

УДК 541.64:543(51+54)

© 1990 г. В. Г. Заикин, Р. Г. Марданов, В. И. Клейнер,
Б. А. Кренцель

ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПОЛИВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА

Методом пиролизической хромато-масс-спектрометрии исследован термораспад при 500–700° поливинилциклогексанов, полученных ионно-координационной и катионной полимеризацией. Определены продукты пиролиза, содержащие одно и два циклогексановых кольца, рассмотрены механизмы их образования с учетом структуры макроцепи. Полимер, полученный при катионной полимеризации, на ~90% содержит цепь, образованную при 1,3-полимеризации, и на 10%-цепь, образованную при 1,2-полимеризации по типу «голова к хвосту» или «голова к голове».

В последнее время большое внимание уделяется синтезу и изучению свойств сополимеров на базе винилциклогексана, обладающих рядом ценных физико-химических характеристик. Эффективность таких исследований во многом определяется наличием надежных методов определения состава и микроструктуры сополимеров (в частности, последовательности и характера присоединения мономерных звеньев). Если количественные сведения о составе таких сополимеров удается получать с помощью метода ИК-спектроскопии [1], то для определения их микроструктуры наряду с ЯМР-спектроскопией весьма перспективным представляется метод пиролизической хромато-масс-спектрометрии (ПХМС) [2], который к тому же можно использовать для изучения процессов термодеструкции полимеров. В настоящей работе методом ПХМС изучены процессы термораспада двух типов поливинилциклогексанов (ПВЦГ), получаемых при ионно-координационной (ПВЦГ(А)) и катионной полимеризации (ПВЦГ(Б)), с целью дальнейшего использования полученных данных для определения микроструктуры сополимеров на основе винилциклогексана.

ПВЦГ(А) получали полимеризацией винилциклогексана в присутствии каталитической системы $TiCl_4 : Al(iso-C_4H_9)_3$, а ПВЦГ(Б) — катионной полимеризацией, катализируемой $AlEtCl_2$ [3].

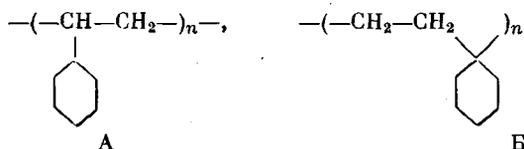
Пиролиз проводили в пиролизической ячейке филаментного типа, присоединенной к входу хроматографической колонки хромато-масс-спектрометра «Kratos MS-25RF». Образец наносили на филамент путем погружения последнего в насыщенный раствор ПВЦГ(А) в циклогексане и ПВЦГ(Б) в эфире и испарения растворителя на воздухе. Температура пиролиза 500–700°, продолжительность 10 с.

В хроматографической части прибора использовали стеклянную насадочную колонку (2 м×3 мм), наполненную 3% SE-30/хроматон WHP с программированием температуры от 40 до 290° со скоростью 5 К/мин и кварцевую капиллярную колонку SE-30 (25 м×0,25 мм) с программированием температуры от 45 до 300° со скоростью 5 К/мин (деление потока 10 : 1). Газ — носитель гелий.

Масс-спектры регистрировали в автоматическом режиме (время сканирования 1 с/декада, интервал между сканированиями 0,5 с) при температуре ионного источника и молекулярного сепаратора 220°, энергии ионизирующих электронов 70 эВ, токе эмиссии 100 мкА. Обработку информации и построение хроматограмм проводили с помощью системы обработки данных DS-90.

Известно [4], что ионно-координационная полимеризация винилциклогексана в присутствии металлоорганических катализаторов протекает по механизму 1,2-присоединения с образованием регулярного полимера по типу связи «голова к хвосту» (А). В то же время при катионной полимеризации, катализируемой кислотами Льюиса, преимущественно

протекает процесс 1,3-присоединения (Б). Структуры ПВХГ(А) и ПВХГ(Б) ранее были установлены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии [5, 6].



В литературе рассматривали процессы термической деструкции ПВХГ(А) [3] и пиролиз гидрированного ПС [6]. Однако в этих работах исследовали только низкомолекулярные продукты, в лучшем случае содержащие одно циклогексановое кольцо.

