

УДК 541.64:542.952

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ
4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 И ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА**

**Хо Уилем, Ю. В. Киссин, Ю. Я. Гольдфарб,
Б. А. Кренцель**

В настоящее время в литературе отсутствуют подробные сведения о строении сополимеров, полученных на основе высших разветвленных а-олефинов (4-метилпентена-1 (4-МП-1) и 3-метилбутена-1). Можно указать лишь на работу Барнета с сотр. [1], в которой высказывается предположение о возможном строении сополимера 4-МП-1 со стиролом.

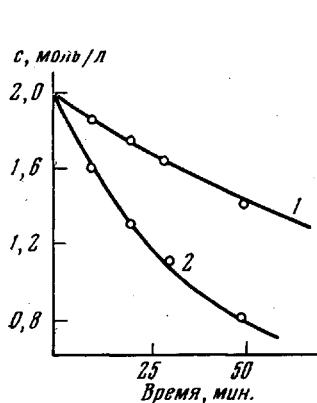


Рис. 1

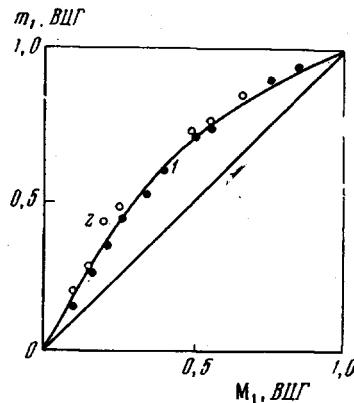


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации 4-МП-1 и ВЦГ при начальных соотношениях мономеров в исходной смеси: 1:3 (1) и 3:2 (2) (c — концентрация 4-МП-1)

Рис. 2. Зависимость состава сополимеров m_1 от состава исходной мономерной смеси M_2 по данным хроматографического (1) и ИК-спектроскопического (2) анализов

В связи с этим нами было предпринято исследование структуры сополимера 4-МП-1 с винилциклогексаном (ВЦГ). Изучение сополимеризации 4-МП-1 с ВЦГ проводили, используя хроматографический метод определения состава реакционной смеси в процессе полимеризации. Составы и структура сополимеров были определены по ИК-спектрам.

Экспериментальная часть

Сополимеризацию проводили в ампулах и в реакторе, позволяющем периодически отбирать пробы для анализа. Анализ состава реакционной смеси проводили на хроматографе ЛХМ-8М при использовании в качестве неподвижной фазы сквалана, нанесенного на целик-545. Длина колонки 5 м, $T = 116^\circ$, газ-носитель — гелий, 60 мл/мин. В качестве внутреннего стандарта был использован циклогексан. Из данных хроматографического анализа был определен состав сополимеров. Составы сополимеров определяли также методом ИК-спектроскопии по соотношению оптических плотностей полосы 1388 см^{-1} , характеризующей колебание метильных групп 4-МП-1, и полосы 1451 см^{-1} , характерной для циклогексильных групп в ВЦГ. Калибровочную кривую строили на основании данных ИК-спектров смесей гомополимеров различных составов.

На рис. 1 представлены кинетические кривые сополимеризации 4-МП-1 и ВЦГ при различных исходных соотношениях мономеров. Как видно из этих кривых, падение скорости полимеризации связано с уменьшением концентрации обоих мономеров, а также с понижением соотношения между 4-МП-1 и ВЦГ. Отсюда следует, что 4-МП-1 является более реакционноспособным, чем ВЦГ.

На рис. 2 приведены зависимости состава сополимеров от состава исходных мономерных смесей, определенные по обоим методам. Данные, полученные с помощью этих методов, хорошо согласуются между собой.

Для определения констант сополимеризации был применен метод Файнемана — Росса, который дал значения r_1 и r_2 , равные соответственно 3,14 и 0,41. Значения констант сополимеризации были также рассчитаны по методу наименьших квадратов ($r_1 = 3,20$ и $r_2 = 0,36$). Средние значения r_1 и r_2 равны 3,17 и 0,38; $r_1 r_2 \sim 1,2$.

