

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 1

УДК 541.64:543.544:539.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ (БЛОЧНОСТИ) СОПОЛИМЕРОВ ФОРМАЛЬДЕГИДА МЕТОДАМИ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

*В. А. Минин, А. л. Берлин, А. И. Варшавская,
Т. С. Ковтун, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян*

Сополимеры формальдегида с другими мономерами (окисью этилена, диоксоланом и др.) получают все более широкое распространение, как конструкционные пластики. Для выяснения зависимости физико-механических свойств синтезируемых сополимеров от состава и строения макромолекул необходимы прямые методы анализа последних. Однако элементарный анализ в этом случае малоэффективен, а применение ИК-спектроскопии сопряжено с известными трудностями синтеза дейтерированного сомономера. Наиболее полную информацию о составе, строении и размерах блоков сомономеров в сополимерах ацетального типа можно получить двумя независимыми способами: кинетическим деструкционным методом [1] и пиролитической газовой хроматографией [2], в частности методом катализического пиролиза.

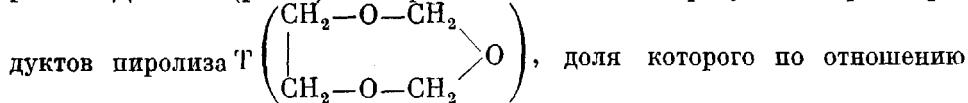
Согласно теории деструкционного кинетического метода [1], измеряя зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ или средневесовой степени полимеризации \bar{P}_w от глубины деструкции a , можно найти ширину макромолекулярно-весового распределения (МВР) исходного сополимера $\chi_0 = \bar{P}_w / \bar{P}_n$ (\bar{P}_n — среднечисловая степень полимеризации), и кинетическую длину цепи деполимеризации, т. е. среднее значение величины деполимеризующегося оксиметиленового блока \bar{P}_ϕ , заключенного между стабильными блоками другого сомономера. Из соотношения \bar{P}_n / \bar{P}_ϕ легко оценить число оксиметиленовых блоков в цепи n , а также блоков стабильного сомономера $m = n + 1$. Для оценки средней длины стабильных блоков i необходимо независимым способом определить содержание стабильного сомономера в сополимерах. Однако недостатком деструкционного метода является его трудоемкость.

Анализ сополимера триоксана с окисью этилена (ОЭ) (хостаформа) с помощью каталитического пиролиза, позволяющего быстро определить концентрацию — С—С-связей в цепи полиацетала, был проведен Бургом [3] и др. Авторы установили, что применение различных катализаторов позволяет значительно понизить температуру пиролиза, ограничить спектр продуктов лишь первичными продуктами разрушения цепи сополимеров и, следовательно, улучшить условия их разделения и идентификацию. Была показана возможность оценки величины оксиэтиленовых блоков (моно-, диад и триад) по соотношению суммы диоксолана (ДО) и триоксепана (Т), дизэтиленгликольформалия (ДЭГ) и триэтиленгликольформалия (ТЭГ) в продуктах пиролиза сополимеров.

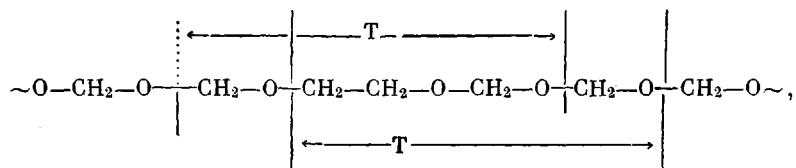
Однако такой способ оценки блочности встречает существенные ограничения в тех случаях, когда звено стабильного сомономера содержит собственные оксиметиленовые группы, как например диоксолан. Нами был разработан количественный метод определения «блочности» сополимеров фор-

мальдегида (Φ) с ДО по данным катализитического пиролиза, основанный на определении границ («стыков») оксиметиленовых фрагментов цепи с ДО. Характеристики блочности сополимеров, полученные этим способом, удовлетворительно совпадают с величинами, найденными кинетическим деструкционным методом. Данное сообщение посвящено описанию и обоснованию метода и результатов анализа блочности различных сополимеров формальдегида.