Для обоих типов ПВХГ в интервале 500–700° качественный и количественный состав пиролизатов мало зависит от температуры, поэтому далее рассматриваются данные пиролиза, относящиеся только к одной температуре 700°. Пиролиз ПВХГ сопровождается выделением большого количества различных продуктов, содержащих одно циклогексановое кольцо, два циклогексановых кольца (в работе называются «диадными»), а также более тяжелые продукты распада, строение которых установить не удалось (далее в работе они не рассматриваются). Отношение суммарного количества углеводородов, содержащих одно циклогексановое кольцо, к сумме всех диадных продуктов для ПВХГ(А) составляет 44:56, а для ПВХГ(Б) – 55:45. Большой выход легких продуктов во втором случае, очевидно, является следствием облегченного распада ПВХГ(Б), связи у четвертичных атомов углерода которого имеют самую низкую энергию разрыва.

На рис. 1 приведены пирограммы для области низкомолекулярных продуктов, образующихся при пиролизе ПВХГ(А) и ПВХГ(Б) соответственно, а в табл. 1 представлены составы и относительные содержания этих продуктов, идентифицированных масс-спектрометрически. Следует отметить, что обнаруженные в условиях ПХМС продукты являются следствием только первичного распада молекул ПВХГ.

Сравнение пиролитических данных для двух типов ПВХГ, приведенных на рис. 1 и в табл. 1, свидетельствует о качественной близости состава низкомолекулярных углеводородов. Наиболее существенное различие состоит лишь в том, что для ПВХГ(А) характерны заметные количества бутил(бутенил)циклогексана, а для ПВХГ(Б) – диэтилциклогексана. Что касается количественного содержания идентичных низкомолекулярных продуктов, то для обоих полимеров оно резко различно.

Таблица 1

Качественный и количественный состав низкомолекулярных продуктов пиролиза ПВХГ

Зона, № (рис. 1)	Продукт	Содержание, %	
		ПВХГ(А)	ПВХГ(Б)
1	Циклогексан *	28,0	13,9
2	Циклогексен *	16,0	8,4
3	Метилциклогексан *	1,7	7,6
4	Метиленциклогексан	2,6	16,4
5	Метилциклогексен *	0,5	1,3
6	Винилциклогексан *	13,7	16,6
7	Этилциклогексан	9,1	22,2
8	Этиленциклогексан	2,6	6,6
8'	Этилциклогексен *	—	1,9
9	Изопропилциклогексан + изопропенилциклогексан	22,2	1,4
10	n-Бутилциклогексан + бутенилциклогексан	3,6	—
10'	Диэтилциклогексан	—	3,7

* Продукты, идентифицированные в работах [3] или [7].

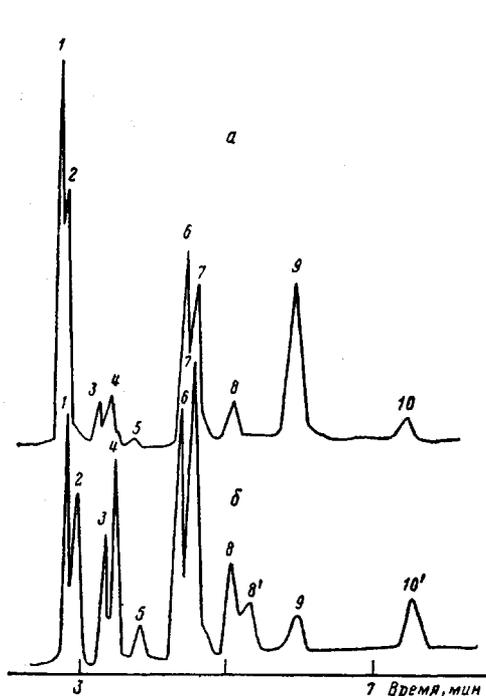


Рис. 1. Хроматограммы низкомолекулярных продуктов пиролиза ПВХ(А) (а) и ПВХ(В) (б). Отнесение зон дано в табл. 1