Обработка экспериментальных данных по методу [2] показывает, что в уравнении $\frac{m_1}{m_2} = k \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^n$ величины k и

n составляют соответственно 2,1 и 0,9. Этот факт свидетельствует о том, что в процессе совместной полимеризации 4-МП-1 и ВЦГ образуются истинные сополимеры, что подтверждается также результатами исследования структуры сополимеров, представленными ниже.

Результаты и их обсуждение

ИК-спектры сополимеров 4-МП-1 и ВЦГ. На рис. 3 приведены ИК-спектры сополимеров 4-МП-1 и ВЦГ, а также спектры изотактических образцов поли-4-МП-1 и поли-ВЦГ.

Спектры поли-4-МП-1 в литературе исследованы мало [3], и никаких данных о влиянии стереорегулярности полимера на их ИК-спектры мы не обнаружили. На рис. 3 приведен спектр изотактического поли-4-МП-1 (1), содержащий полосы 1470 (o.c.), 1445 (пл), 1388 (o.c.), 1359 (o.c.), 1340 (сл), 1302 (сл), 1262 (сл), 1243 (o.сл), 1297 (o.сл), 1168 (c), 1152 (пл), 1129 (сл), 1101 (o. сл), 1080 (o. сл), 1064 (o.сл), 1052 (сл), 997 (ср), 955 (сл), 943 (сл), 918 (ср), 872 (ср), 848 (ср), 840 (пл), 816 (o.сл), 792 (ср) cm^{-1} . Из спектра расплава полимера (1') видно, что при плавле-

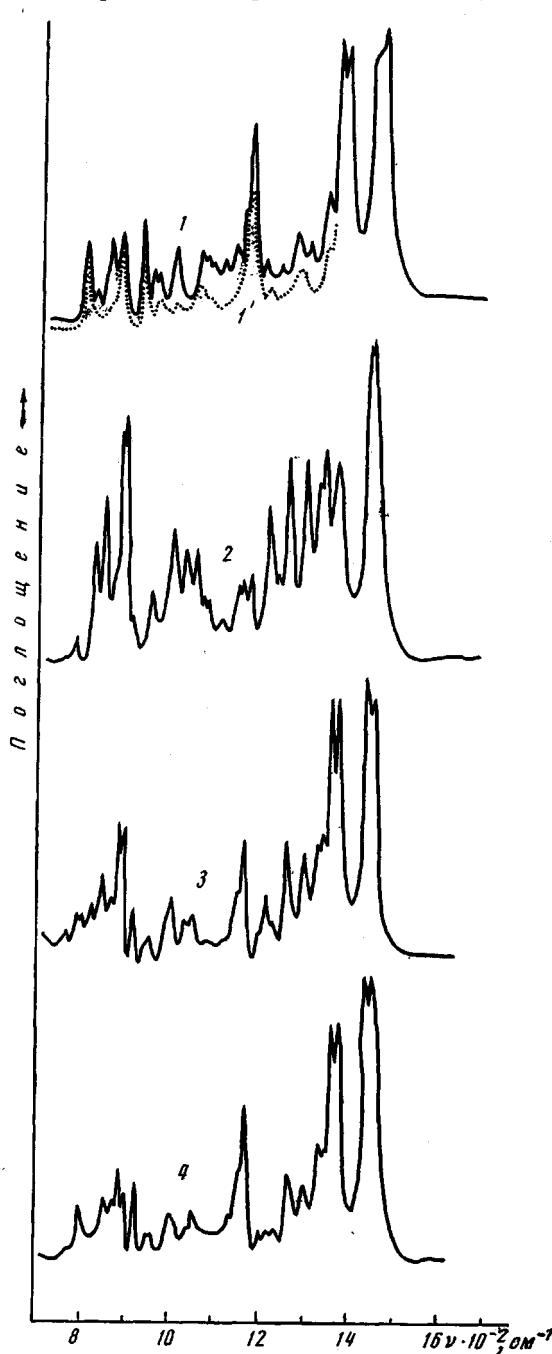


Рис. 3. ИК-спектры изотактических образцов поли-4-МП-1 (1) и поли-ВЦГ (2), сополимеров 4-МП-1 и ВЦГ с содержанием 4-МП-1 — 40 (3) и 70% (4)

