans-форма, \%}}$	$-\text{CH}_3_{\text{на 1000 С}}$
ПЭСД	1—1,2	8	86	6	2—3
ПЭНД	0,3—0,4	35	46	19	4—7
ПЭВД	0,3—0,4	72	17	11	25
ПЭРП	0,2—0,3	64	12	24	26
ПЭРГ	0,04—0,07	45	5—15	50—40	9—11
СЭПСД	0,6—0,8	14	68	18	25
СЭПНД	0,2—0,3	24	32	44	25

Исходя из рассмотрения условий полимеризации и данных таблицы и рисунка, а для ПЭРГ, ПЭВД и ПЭРП, можно сделать предположение о механизме реакции, приводящей к преимущественному образованию винилиденовых группировок в этих полимерах.

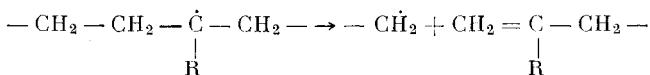
Как известно [1, 2], реакция полимеризации этилена в этих случаях протекает по радикальному механизму. При этом существуют два возможных направления реакции обрыва цепи: рекомбинация и диспропорционирование. В последнем случае на конце макромолекулы образуется винильная группа.

Опубликованные в настоящем времени в литературе данные [2] свидетельствуют о том, что при радикальной полимеризации этилена преимущественным типом обрыва является рекомбинация. Данные таблицы показывают, что содержание винильных групп в этих полимерах почти на порядок меньше, чем винилиденовых. Это хорошо согласуется с указанным выше представлением о механизме реакции обрыва цепи. В процессе радикальной полимеризации этилена, как известно, интенсивно протекают акты переноса цепи с участием полимера. Реакции переноса цепи, удельный вес которых повышается с подъемом температуры (см. таблицу — содержание $-\text{CH}_3$ -групп), приводят к появлению активных центров на внутренних атомах углерода в макромолекулах полиэтилена.

Неизбежность подобных актов приводит к появлению структур типа I и II:



При этом следует ожидать, что структуры типа I будут превалировать в случае проведения процесса при более высокой температуре. Можно предполагать, что в этих условиях образование винилиденовых групп происходит по реакции:

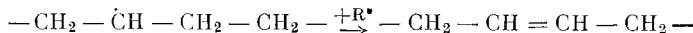


Подобный механизм был предложен Долгоплоском, Ерусалимским с сотр. [15] при исследовании деструкции полизобутилена.

Значительно более низкая температура при проведении процесса полимеризации этилена в случае ПЭРГ по сравнению с ПЭВД и ПЭРП обуславливает резкое снижение доли реакций переноса цепи, что приводит как к уменьшению степени разветвленности полимера, так и к резкому уменьшению количества ненасыщенных группировок. При этом происхо-

дит некоторое изменение механизма образования ненасыщенных группировок.

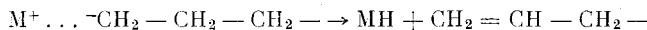
Очевидно, что винилиденовые группы в ПЭРГ образуются по предложенному выше механизму. Однако, в связи с резким понижением температуры полимеризации, доля реакций переноса цепи с образованием третичных углеродных атомов понижается, а реакционные центры, возникающие на вторичных атомах углерода, благоприятствуют образованию внутренних двойных связей по реакции:



Полученные нами результаты показывают, что в ПЭРГ при общем снижении содержания ненасыщенных группировок происходит относительное повышение доли внутренних двойных связей, что хорошо согласуется с высказанным выше представлением. Возможность подобного механизма подтверждается сопоставлением величин энергии активации для реакции отрыва водорода от α -углеродного атома, приведенными в монографии Семенова [16].

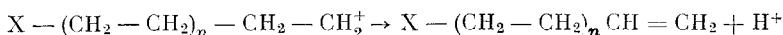
Количество двойных связей и распределение их по типам в ПЭРГ приблизительно совпадает с данными для ПЭВД. Это показывает, что решающим фактором для рассматриваемых реакций является температура.