Обоснование метода. При анализе пирограмм разнообразных сополимеров Ф с ДО и ЭО (рис. 1) мы обратили внимание на присутствие среди про-



к ДО менялась от 0,455 до 0,04 ($\bar{D}/T = 2,2 - 25$). Это соединение могло образоваться при катализитическом пиролизе двумя путями: либо непосредственно при разрыве цепи СП в окрестности границ (стыков) диоксолановых звеньев с оксиметилеповыми блоками



т. е. как первичный продукт, либо при взаимодействии первичных продуктов пиролиза (ДО и Ф), т. е. во вторичных реакциях ($\text{ДО} + \text{Ф} \rightarrow \text{T}$). Однако

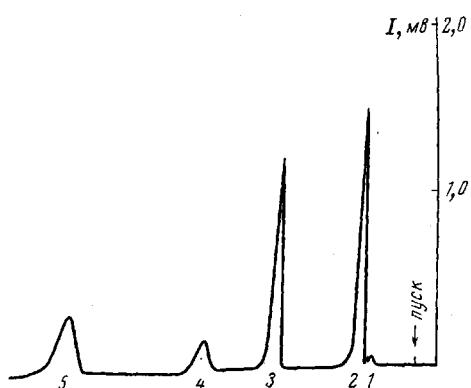


Рис. 1. Хроматограмма каталитического пиролиза сополимера ДО. Колонка — диизодецилфталат, силиконовое масло. Пики: 1 — легкие газы ($\times 1$), 2 — Φ ($\times 32$), 3 — ДО ($\times 2$), 4 — триоксан ($\times 2$), 5 — Т ($\times 1$)

граничных диоксолановых звеньев в виде мономерного ДО равна $1 - \beta$. Таким образом, для любых сополимеров возможно учесть весь содержащийся в них ДО по двум компонентам смеси после пиролиза (ДО и Т). Содержание Ф легко рассчитывается из суммы площадей пиков Ф, триоксана и тетраоксана.

Средний размер диоксоланового блока в макромолекулах сополимеров определяется как

$$i = \text{DO} / m, \quad (2)$$

где $ДО$ — количество $ДО$ в образце СП (в молях), i — размер любого блока $ДО$ ($i = 1, 2, 3, 4, \dots$), $ДО_i$ — количество $ДО$ в блоках длины i .

Подставляя $m = T/2\beta$ из (1), преобразует (2) в уравнение, позволяющее определить средний размер диоксоланового блока \bar{i} непосредственно

по соотношению ДО и Т в продуктах пиролиза $\bar{i} = 2\beta \text{ДО} / \text{T}$ (3) для образцов, содержащих нестабильную часть и

$$\bar{i} = \frac{\text{ДО}}{\Phi/\bar{P}_n + \text{T}/2\beta} \quad (4)$$

для сополимера, не содержащего концевых оксиметиленовых звеньев, т. е. полностью стабильного.

Уравнения для расчета средней длины оксиметиленовых блоков по данным пиролиза имеют вид

$$\bar{P}_\phi = \frac{\Phi\gamma}{\text{T}/2\beta - \Phi/\bar{P}_n} \quad (5) \quad \text{и} \quad \bar{P}_\phi = 2\beta \frac{\Phi}{\text{T}} \quad (6)$$

соответственно для сополимера с нестабильной частью и полностью стабильного. В уравнениях (5) и (6) Φ — количество формальдегида (в молях) в образце сополимера, γ — стабильная часть сополимера.

Средние величины диоксолановых и оксиметиленовых блоков связаны уравнениями

$$\bar{i} = \frac{\text{ДО}}{\frac{\Phi}{\bar{P}_n} \left(\frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_\phi} \gamma + 1 \right)} \quad (7); \quad \bar{i} = \frac{\text{ДО}}{\frac{\Phi}{\bar{P}_n} \left[\frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_\phi} + 1 \right]} \quad (8)$$

через известные из пиролиза соотношения ДО и Φ и \bar{P}_n , которая определяется независимым методом. Уравнение (7) получено из (3) и (5) для сополимеров, содержащих нестабильную часть, а (8) — из (4) и (6) и относится к полностью стабильным сополимерам.