1129 (сл), 1101 (o. сл), 1080 (o. сл), 1064 (o.сл), 1052 (сл), 997 (ср), 955 (сл), 943 (сл), 918 (ср), 872 (ср), 848 (ср), 840 (пл), 816 (o.сл), 792 (ср) cm^{-1} . Из спектра расплава полимера (1') видно, что при плавле-

ний происходит сильное уменьшение интенсивностей полос 1129, 997, 943, 848 cm^{-1} . Точное отнесение этих полос в настоящее время неизвестно, однако по аналогии со спектрами изотактического полипропилена [4, 5] и полистирола [4, 6] можно полагать, что эти полосы связаны с колебаниями довольно крупных спиральных сегментов макромолекул, минимальная длина которых выше, чем средняя равновесная длина спирального сегмента в расплаве полимера. Спектр атактической фракции поли-4-МП-1 (фракция, растворимая в эфире) близок к спектру расплава изотактического полимера.

Сопоставление спектров сополимеров со спектрами гомополимеров, полученных в одинаковых условиях, свидетельствует о том, что в смеси мономеров 4-МП-1 и ВЦГ происходит истинная сополимеризация. На рис. 3 видно, что по мере уменьшения содержания 4-МП-1 в сополимере резко уменьшается интенсивность полосы 997 cm^{-1} , характеризующей спиральные изотактические блоки 4-МП-1. Подобное явление типично для сополимеров олефинов [4, 5, 7].

При сравнении спектров сополимеров различного состава обращает на себя внимание изменение относительных интенсивностей полос 892 и 884 cm^{-1} , характерных для звеньев ВЦГ при изменении состава сополимера. Если в спектре гомополимеров ВЦГ интенсивность полосы 892 cm^{-1} значительно выше, чем интенсивность полосы 884 cm^{-1} , то в спектре сополимера с малым содержанием ВЦГ картина обратная. Отсюда можно предположить, что полоса 892 cm^{-1} характерна, по-видимому, только для блоков из ВЦГ-звеньев, в то время как полоса 884 cm^{-1} характеризует вообще все звенья ВЦГ. В пользу этого свидетельствует тот факт, что в спектре этилциклогексана присутствует только одна полоса при 887 cm^{-1} .

Распределение звеньев 4-МП-1 в сополимере. При сопоставлении экспериментальных и расчетных статистических данных по распределению звеньев 4-МП-1 и ВЦГ в сополимере нужно учитывать, что применяемая каталитическая система в случае полимеризации 4-МП-1 и ВЦГ не является высокостереоспецифической. Если в качестве меры изотактичности поли-4-МП-1 использовать отношение оптических плотностей полос 997 и 918 cm^{-1} и принять за полностью изотактический поли-4-МП-1 фракцию этого полимера, нерастворимую в горячем гептане, то изотактичность полученного на этом катализаторе поли-4-МП-1 по данным ИК-спектров составляет 77 %. Поэтому при рассмотрении статистических закономерностей распределения звеньев в сополимерах следует учитывать не содержание 4-МП-1 в блоках вообще, а содержание 4-МП-1 в изотактических блоках определенной длины, поскольку экспериментально учитываются только изотактические блоки. Статистические закономерности для описания строения полимеров, полученных в присутствии катализаторов, не обладающих высокой стереоспецифичностью, описаны в работах [8, 9]. В соответствии с этим методом выражение для стереорегулярного гомополимера имеет следующий вид

$$\chi_{m+1} = \frac{(r_1^{\text{пол}})^{m+1} (r_1^{\text{пол}} + m + 1) + r_1^{\text{пол}} (m + 1) + 1}{(1 + r_1^{\text{пол}})^{m+2}}, \quad (1)$$

где χ_{m+1} — экспериментально определяемая доля звеньев в изотактических спиральных блоках размером от $m + 1$ до ∞ ; $r_1^{\text{пол}} = \frac{k_{\text{изо}}}{k_{\text{синдио}}}$.

С помощью этой формулы, зная величину степени изотактичности гомополимера χ_{m+1} (в нашем случае 77 %) и минимальный размер блока m , можно определить параметр стереоспецифичности активных центров $r_1^{\text{пол}}$ (отношение констант изотактического и синдиотактического присоединения мономерных звеньев).

