

УДК 541.64:543.422.4:547.313.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНОМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Ходжаева В. Л., Погоцкая Е. Л., Клейнер В. И.,
Заикин В. Г., Кренцель Б. А.

Методом ИК-спектроскопии исследованы продукты сополимеризации этилена с винилциклогексаном. Разработана методика определения состава сополимеров для диапазона концентрации винилциклогексана от 1 до 10 мол. %. Расчет проводили по аналитическим полосам 1260 и 2016 см^{-1} двумя методами: с использованием коэффициентов экстинкции полос, вычисленных по спектрам сополимеров, и по механическим смесям гомополимеров. Показано удовлетворительное совпадение результатов обоих методов. Оценены некоторые свойства сополимеров (кристалличность, температура плавления, плотность) в зависимости от состава.

В последние годы большое внимание уделяется исследованию особенностей получения и изучению свойств линейного полиэтилена низкой плотности, представляющего собой продукт ионно-координационной сополимеризации этилена с небольшим количеством α -олефинов [1]. Однако до настоящего времени для синтеза ПЭНП применяли в основном линейные высшие α -олефины. Между тем использование для этих целей разветвленных α -олефинов типа винилциклогексана (ВЦГ), 3-метилбутена-1, метилпентенов и других может оказаться весьма перспективным. В связи с изложенным возникает задача оценки состава и строения сополимеров этилена с разветвленными высшими α -олефинами.

Настоящая работа посвящена определению методом ИК-спектроскопии строения и состава сополимеров этилена, содержащих 1–10 мол. % ВЦГ и оценке некоторых свойств сополимеров.

Сополимеры этилена с ВЦГ, ПЭ и поливинилциклогексан (ПВЦГ) получали сuspензионной полимеризацией соответствующих мономеров в среде инертного разбавителя – *n*-гептана при 70°, начальном давлении этилена 0,7 МПа, начальной концентрации ВЦГ 0,05–2 моль/л в присутствии модельной каталитической системы на основе TiCl_4 и Al (*i*- C_4H_9), концентрации TiCl_4 0,05 моль/л и мольном отношении Al : Ti=3 [2].

В качестве образца атактического ПВЦГ использовали эфирорастворимую, а изотактическую – нерастворимую в горячем *n*-гептане фракцию ПВЦГ.

При интерпретации спектров ПВЦГ и сополимеров в качестве модельных соединений применяли этилциклогексан, 1,4-дициклогексилбутан, 1,1-дициклогексилэтан, 1,2-дициклогексилэтан. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометрах «Perkin – Elmer» (модель 577) и «Specord IR-75». Образцы сополимеров и механических смесей гомополимеров готовили в виде пленок горячим прессованием при 140°. Толщину пленок варьировали от 0,3 до 1,5 мм в зависимости от состава сополимеров. Для компенсации фонового поглощения в области 1300 см^{-1} в луч сравнивания помещали пленку ПЭ соответствующей толщины. Данные по поляризации полос поглощения получали по спектрам ориентированных образцов в поляризованном свете. Ориентацию проводили путем одноосного растяжения пленок сополимеров и ПВЦГ при 20 и 140° соответственно. Пленки сополимеров и ПЭ отжигали в течение 6 ч при 120° и последующем охлаждении до 20° в течение 1,5 ч.

Плотность полимеров определяли флотационным методом по ГОСТ 16338-77, температуру плавления образцов – по кривым ДТА, снятых на дифференциальном сканирующем калориметре (Венгрия) в динамическом режиме при скорости подъема температуры 5 град/мин и чувствительности 500 мВ.