Для расчета размеров диоксолановых и оксиметиленовых блоков необходимо знать величину β — вероятность образования Т на стыке, которая должна лежать в пределах $\beta_{\min} \leq \beta \leq 1$. Минимальное значение β можно рассчитать из данных пиролиза по формуле (3) для образцов, в которых ДО присутствует в виде единичных блоков ($\bar{i} = 1$). Этому случаю должно отвечать минимальное значение $\text{ДО} / \text{T}$.

Экспериментально было найдено $(\text{ДО} / \text{T}) = 2,2$, что дает $\beta_{\min} = 0,225$ при $\bar{i} \approx 1$. Следовательно, значения β должны находиться в пределах $0,225 \leq \beta \leq 1$, а размер диоксоланового блока $1 \leq i \leq 4,4$.

Уравнения (3) и (5) или (4) и (6) позволяют рассчитать β для образцов с любым $\text{ДО} / \text{T}$, если имеется возможность измерить \bar{P}_n и \bar{P}_ϕ независимым методом. В качестве такого метода нами был выбран кинетический деструкционный метод.

Экспериментальная часть

Каталитический пиролиз осуществляли в пиролитической ячейке, соединенной непосредственно с хроматографической колонкой (приборов Перкин — Эльмер модель 452 или ХЛМ-8А). Разложение проводили в токе газа-носителя (гелия, $v = 40 \text{ мл/мин}$) на никромовой спирали ($d = 0,3 \text{ мм}$, $l = 7 \text{ мм}$). Предварительно была получена зависимость температуры спирали от подаваемого на нее стабилизированного напряжения (калибровочная кривая). Разделение продуктов пиролиза производили при 137 и 150° на двух последовательно соединенных колонках (длиной 2 и 3 м), имевших в качестве неподвижных разделяющих фаз 20% дигидоцилфталата (первая) и 20% силиконового масла DC-200 (вторая), нанесенных на хромосорб. Детекторами служили катарометр или последовательно включенные катарометр и пламенно-ионизационный детектор, поскольку главный продукт пиролиза сополимеров — Ф — пламенно-ионизационным детектором не детектируется. В качестве катализаторов пиролиза применяли безводный сульфат кобальта CoSO_4 или тринитрофенол (пикриловая кислота), которые вносили в полимер из раствора в эфире или метаноле в количестве 3% от веса полимерного образца. Условия пиролиза (температура, g_0 — размер пробы, время разложения) выбирали экспериментально с учетом главного требования — свести до минимума вторичные реакции, либо полностью исключить их. Наи-

более воспроизводимые результаты достигались при следующих условиях: $g_0 = 1$ — 2 мг, 420—500°, при этом реальное время разложения пробы было равно 3—5 сек. В таких условиях исходные образцы сополимеров и ПОМ разлагались практически полностью (97—99%), а ПДО — на 90%. Главные продукты пиролиза при этом не претерпевали дальнейших превращений: ДО был полностью устойчив, а Ф разлагался не более, чем на 0,03—0,3%.

Термическую деструкцию сополимеров проводили в вакууме (10^{-4} мм) [4]. Исследовали изменение веса, выделение летучих и уменьшение длины полимерных цепей. Последние определяли из значений $[\eta]$ в диметилформамиде [5] (\bar{P}_{n_0}). Опыты проводили со стандартной навеской сополимера $g_0 = 0,1$ г. Для оценки полноты блокирования и величины концевого оксиметиленового блока сополимера использовали кривые термического разложения при 220° [6]. Величину серединного блока \bar{P}_ϕ определяли из кинетики термораспада сополимера при 320°, когда разрыв цепи сополимера происходит по закону слущая [7]. Типичные кинетические кривые