Статистическое выражение для доли мономерных звеньев в совокупности изотактических блоков размером от $m + 1$ до ∞ с учетом неполной

стереоспецифичности в случае сополимеров имеет вид (после преобразования формулы, приведенной в работе [9])

$$\chi_{m+1} = \frac{1}{1+b} \frac{\left[\frac{r_2(c'_{\text{ВЦГ}}/c'_{4-\text{МП-1}})}{1+b} \right]^m \left[\frac{b(m+1)r_2(c'_{\text{ВЦГ}}/c'_{4-\text{МП-1}})}{1+b} + m+1 + \frac{r_2(c'_{\text{ВЦГ}}/c'_{4-\text{МП-1}})}{1+b} \right]}{[r_2(c'_{\text{ВЦГ}}/c'_{4-\text{МП-1}}) + 1]^{m+1}} + \frac{\left[\frac{br_2(c'_{\text{ВЦГ}}/c'_{4-\text{МП-1}})}{1+b} \right]^m \left[\frac{(m+1)r_2(c'_{\text{ВЦГ}}/c'_{4-\text{МП-1}})}{1+b} \right]}{[r_2(c'_{\text{ВЦГ}}/c'_{4-\text{МП-1}}) + 1]^{m+1}} + \frac{b}{1+b} \frac{m+1 + \frac{br_2(c'_{\text{ВЦГ}}/c'_{4-\text{МП-1}})}{1+b}}{[r_2(c'_{\text{ВЦГ}}/c'_{4-\text{МП-1}}) + 1]^{m+1}}, \quad (2)$$

где $b = \frac{1}{r_1^{\text{пол}}}$; $c'_{\text{ВЦГ}}$ и $c'_{4-\text{МП-1}}$ — концентрации ВЦГ и 4-МП-1 в жидкой фазе.

В то же время между величиной $r_2(c'_{\text{ВЦГ}}/c'_{4-\text{МП-1}})$ и составом сополимера имеет место следующая зависимость:

$$r_2(c'_{\text{ВЦГ}}/c'_{4-\text{МП-1}}) = 0,5 [(c'_{\text{ВЦГ}}/c'_{4-\text{МП-1}})_{\text{соп}} - 1 + \sqrt{[(c'_{\text{ВЦГ}}/c'_{4-\text{МП-1}})_{\text{соп}} - 1]^2 + 4r_1r_2(c'_{\text{ВЦГ}}/c'_{4-\text{МП-1}})_{\text{соп}}}] \quad (3)$$

Сопоставление выражений (2) и (3) показывает, что распределение звеньев в сополимере 4-МП-1 и ВЦГ определяется тремя параметрами: стереоспецифичностью активных центров ($r_1^{\text{пол}}$), составом сополимера и величиной произведения констант сополимеризации r_1r_2 .

Совместное решение уравнений (1) — (3) позволяет рассчитать зависимость величины χ_{m+1} для сополимера, как функции состава сополимера,

для различных значений двух параметров: m и r_1r_2 . Такой расчет проведен нами на машине «Мир-1» для случая $r_1r_2 = 1$ и разных значений m .

На рис. 4 и в табл. 1 приведены данные по относительной интенсивности полосы 997 см^{-1} в ИК-спектрах поли-4-МП-1 и сополимеров 4-МП-1 и ВЦГ разного состава. В качестве внутреннего эталона содержания в сополимере 4-МП-1 используется оптическая плотность полосы 918 см^{-1} в спектре сополимера:

$$D_{918} = K_{918} c_{4-\text{МП-1}} l,$$

где K_{918} — коэффициент поглощения при 918 см^{-1} , l — толщина слоя.

При этом надо учитывать, что полоса 997 см^{-1} перекрывается с полосой поглощения при 1002 см^{-1} , характерной для звеньев ВЦГ. Для разделения интенсивностей этих полос использовали аналитический метод:

$$D_{997}^{\Sigma} = D_{997}^{4-\text{МП-1}} + D_{997}^{\text{ВЦГ}} = [K_{997}^{4-\text{МП-1}} \chi_{4-\text{МП-1}}^{\text{изо}} + K_{997}^{\text{ВЦГ}} (1 - \chi_{4-\text{МП-1}})] l,$$

где $\chi_{4-\text{МП-1}}^{\text{изо}}$ — доля звеньев 4-МП-1 в изотактических блоках. В качестве меры содержания ВЦГ в сополимере в этом случае можно использовать полосу 1222 см^{-1} .