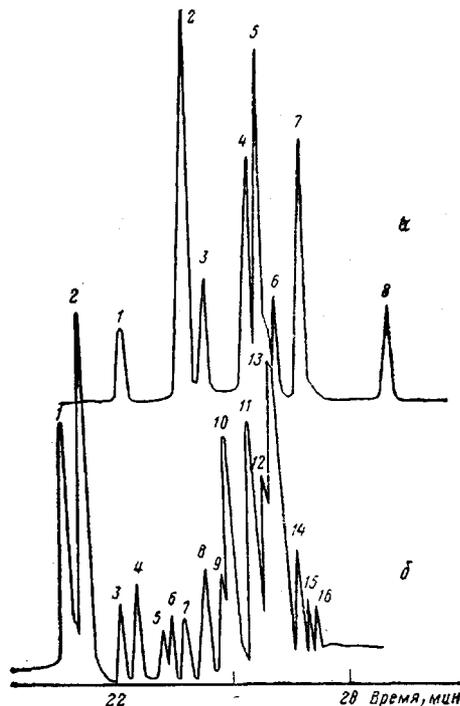
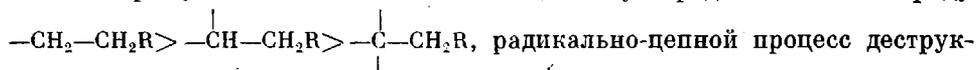


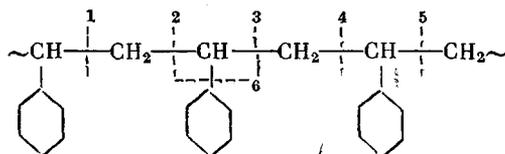
Рис. 2. Хроматограммы димерных продуктов пиролиза ПВХ(А) (а) и ПВХ(В) (б). Отнесение зон дано в табл. 2 и 3

Действительно, если для ПВХ(А) очень выгодно образование циклогексана, циклогексена и изопропил(изопропенил)циклогексана, то в случае ПВХ(В) сильно возрастает выход метил- и метиленициклогексана и суммы винил-, этил- и этилиденциклогексана. Наблюдаемые различия качественного и количественного состава продуктов пиролиза можно объяснить особенностями строения полимерной цепи исследуемых полимеров.

Поскольку энергия диссоциации связи С—С систематически уменьшается при увеличении степени замещения углеродного атома в ряду



радикально-цепной процесс деструкции преимущественно протекает в результате разрывов связей у мест разветвления [2], причем дальнейшая стабилизация радикалов осуществляется путем разрыва других С—С-связей и миграции Н-атомов. В случае ПВХ(А) связи С—С в макроцепи и у мест разветвления по энергии близки, поэтому равновероятен первоначальный разрыв любой из них. Расщепление связи (6), в частности, обеспечивает интенсивное образование циклогексильного радикала, который стабилизируется путем присоединения или отщепления Н-атома. Следствием этого является высокое содержание в пиролизате циклогексана и циклогексена.

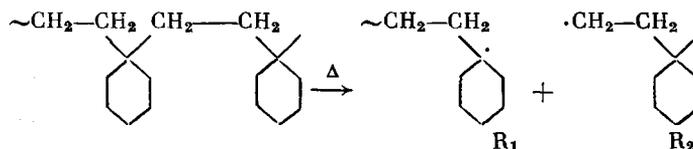


Ответственным за образование метил-, метиленициклогексана и метилциклогексена является разрыв связей (2) и (3), прилежащих к одному углеродному атому. Низкий выход этих продуктов в случае ПВХ(А),

очевидно, свидетельствует о невыгодности разрыва двух связей С—С у одного углеродного атома. Разрыв связей (2) и (4) в макромолекуле ПВЦГ(А) обуславливает процесс деполимеризации и приводит главным образом к винилциклогексану, а также этил- и этилиденциклогексану. Однако этот процесс в случае ПВЦГ(А) менее выгоден, чем, например, для ПС, где стирол образуется в доминирующих количествах [8].

Среди продуктов распада ПВЦГ(А) высоким содержанием отличаются изопропил- и изопропенилциклогексаны, возникающие при закономерном расщеплении связей (1) и (4). Бутил(бутинил)циклогексаны могут образовываться в результате разрыва связей (1), (5) и (6). Однако разрыв подряд трех связей С—С энергетически мало выгоден, поэтому выход соответствующих углеводородов незначителен.