Механизм образования двойных связей в ПЭНД и ПЭСД в настоящее время представляется менее ясным. Полученные нами результаты и данные, опубликованные Смитом [14], позволяют предполагать, что образование двойных связей в ПЭНД связано с реакцией переноса цепи по механизму, предложенному в работах [17, 18], заключающемуся в диспропорционировании путем переноса гидрид-иона от β -углеродного атома к металлу:



При таком механизме реакции обрыва должны возникать преимущественно винильные, а при наличии у β -углеродного атома заместителей — винилиденовые группы.

В ПЭСД преимущественным типом ненасыщенности являются винильные группы. Корфей [19] высказал предположение, что реакция полимеризации этилена на окисно-хромовом катализаторе протекает по катионному механизму. В этом случае обрыв цепи происходит путем отщепления протона от соседней с активным концом метиленовой группы:



Полученные нами данные подтверждают возможность указанного механизма реакции.

Данные, представленные в таблице и на рисунке, б для СЭПНД и СЭПСД, показывают, что в процессе сополимеризации этилена с пропиленом механизм реакции образования двойных связей существенно не изменяется.

Авторы благодарят В. М. Чулановского и Б. Л. Ерусалимского за ценные советы и интерес к настоящей работе.

Выводы

1. Методом инфракрасной спектроскопии получены количественные данные об общем содержании и типах ненасыщенных группировок в полиэтилене, полученном при радикальной и каталитической полимеризации.

2. Рассмотрены возможные механизмы реакций образования ненасыщенных группировок в условиях радикальной полимеризации этилена. Показано, что решающим фактором, определяющим количество и тип двойных связей, в этом случае является температура процесса полимеризации.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
12 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Любецкий, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусламский, Высокомолек. соед., 3, 1002, 1961.
2. R. Morgan, Polyethylene, 2-ое изд., N. Y., Interscience, 1960.
3. В. С. Шифрина, Н. Н. Самосатский, Полиэтилен высокого давления, Госхимиздат, Л., 1958.
4. Полиэтилен низкого давления (под ред. Н. М. Егорова), Госхимиздат, Л., 1960.
5. З. В. Архипова, А. С. Семенова, Е. Я. Парамонков, М. Г. Жбанкова, А. Г. Сирота, Е. И. Наливайко, Пласт. массы, № 1, 17, 1959.
6. Н. М. Егоров, И. Н. Андреева, З. В. Архипова, А. Л. Гольденберг, В. М. Заплетняк, П. А. Ильченко, Пласт. массы, № 1, 10, 1959.
7. З. В. Архипова, А. С. Семенова, А. Г. Сирота, А. Л. Гольденберг, П. А. Ильченко, Пласт. массы, № 2, 4, 1960.
8. А. Л. Гольденберг, Пласт. массы, № 12, 59, 1960.
9. У. А. Anderson. W. D. Seyfried, Analyt. Chem., 20, 998, 1948.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., М., 1957, стр. 57.
11. Применение спектроскопии в химии (под ред. В. Веста), Изд. ин. лит., 1959, стр. 307.
12. W. Y. Potts, R. A. Nyquist, Spectrochim. acta, N 9, 679, 1959.
13. R. B. Barnes, R. S. McDonald, V. Z. Williams, R. P. Kinnaird, J. Appl. Phys., 16, 77, 1945; 17, 532, 1946.
14. D. C. Smith, Industr. and Engng. Chem., 48, 1161, 1956.
15. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусламский, Т. Н. Куреньгина, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 312.
16. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1960.
17. N. G. Gaylord, H. F. Mark, Linear and Stereoregular Addition Polymers, Interscience, N. Y., 1959, стр. 193.
18. А. Ф. Рекашева, А. А. Киприanova, Высокомолек. соед., 3, 1446, 1961.
19. E. C. Currehey, Brit. Plast., 31, 63, 1958.

COMPARATIVE SPECTRAL STUDY OF THE DEGREE OF UNSATURATION IN POLYETHYLENE

A. L. Goldenberg, S. G. Lyubetskii

Summary

The degree of unsaturation and branching in polyethylene of varying methods of preparation has been investigated by means of infrared spectroscopy. Quantitative data have been obtained which give a certain insight into the mechanism of the reactions leading to the formation of various types of unsaturated states in the polymerization of ethylene by different catalysts. It has been found that in the case of radical polymerization the decisive factor, determining the amount and type of double bonds, is the temperature of the polymerization process.