На рис. 1 представлены спектры ПЭ и ПВЦГ, а также продуктов сополимеризации этилена с ВЦГ. Спектры продуктов сополимеризации не являются аддитивным наложением спектров ПЭ и ПВЦГ. Это позволяет

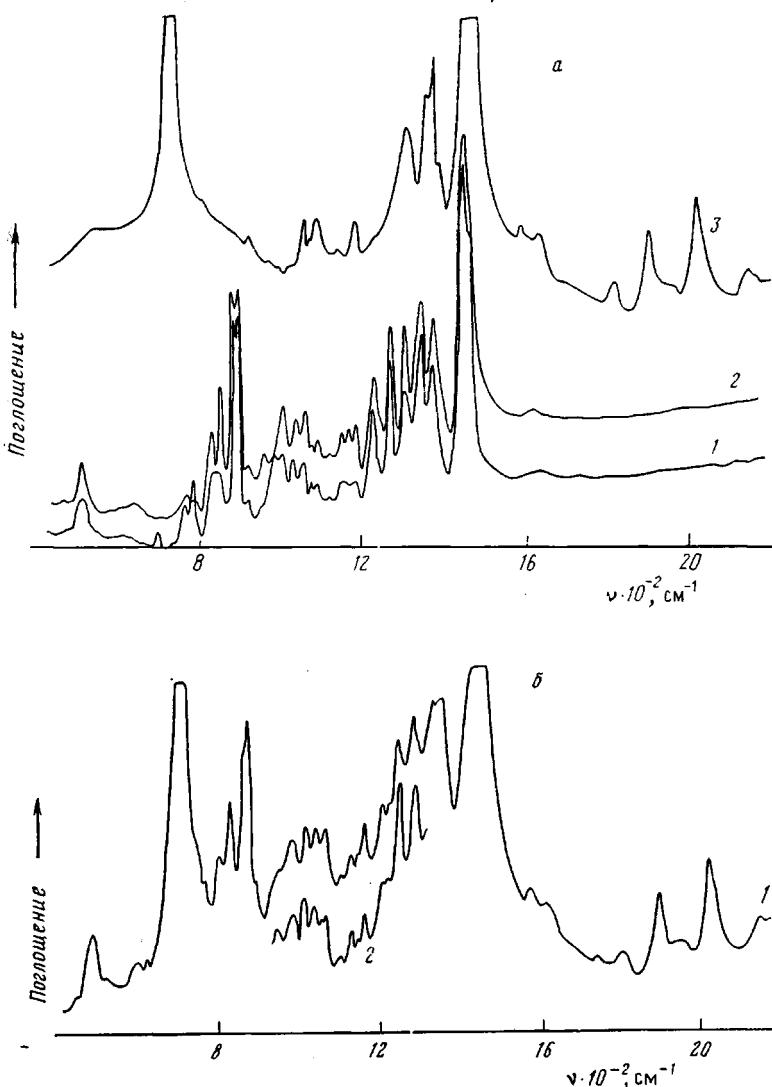


Рис. 1. ИК-спектры пленок. а: 1 – атактический ПВЦГ, 2 – изотактический ПВЦГ, 3 – ПЭ; б – сополимер этилена с 8 мол.% ВЦГ при толщине пленки 0,5 мм без компенсации (1) и с пленкой ПЭ в луче сравнения (2)

предположить образование именно сополимеров, что подтверждается приведенными ниже результатами.

Для изучения структуры сополимеров и выбора аналитических полос, нечувствительных к изменению длины блоков и кристалличности, исследованы спектры атактического и изотактического ПВЦГ в пленках и растворах, а также спектры расплавов сополимеров.

В то время как спектр ПЭ хорошо изучен, интерпретация колебательного спектра ПВЦГ до настоящего времени полностью не осуществлялась. Поэтому нами проведено отнесение основных полос поглощения в спектре ПВЦГ.

Согласно рентгенографическим данным, макромолекулы кристаллического изотактического ПВЦГ имеют конформацию спирали 4_I (модификация I) и спирали 24_I (модификация II) [3]. В спектре ПВЦГ можно выделить колебания, локализованные в циклогексановом кольце, наблюдаемые и в спектрах продуктов сополимеризации этилена с ВЦГ. Соответствующие полосы можно использовать в качестве аналитических при определении состава сополимеров. Отнесения полос выполнены на основе

сопоставления спектров ПВЦГ с результатами расчета колебательного спектра метил- и этилциклогексана [4] и экспериментальными спектрами низкомолекулярных монозамещенных циклогексанов. При отнесении использовали данные по дихроизму полос в спектрах ориентированных пленок изотактического ПВЦГ (табл. 1).