В спектре поли-ВЦГ

$$\frac{D_{997}^{\text{ВЦГ}}}{D_{1222}} = \frac{K_{997}^{\text{ВЦГ}}}{K_{1222}^{\text{ВЦГ}}} = 0,47$$

Таким образом, в спектрах сополимеров

$$D_{997}^{\text{ВЦГ}} = K_{997}^{\text{ВЦГ}} (1 - c_{4\text{-МП-1}}) l = 0,47 D_{1222}^{\text{ВЦГ}}$$

$$\text{Отсюда } D_{997}^{4\text{-МП-1}} = D_{997}^{\Sigma} - D_{997}^{\text{ВЦГ}} = D_{997}^{\Sigma} - 0,47 D_{1222}^{\text{ВЦГ}} = K_{997}^{4\text{-МП-1}} c_{4\text{-МП-1}} \chi_{4\text{-МП-1}}^{\text{изо}} \cdot l.$$

Разделив величину $(D_{997}^{\Sigma} - 0,47 D_{1222}^{\text{ВЦГ}})/D_{918}$ на величину $K_{997}^{4\text{-МП-1}}/K_{918}^{4\text{-МП-1}}$, измеренную в спектре изотактической функции поли-МП-1, получим экспериментальное значение $\chi_{4\text{-МП-1}}^{\text{изо}}$ (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость $\chi_{4\text{-МП-1}}^{\text{изо}}$ от состава сополимеров

4-МП-1	D_{918}	D_{997}^{Σ}	D_{1222}	$\frac{D_{997}^{\Sigma} - 0,47 D_{1222}}{D_{918}}$	$\chi_{4\text{-МП-1}}^{\text{изо}}$
22,0	0,031	0,039	0,112	~0	~0
40,0	0,129	0,052	0,065	0,162	0,244
56,0	0,074	0,026	0,022	0,203	0,305
65,2	0,150	0,062	0,031	0,320	0,482
74,4	0,125	0,045	0,015	0,301	0,454
83,3	0,172	0,067	o. сл.	0,364	0,580
84,0	0,174	0,108	o. сл.	0,393	0,593
Поли-4-МП-1	—	—	—	0,509	0,770

На рис. 4 приведены экспериментально измеренные величины $\chi_{4\text{-МП-1}}^{\text{изо}}$ (из табл. 1) и величины χ_{m+1} , рассчитанные методом, описанным выше по уравнениям (1) — (3) для случая $r_1 r_2 \sim 1$ и $m = 4$. При расчете с использованием величины $m = 4$, как видно из рисунка, между экспериментальными и статистическими данными достигается удовлетворительное соответствие. Таким образом, на основании данных рис. 4, а можно полагать, что полоса 997 см^{-1} в спектре изотактического поли-МП-1 и в спектрах сополимеров 4-МП-1 соответствует поглощению спиральных изотактических блоков 4-МП-1 размером выше четырех звеньев. Учитывая то обстоятельство, что при получении этого значения было сделано несколько предположений (о доминирующей роли структурных дефектов в сополимерах 4-МП-1 и ВЦГ по сравнению с дефектами конформационными, о малом влиянии соседних звеньев на колебания сравнительно крупных стереорегулярных блоков 4-МП-1), полученное значение m можно рассматривать, как одиночное. В пользу правильности полученного значения m для полосы 997 см^{-1} свидетельствует тот факт, что при исследовании ИК-спектров сополимеров 4-МП-1 и стирола для полосы 997 см^{-1} было получено близкое значение m (4—5) [7].