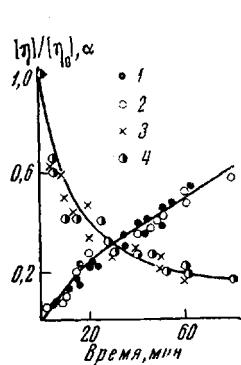


Рис. 2

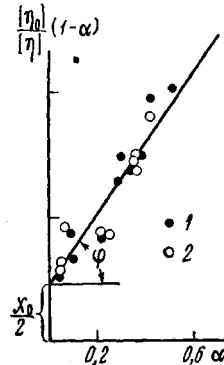


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые деструкции сополимера Ф с ДО (образцы 23 и 25); температура деструкции 320°; $\bar{M}_{w_0} \cdot 10^{-3} = 49$ (образец 23) и 42 (образец 25); α для образцов 23 (1) и 25 (2); $[\eta] / [\eta_0]$ для образцов 23 (3) и 25 (4)

Рис. 3. Изменение вязкости сополимера от α для образцов 23 (1) и 25 (2); 320°, $\bar{M}_{w_0} \cdot 10^{-3} = 49$ (образец 23) и 42 (образец 25)

термической деструкции приведены на рис. 2. \bar{P}_ϕ и χ_0 определяли из данных по изменению $[\eta]$ с глубиной деструкции (рис. 3). Отрезок, отсекаемый на оси ординат асимптотой кривой (прямой), дает значение $\chi_0 / 2$. Найденное отсюда значение ширины МВР исходного сополимера $\chi_0 = \bar{P}_{w_0} / \bar{P}_{n_0}$, давало возможность оценить \bar{P}_{n_0} исходного сополимера. Длину серединного оксиметиленового блока в сополимере рассчитывали по формуле $\bar{P}_\phi = \bar{P}_{w_0} / \chi_0 \operatorname{tg} \varphi$, где φ — угол наклона асимптоты (рис. 3).

И следованные образцы сополимеров (лабораторных и заводских партий) принадлежали к нескольким группам и различались главным образом условиями синтеза: сополимеры Ф и ДО, полученные в *n*-гептане в присутствии $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2$; сополимеры ОЭ, синтезированные в тех же условиях; сополимеры Ф и ДО, полученные при полимеризации Ф в толуоле на SnCl_4 в присутствии ПДО; сополимеры Ф и ДО, синтезированные при газофазной полимеризации в присутствии SnCl_4 ; сополимеры Ф и ОЭ фирмы «Хёхст» (хостаформ).

Результаты и их обсуждение

Доказательства применимости предлагаемого метода каталитического пиролиза для определения блочности сополимеров были получены при сравнении данных о величине и количестве оксиметиленовых и диоксолановых блоков с результатами оценки этих величин для тех же СП кинетическим деструкционным методом. Соответствующие данные представлены в табл. 1 для трех партий сополимеров, синтезированных на Кусковском химическом заводе.

Достаточно близкое совпадение величин \bar{P}_n , \bar{t} и m , полученных двумя независимыми методами, свидетельствует о правомерности применения каждого из них для исследования строения цепи сополимеров.

Значения β (вероятности выделения Т со стыков), найденные деструкционным методом, оказались близкими к β_{\min} , рассчитанным из пиролиза

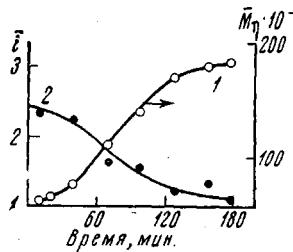


Рис. 4

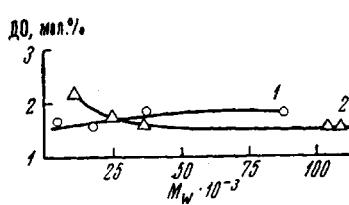


Рис. 5

Рис. 4. Изменение молекулярного веса M_n сополимера (1) и t (2) при температуре полимеризации 30°; катализатор $\text{BF}_3\text{O}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Рис. 5. Содержание ДО в различных фракциях сополимера: 1 — сополимер Ф с ОЭ (хостаформ); 2 — сополимер Ф с ДО

в предположении о том, что $(\bar{D} / \bar{T}) = 2,2$ отвечает единичным блокам. Однако погрешность в определении β обоими методами может составлять 10–15 %. Во всех дальнейших расчетах блочности по данным катализированного пиролиза было выбрано значение $\beta_{\min} = 0,2$. Однако для реальных (нефракционированных) образцов оба метода дают возможность судить лишь о средних размерах блоков соответствующих сомономеров и их числе. Поскольку обычные партии сополимеров имеют достаточно широкое МВР ($\chi_0 = 2,5–3 > 2$), истинный размер блоков в макромолекулах различной длины может существенно отклоняться от среднего. Априори следовало ожидать, что наиболее длинные макромолекулы будут содержать единичные диоксолановые блоки, поскольку элементарный акт передачи цепи с разрывом должен приводить к перераспределению блоков по длине [6]. Данные об изменении размеров диоксолановых блоков в ходе полимеризации (рис. 4) свидетельствуют о том, что такое перераспределение действительно происходит.