В спектре ПВЦГ присутствуют полосы, частоты и интенсивности которых обнаруживают зависимость от стереорегулярности полимера — 1197, 1170, 998, 970, 955, 760 см⁻¹. Из сопоставления спектра ПВЦГ со спектрами других полиолефинов, а также ПС и его производных можно видеть, что в эти полосы вносят вклад колебания основной цепи — деформационные колебания метиленовых групп, α -атома водорода и валентные колебания углеродных атомов [5–7].

Влияние стереорегулярности ПВЦГ особенно заметно на полосах в области 1000–700 см⁻¹, чувствительных к углу закручивания спиралей и длине изотактических блоков полиолефинов (полипропилен, полибутен-1, поли-3-метилбутен-1, поли-1-метилпентен-1).

В спектре изотактического ПВЦГ присутствуют полосы средней интенсивности 955 и 998 см⁻¹; в спектре атактического образца первая из этих полос отсутствует, а вторая имеет меньшую интенсивность. Полоса 970 см⁻¹, характерная для атактического полимера, отсутствует в спектре изотактического ПВЦГ. В спектрах продуктов сополимеризации присутствуют все три полосы, однако их относительные интенсивности зависят от содержания ВЦГ. Полоса 955 см⁻¹ наблюдается лишь в виде слабого поглощения в спектрах сополимеров с достаточно высоким содержанием ВЦГ (~30%) и практически отсутствует в спектрах сополимеров в исследуемом диапазоне концентраций ВЦГ.

На рис. 2 представлена оптическая плотность полосы 998 см⁻¹, отнесенная к оптической плотности полосы 1030 см⁻¹, характеризующей циклогексановое кольцо, в зависимости от содержания ВЦГ в сополимере $c_{\text{вцг}}$, которое определяли по приведенной далее методике. При изменении $c_{\text{вцг}}$ от 30 до 8% отношение D_{998}/D_{1030} уменьшается от 1 до 0,6, тогда как в случае изотактического ПВЦГ это отношение равно двум в спектре пленки и 1,5 в спектре 3%-ного раствора в ССl₄. Уменьшение относительной интенсивности полосы 998 см⁻¹ наблюдается и при плавлении сополимера.

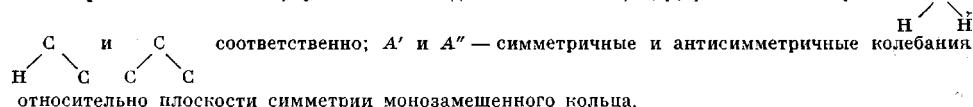
На основании приведенного выше можно полагать, что каждой из полос 955 и 998 см⁻¹ соответствует определенная критическая длина регулярной спирали, при которой данная полоса появляется в спектре. Полосе 955 см⁻¹ соответствуют относительно длинные изотактические блоки, практически отсутствующие в атактическом ПВЦГ и в сополимерах ВЦГ с этиленом, по крайней мере в исследуемом диапазоне концентраций ВЦГ. Полоса 998 см⁻¹ характерна для относительно более коротких изотактических блоков, присутствующих в небольшом количестве и в атактическом полимере; в сополимерах число этих блоков уменьшается с понижением

Таблица 1

Колебания циклогексанового кольца в средней ИК-области спектра ПВЦГ

Волновое число ν , см ⁻¹	Поляризация	Колебание	Волновое число ν , см ⁻¹	Поляризация	Колебание
1452 о. с	σ	$\alpha A'$	1030 ср	σ	QA'
1345 ср	σ	$\beta A''$	892 с	σ	QA'
1335 ср	σ	$\beta A''$	848 с	σ	QA'
1328 ср	σ	$\beta A' (\text{CH})$	820 ср	σ	$\beta A''$
1260 ср	σ	$\beta A'$	510 ср	π	$\gamma A'$
1218 ср	π	$\beta A' (\text{CH})$			

Примечание. π и σ — поляризация соответственно параллельно и перпендикулярно направлению растяжения пленки; Q — изменение длины связей C—C; α , β , γ — изменение углов



относительно плоскости симметрии монозамещенного кольца.