В молекуле ПВЦГ(Б) имеются два типа способных к расщеплению макроцепных связей С—С, резко различающихся по энергии: один — при четвертичных С-атомах (самые слабые), а другой — в этановом мостике. Можно было предполагать, что первичным процессом термораспада этой макромолекулы будет разрыв связей первого типа с образованием радикалов R₁ и R₂. Действительно, весь основной состав продуктов пиролиза ПВЦГ(Б) может быть объяснен дальнейшей стабилизацией именно этих радикалов



В частности, разрыв мостиковой связи С—С в радикале R₁ приводит к метил-, метиленициклогексану и метилциклогексену, относительное содержание которых значительно выше, чем для ПВЦГ(А) (табл. 1). Этот результат можно считать закономерным, поскольку при образовании этих углеводородов из ПВЦГ(Б) расщепляются две разделенные связи С—С, тогда как для ПВЦГ(А) — две связи, прилежащие к одному углероду.

Высокое содержание в пиролизате из ПВЦГ(Б) винил-, этил- и этилиденциклогексана, очевидно, свидетельствует о более легком первоначальном разрыве связи у четвертичного углерода, причем эти продукты могут возникать при стабилизации как радикала R₁ так и R₂. Присутствие в пиролизате диэтилциклогексана (скорее всего геминального) объясняется расщеплением двух связей у циклогексановых колец, находящихся в 1,4-положении.

Наиболее разительно пиролизаты, полученные из ПВЦГ(А) и ПВЦГ(Б), различаются составом продуктов, содержащих два циклогексановых кольца. Эту область не удалось эффективно разделить с помощью насадочной колонки, поэтому была использована кварцевая ка-

Таблица 2

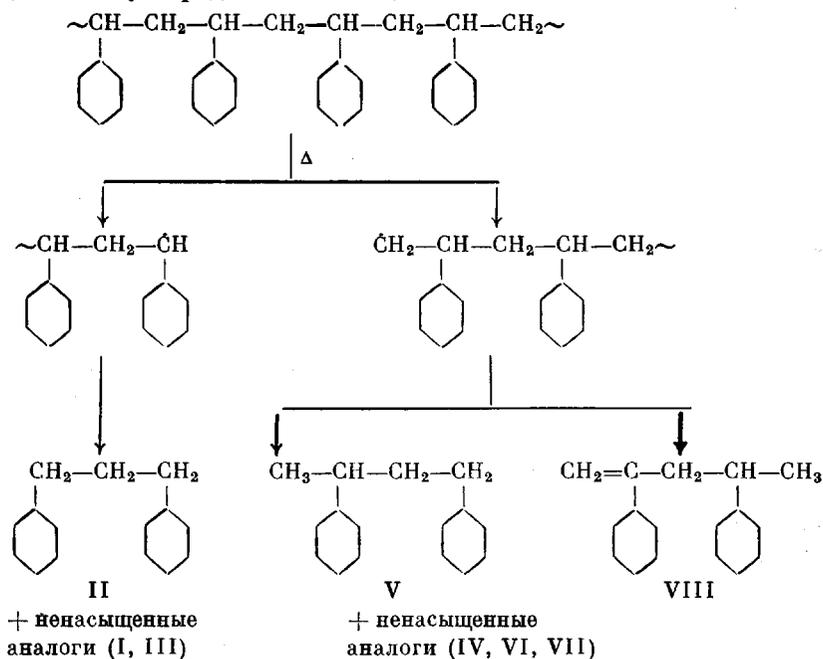
Состав диадных продуктов, образующихся при пиролизе ПВЦГ(А)

Зона, № (рис. 2, а)	Продукт *	М	Содержание, % от суммы диадных продуктов
1	1-Циклогексил-3-циклогексенил-пропан (I)	206	3,1
2	1,3-Дициклогексилпропан (II)	208	35,0
3	1,3-Дициклогексилпропен (III)	206	2,9
4	1-Циклогексенил-3-циклогексилбутан (IV)	220	16,9
5	1,3-Дициклогексилбутан (V) + 1,3-дициклогексил-бутен (VI)	222	24,4
6	1,3-Дициклогексилбутадиеп (VII)	220	
7	2,4-Дициклогексилпентен (VIII)	218	2,6
8	1,5-Дициклогексилпентан (IX)	234	12,0
		236	3,1

* Положение двойных связей в ненасыщенных соединениях дано предположительно.