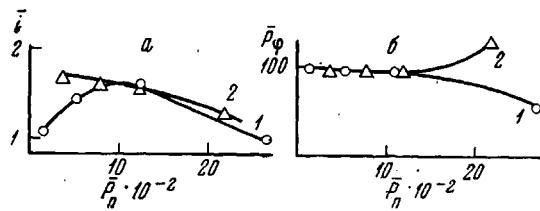


Рис. 6. Размеры диоксоланового t (а) и оксиметилевого \bar{P}_ϕ (б) блоков во фракциях сополимеров: 1 — хостаформ; 2 — сополимер с ДО

Таблица 1

Характеристика блочности сополимеров Ф с ДО по данным катализированного пиролиза и термической деструкции

Образец, №	γ	χ_0	\bar{P}_n	ДО, мол. %	ДО/Т	β	\bar{P}_ϕ		\bar{t}		\bar{m}		
							пиролиз	деструкция	пиролиз	деструкция	пиролиз	деструкция	
4137	0,727	2,5	1070	0,79	5,65	0,225	0,18	530	448	2,54	2,26	2,40	2,76
23	1,00	2,7	630	1,09	6,06	0,225	0,20	248	200	1,96	1,84	3,50	4,50
25	1,00	2,8	500	1,16	4,46	0,225	0,24	172	180	1,50	1,55	3,93	3,78

Для выяснения вопроса о том, в каких пределах может меняться содержание ДО и размер блоков его во фракциях, был проведен катализитический пиролиз фракционированных образцов разнообразных сополимеров [8]. Соответствующие данные для хостаформа и сополимера с ДО, полученного при полимеризации в жидкой фазе, представлены на рис. 5 и 6.

Из рис. 5 видно, что содержание ДО в различных фракциях хостаформа практически одинаково. То же самое наблюдается у сополимеров Ф с ДО во фракциях с $\bar{M}_{w_0} > 30 \cdot 10^3$, в то время как низкомолекулярные фракции обогащены ДО.

Размер диоксоланового блока у сополимера с ДО (полученного при полимеризации в жидкой фазе) уменьшается от 1,7 до 1,3 при увеличении \bar{P}_n от 400 до 2200 (кривая 2, рис. 6, а). У сополимера с ОЭ наибольший размер диоксолановых блоков ($i = 1,5 - 1,6$) наблюдается в средних фракциях ($\bar{P}_n = 600 - 1400$), в то время как для низко- и высокомолекулярных фракций характерны единичные блоки (кривая 1, рис. 6, а). Вместе с тем, размеры оксиметиленовых блоков в обоих сополимерах практически совпадают во всех фракциях с $\bar{P}_n \leq 1200$ и составляют $\bar{P}_\phi \sim 100$ звеньев Ф (рис. 6, б), в то время как во фракциях с $\bar{P}_n > 1200$ наблюдается тенденция к уменьшению размера оксиметиленовых блоков у хостаформа (до $\bar{P}_\phi \approx 50$). Увеличению \bar{P}_ϕ до 120–130 звеньев у диоксоланового сополимера соответствуют ветви кривых на рис. 6, б. Возможно, что повышенные физико-механические характеристики диоксоланового сополимера по сравнению с хостаформом связаны именно с относительным удлинением гибких оксиметиленовых фрагментов полимерной цепи, поскольку весовая доля высокомолекулярных фракций значительна. Учитывая весовую долю каждой из фракций в полимерном образце, можно оценить относительную долю ДО, заключенного в блоках той или иной длины в предположении, что в каждой фракции распределение блоков по длине наиболее вероятное. Распределение ДО по блокам различного размера в сополимере Ф с ДО и ОЭ представлено ниже.