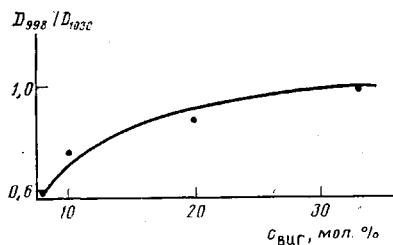


Рис. 2. Зависимость D_{998}/D_{1030} от состава сополимера

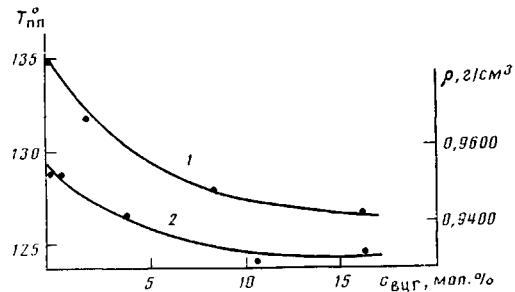


Рис. 3. Зависимость температуры плавления (1) и плотности (2) от состава сополимеров

свцг и нарушением стабильности спиральных участков при плавлении сополимеров.

Тот факт, что полоса 998 см^{-1} имеет слабо выраженный σ -дихроизм, тогда как полосы спиральной конформации должны быть поляризованы [8], можно объяснить наложением полос, относящихся к различным типам колебаний.

Сополимеризация ВЦГ с этиленом приводит к изменению формы полосы скелетного колебания циклогексанового кольца, наблюдаемой в спектре ПВЦГ в виде дублета $892-884 \text{ см}^{-1}$ с одинаковой σ -поляризацией компонент. Дублетная структура полосы не зависит от стереорегулярности и кристалличности; она наблюдается как в спектре изотактического, так и атактического полимеров и сохраняется в спектре раствора. При «внутримолекулярном разбавлении», имеющем место при сополимеризации ВЦГ с этиленом, интенсивность компоненты дублета 884 см^{-1} понижается, а при низком значении $c_{\text{ВЦГ}}$ полоса 884 см^{-1} проявляется лишь в виде незначительной асимметрии полосы 892 см^{-1} . По-видимому, в спектрах сополимеров интенсивность этой полосы зависит от содержания ВЦГ в блоках вообще, вне зависимости от их стереорегулярности, причем кристаллическая длина блоков может быть очень небольшой. Чувствительность полосы 884 см^{-1} к распределению звеньев отмечали и в случае сополимеров ВЦГ с 4-метилпентеном-1 и стиролом [2].

Две другие полосы, вызванные колебаниями циклогексанового кольца — 848 и 820 см^{-1} тоже чувствительны к стереорегулярности: в спектре изотактического ПВЦГ они наблюдаются в виде резких полос, в спектре атактического полимера в виде относительно слабого поглощения в интервале между этими двумя частотами. Спектр сополимера в данной области является суперпозицией спектров атактического и изотактического ПВЦГ.

Описанные выше изменения в области $1000-800 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемые в спектрах продуктов сополимеризации ВЦГ с этиленом по сравнению со спектрами ПВЦГ, свидетельствуют, с одной стороны, об образовании истинных сополимеров, с другой,— о значительной структурной чувствительности всех полос, включая скелетные колебания циклогексанового кольца. Зависимость интенсивных полос скелетных колебаний кольца от стереорегулярности и блочности затрудняет их использование в качестве аналитических. Поэтому полосой, соответствующей содержанию ВЦГ в сополимере была выбрана полоса средней интенсивности в области 1260 см^{-1} , обусловленная внешними деформационными колебаниями метиленовых групп кольца, нечувствительная к стереорегулярности и кристалличности.

Учитывая невысокий коэффициент поглощения этой полосы и относительно низкое содержание ВЦГ в сополимерах в изучаемом интервале составов, в качестве аналитической полосы, характеризующей долю этиленовых звеньев, выбрали комбинационную полосу 2016 см^{-1} с низким коэффициентом поглощения. Полоса 2016 см^{-1} присутствует в спектрах жидких и твердых n -парафинов; в спектре ПЭ она отнесена к комбинации частот $1295\gamma, (\text{CH}_2) + 730\gamma, (\text{CH}_2)$ и $1303\gamma, (\text{CH}_2) + 720\gamma, (\text{CH}_2)$ [9].