Распределение звеньев ВЦГ в сополимере. Для того чтобы оценить по полосе 892 см^{-1} распределение звеньев ВЦГ, воспользуемся следующим приемом: $D_{892} = K_{892} (1 - c_{4\text{-МП-1}}) a_{\text{ВЦГ}} l$, где $a_{\text{ВЦГ}}$ — доля ВЦГ в совокупности блоков от $m + 1$ до ∞ ; $D_{918} = K_{918} c_{4\text{-МП-1}} l$.

$$\text{Отсюда } \frac{D_{892}}{D_{918}} = \frac{K_{892}}{K_{918}} a_{\text{ВЦГ}} \left(\frac{1}{c_{4\text{-МП-1}}} - 1 \right) \text{ и}$$

$$a_{\text{ВЦГ}} = \left[\left(\frac{D_{892}}{D_{918}} \right) / \left(\frac{1}{c_{4\text{-МП-1}}} - 1 \right) \right] / \left(\frac{K_{892}}{K_{918}} \right)$$

Таблица 2

Зависимость $\alpha_{\text{ВЦГ}}$ от состава сополимеров

$c_4 \cdot \text{МП-1}$, %	D_{918}	D_{892}	$\frac{D_{892}/D_{918}}{\left(\frac{1}{c_4 \cdot \text{МП-1}} - 1\right)}$	$\alpha_{\text{ВЦГ}}$	$c_4 \cdot \text{МП-1}$, %	D_{918}	D_{892}	$\frac{D_{892}/D_{918}}{\left(\frac{1}{c_4 \cdot \text{МП-1}} - 1\right)}$	$\alpha_{\text{ВЦГ}}$
20,0	0,031	0,381	2,84	0,760	67,5	0,150	0,130	1,74	0,466
49,2	0,104	0,318	2,30	0,615	74,4	0,125	0,058	1,28	0,448
56,0	0,129	0,236	2,33	0,614	89,0	0,279	0,044	1,30	0,443
65,4	0,074	0,067	1,73	0,463					

Значение K_{892} / K_{918} было определено из спектров гомополимеров и равно 3,73. На рис. 4, б и табл. 2 представлена зависимость величины $\alpha_{\text{ВЦГ}}$ от состава сополимера. На этом же рисунке отложены расчетные значения долей мономерных звеньев в блоках, начиная с 2 до ∞ и с 3 до ∞ для случая $r_1 r_2 \approx 1$. Эти данные взяты нами из работы [9].

Из рис. 4, б видно, что экспериментальные значения $\alpha_{\text{ВЦГ}}$ расположены вблизи расчетной зависимости для α_2 . На основании этих данных можно предположить, что полоса 892 см^{-1} соответствует звеньям ВЦГ в любых блоках, начиная с двух, но не изолированных звеньев.

Выводы

1. Данные ИК-спектров позволяют сделать вывод о том, что при полимеризации 4-метилпентена-1 и винилциклогексана образуются хаотически построенные сополимеры.

2. Как следует из данных по зависимости составов сополимеров от составов исходных смесей, $r_1 r_2 \approx 1$.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
24 III 1971

Институт химической физики АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

- I. H. Anderson, G. M. Burnett, W. C. Geddes, *Europ. Polymer J.*, 3, 161, 1967.
- T. Higashimura, T. Matsuda, K. F. O'Driscoll, *J. Polymer Sci.*, B6, 841, 1968.
- S. Yamada, Y. Konakahara, S. Kitahara, Kobunsi Kakagu, *Chem. High Polymer*, 23, 521, 1966.
- M. Kobayashi, K. Aita, H. Takodoro, *Makromolek. Chem.*, 118, 324, 1968.
- Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A10, 1092, 1968.
- M. Kobayashi, K. Tsumura, H. Takodoro, *J. Polymer Sci.*, 6, A-2, 1493, 1968.
- Ю. В. Киссин, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель, Хо Уилем, *Europ. Polymer J.*, 8, 487, 1972.
- Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A9, 1372, 1967.
- C. Tosii, *Advances Polymer Sci.*, 5, 451, 1968.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF 4-METHYLPENTENE-1 AND VINYL CYCLOHEXANE CO POLYMERS

*Kho Utlem, Yu. V. Kissin, Yu. Ya. Gol'dfarb,
B. A. Krentsel'*

Summary

The copolymerization of 4-methylpentene-1 and vinylcyclohexane has been studied ($r_1 = 3,14$; $r_2 = 0,41$). An analysis of the IR-spectra of homo- and copolymers allows to estimate the monomeric units distribution in copolymers of different compositions: 4-methylpentene-1 units from the 997 cm^{-1} and vinylcyclohexane units from the 892 cm^{-1} bands. The copolymers are found to be of random microstructures, i.e. they can be described by statistical regularities at $r_1 \cdot r_2 \approx 1$.