Размер ДО блока	1	2	3	4	5
ДО в блоках, вес. %:					
хостаформ	80,3	11,8	5,5	2,5	—
сополимер с ДО	46,5	26,8	15,3	7,3	4,1

Видно, что в хостаформе 80% ДО находится в виде единичных звеньев, а доля блоков ($i > 4$) незначительна. Этот результат хорошо совпадает с оценкой блочности данного сополимера, сделанной Бургом [3], что является дополнительным подтверждением корректности предлагаемого нами метода.

Таблица 2

Средний размер диоксолановых i и оксиметиленовых \bar{P}_ϕ блоков в сополимерах Ф с ДО и ОЭ

Сополимер	Способ синтеза	i	\bar{P}_ϕ
Хостаформ Ф и ЭО	Триоксан + ОЭ Ф + ОЭ	1–1,5 1–2	50–150 150
Ф и ДО	Жидкая фаза Газофазный В присутствии ПДО	1–3 2–3 2–10	100–500 150–400 100–400

У диоксоланового сополимера наблюдается более широкое распределение ДО по блокам различной длины, однако и в нем около 50% вошедшего в сополимер ДО присутствует в виде мономерных звеньев, распределенных по цепи, и 27% — в виде диад. Таким образом, средние размеры блоков ДО

и Φ , полученные при анализе нефракционированных образцов, достоверны и не слишком отличаются от основного размера блоков во фракциях.

Данные катализического пиролиза и термической деструкции, представленные в табл. 2, позволяют судить о том, в каких пределах могут меняться i и \bar{P}_Φ для различных сополимеров Φ .

Авторы приносят благодарность Л. С. Шпиченецкой и П. И. Пенчеву, любезно предоставившим образцы синтезированных сополимеров, и Л. М. Богдановой, проводившей их фракционирование.

Выводы

1. Разработан количественный метод определения длины диоксолановых и оксиметиленовых блоков в сополимерах ацетального типа по данным катализированного пиролиза. Метод основан на определении числа «стыков» оксиметиленовых и диоксолановых блоков по содержанию триоксепана в продуктах пиролиза.

2. Достоверность полученных результатов подтверждена сравнением с характеристиками блочности соответствующих образцов, полученными независимо кинетическим деструкционным методом.

3. Возможности метода проиллюстрированы на примерах различных сополимеров формальдегида и триоксана с диоксоланом и окисью этилена. Показана применимость его для определения размеров блоков и распределения их по длине в различных фракциях каждого из образцов синтезируемых сополимеров.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А10, 1468, 1968.
2. J. Voigt, Kunststoffe, 55, 458, 1965.
3. K. H. Burg, E. Fischer, R. Weisertel, Makromolek. Chem., 103, 268, 1968.
4. Л. А. Дудкин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 988, 1963.
5. И. М. Бельговский, Л. С. Сахоненко, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1962.
6. Н. С. Ениколопян, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, изд-во «Наука», 1966, стр. 431.
7. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Е. Н. Тряпицына, Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., C16, 2277, 1967.
8. Л. М. Богданова, А. И. Варшавская, Г. С. Домашнева, Е. М. Сапожников, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., B13, 654, 1971.

DETERMINATION OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE (BLOCK LENGTH) OF FORMALDEHYDE COPOLYMERS BY PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY AND THERMAL DEGRADATION METHODS

V. A. Minin, Al. Al. Berlin, A. I. Varshavskaya,
T. S. Kovtun, L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan

Summary

It has been shown that the chain microstructure (block length of both comonomers) of acetal copolymers (CP) can be determined by means of the kinetic degradation method and from the catalyzed pyrolysis data. A quantitative method of microstructure determination has been developed. It is based on evaluation of the number of «joints» of oxymethylene and dioxolane blocks from the ratio of trioxane and dioxolane in the products of catalyzed pyrolysis of synthesized CP. The block length characteristics obtained by the two methods show good agreement. The possibility to determine the size of comonomer blocks and their length distribution in CP fractions is demonstrated, as exemplified by various of trioxane and formaldehyde with ethylene oxide and dioxolane.