Возможное влияние на интенсивность полосы 2016 см^{-1} кристаллич-

Таблица 2

Влияние отжига на оптическую плотность полос 1894 и 2016 см⁻¹

Образец	<i>v</i> , см ⁻¹	<i>D/d</i> *		<i>ΔD/D</i> · 100 %
		до отжига	после отжига	
Полиэтилен	1894	2,77	3,12	+12,6
	2016	4,41	4,48	+1,6
Сополимер (2% ВЦГ)	1894	2,27	2,50	+10,1
	2016	4,01	3,93	-2,0
Сополимер (10% ВЦГ)	1894	1,54	1,69	+9,7
	2016	2,88	2,93	+1,7

* *d* — толщина пленки в см.

Таблица 3

Состав сополимеров этилена с ВЦГ

Содержание ВЦГ в исходной реакционной смеси, мол/л	Содержание ВЦГ в сополимере, мол. %		<i>α</i> , отн. %
	калибровка по механическим смесям	калибровка по сополимерам	
0,05	0,9	1,0	+10,0
0,12	1,7	2,0	+15,0
0,20	3,6	3,9	+7,7
0,37	7,9	8,5	+7,0
0,43	10,3	10,8	+4,6
0,70	16,7	16,5	-1,2
1,00	21,7	20,5	-5,8

ности полиэтиленового типа в сополимерах с низким содержанием ВЦГ проверяли на отожженных образцах пленок сополимеров, используя для контроля полосу «кристалличности» 1894 см⁻¹ [9]. Из табл. 2 следует, что отжиг полимерных пленок приводит к увеличению на 10—12% интенсивности полосы 1894 см⁻¹, а интенсивность полосы 2016 см⁻¹ не меняется и колеблется в пределах точности измерения отношения *D/d* ($\pm 2\%$).

Калибровку проводили, используя аналитические полосы 1260 и 2016 см⁻¹ двумя методами: по механическим смесям гомополимеров и на основании относительных коэффициентов экстинкции полос, вычисленных по спектрам нескольких образцов сополимеров различного состава.

Калибровочная кривая, построенная по механическим смесям по методу наименьших квадратов, соответствует виду

$$c_{\text{ВЦГ}}^{\text{M}} = 4,273 \cdot D_{1260} / D_{2016},$$

где *c*_{ВЦГ}^M — мол. % звеньев ВЦГ в сополимере. Точность измерения ± 6 отн. %.

По второму методу калибровки вычисляли относительные коэффициенты экстинкции полос 1260 и 2016 см⁻¹ по спектрам двух образцов сополимеров разного состава, считая сумму мольных долей компонент в сополимере равной единице

$$\frac{D_{2016}^I}{K_{2016}} + \frac{D_{1260}^I}{K_{1260}} = \rho^I d^I, \quad \frac{D_{2016}^{II}}{K_{2016}} + \frac{D_{1260}^{II}}{K_{1260}} = \rho^{II} d^{II},$$

где *D* и *K* — оптическая плотность и коэффициенты экстинкции полос, *ρ* и *d* — плотность и толщина пленки образцов сополимеров I и II. Аналитическое выражение для определения состава при этом методе калибровки имеет вид

$$c_{\text{ВЦГ}}^{\text{cp}} = \left[D_{1260} / D_{2016} / \left(\frac{K_{1260}}{K_{2016}} + \frac{D_{1260}}{D_{2016}} \right) \right] \cdot 100,$$

где *K*₁₂₆₀/*K*₂₀₁₆ = 19,77 вычислено по четырем парам образцов сополимеров.

Результаты двух методов достаточно хорошо согласуются между собой. Расхождение $\alpha = 100(c_{\text{ВЦГ}}^{\text{cp}} - c_{\text{ВЦГ}}^{\text{M}}) / c_{\text{ВЦГ}}^{\text{cp}}$ минимально в области $c_{\text{ВЦГ}} \sim 10\%$ и находится в пределах точности измерения (табл. 3). Более

заметные расхождения противоположного знака отмечаются при высоких и низких значениях $c_{\text{ВЦГ}}$ и составляют $+10-15\%$ при $c_{\text{ВЦГ}}=1-2\%$ и $-5,8\%$ при $c_{\text{ВЦГ}}=20\%$.

Такая зависимость α от состава объясняется структурными различиями между сополимерами и механическими смесями гомополимеров и может быть учтена при наличии точных данных о распределении мономерных звеньев в сополимере.

Таким образом, калибровка по механическим смесям гомополимеров, при которой ПЭ является матрицей для получения контрастных спектров ПВЦГ и одной из компонент смеси одновременно, может быть с успехом применена для анализа состава сополимеров этилена с низким содержанием ВЦГ. При этом препарирование образцов в виде толстых пленок (до 1,5 мм) и использование в качестве аналитической полосы комбинированного колебания на 2016 cm^{-1} с низким коэффициентом поглощения позволяет избежать известных трудностей, связанных с измерением слабого поглощения углеводородного сомономера на фоне интенсивного поглощения основной полиэтиленовой компоненты.

Влияние состава сополимера на кристалличность полиэтиленового типа определяли по полосе 1894 cm^{-1}

$$\kappa_{\text{сп}} = \kappa_{\text{ПЭ}} \frac{D_{1894}^{\text{сп}} D_{2016}^{\text{пэ}}}{D_{2016}^{\text{сп}} D_{1894}^{\text{пэ}}},$$

где $\kappa_{\text{сп}}$ и $\kappa_{\text{пэ}}$ — мольные доли кристаллической фазы в сополимере и этаплонном образце ПЭ соответственно.

Введение 2% звеньев ВЦГ приводит к уменьшению кристалличности от 70% в ПЭ до 64% в сополимере, при 10%-ном содержании ВЦГ в сополимере кристалличность снижается до 58%.

Падение кристалличности сополимеров, содержащих небольшое количество звеньев ВЦГ, коррелирует со снижением плотности и температуры плавления с увеличением доли ВЦГ в сополимере (рис. 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Веселовская Е. В., Северова Н. Н., Дунтов Ф. И., Голосов А. П., Караваев А. Н., Гольденберг А. Л., Крейцер Т. В., Бухгалтер В. И. Сополимеры этилена. Л., 1983. 224 с.
2. Кренцель Б. А., Клейнер В. И., Стоцкая Л. Л. Высшие полиолефины. М., 1984. 184 с.
3. Noether H. D. // J. Polymer Sci. C. 1967. № 16. Р. 725.
4. Александров Г. А. // Оптика и спектроскопия. 1958. Т. 5. № 2. С. 128.
5. Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М., 1986. 580 с.
6. Семенович Г. М., Хромова Т. С. // Справочник по физической химии полимеров. Т. 3. Киев, 1985. С. 24.
7. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 472 с.
8. Liang G. Y., Pearson F. G. // J. Molec. Spectroscop. 1960. V. 5. № 4. P. 290.
9. Krimm S. // Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung. 1960. B. 2. № 1. S. 51.

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

Поступила в редакцию
19.I.1987

IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF COPOLYMERS OF ETHYLENE WITH VINYL CYCLOHEXANE

**Khodzhaeva V. L., Polotskaya Ye. L., Kleiner V. I.,
Zaikin V. G., Krentsel' B. A.**

Summary

Copolymers of ethylene with vinylcyclohexane have been studied by IR-spectroscopy method. The technique of determination of copolymers composition for the range of vinylcyclohexane concentrations from 1 to 10 mol% was worked out. The calculation was performed from 1260 and 2016 cm^{-1} analytic bands by two methods: using the coefficients of extinction of bands calculated from copolymers spectra and from mechanical blends of homopolymers. The satisfactory coincidence of results of both methods was shown. Some properties of copolymers (crystallinity, melting point, density) were evaluated as functions of composition.