пилярная колонка. Зарегистрированные в результате пирограммы для областей диадных продуктов, образующихся из ПВЦГ(А) и ПВЦГ(Б), представлены на рис. 2.

Поскольку макромолекула ПВЦГ(А) содержит чередующиеся вторичные и третичные С-атомы, состав диадных продуктов определяется разрывом связей между ними. Действительно (табл. 2), в этом случае основная доля приходится на продукты, содержащие два циклогексановых кольца и 3–5 углеродных атомов цепи



Следует обратить внимание на появление в пиролизате 1,5-дихлоргексилпентана (IX), который может возникать при разрыве соответствующих двух связей С–С цепи, сопровождающемся элиминированием циклогексильного остатка. Таким образом, указанный набор продуктов отра-

Таблица 3

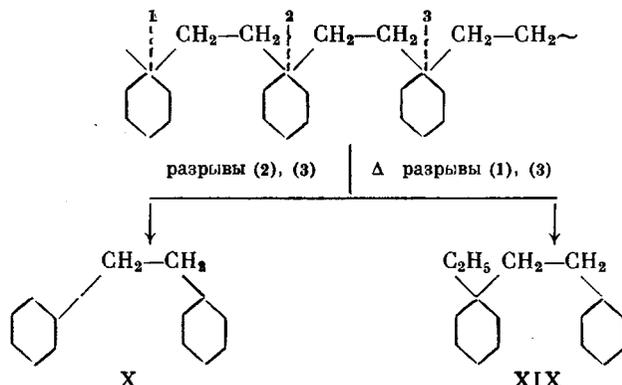
Состав диадных продуктов, образующихся при пиролизе ПВЦГ(Б)

Зона, № (рис. 2, б)	Продукт *	М	Содержание, % от суммы диадных продуктов
1	1,2-Дихлоргексилэтан (X)	194	11,6
2	1-Циклогексил-2-циклогексенилэтан (XI)	192	19,9
3	1-Циклогексил-2-циклогексенилэтилен (XII) + + 1-(1-метилциклогексил)-2-циклогексенилэтан (XIII)	190	1,4
4	1-Циклогексил-2-(1-метилциклогексил)этан (XIV)	206	
5	1,2-Дихлоргексилпропан (XV)	208	5,3
6	1,2-Дихлоргексилпропен (XVI)	206	1,1
7	1,3-Дихлоргексилпропан (II)	208	1,2
8	1,3-Дихлоргексилпропен (III)	206	1,8
9	1,2-Дихлоргексилбутан (XVII)	222	5,3
10	1-Циклогексенил-2-(1-этилциклогексил)этан (XVIII)	222	1,1
11	1-Циклогексил-2-(1-этилциклогексил)этан (XIX)	220	12,2
12	1,3-Дихлоргексилбутан (V)	222	13,9
13	1-Циклогексил-2-(1-винилциклогексил)этан (XX)	222	1,1
14	1,4-Дихлоргексилбутан (XXI)	220	20,1
15, 16	Продукты пиролиза	222	1,4
		234	2,5

* Положение двойных связей в ненасыщенных соединениях дано предположительно.

жает регулярное строение ПВЦГ(А), причем в его цепи отсутствуют участки, образованные в результате присоединения «голова к голове».

Основная часть диадных продуктов в случае ПВЦГ(Б) (табл. 3; рис. 2, б) образована процессами, протекающими при разрыве двух наиболее слабых связей С—С у четвертичных атомов углерода



+ ненасыщенные аналоги (XI, XII)

+ ненасыщенные аналоги (XVIII, XX)

Наряду с такими процессами при пиролизе ПВЦГ(Б) может происходить разрыв одной связи у четвертичного С-атома и одной связи С—С в этановом мостике. Такой распад менее выгоден, поэтому доля соответствующих продуктов (XIII, XIV) невелика.

Особый интерес представляет наличие на пирограмме (рис. 2, б) зон, отвечающих 1,3-дициклогексилпропану (II), его ненасыщенному аналогу (III) и 1,3-дициклогексилбутану (V), которые идентичны по масс-спектрам и временам удерживания аналогичным продуктам, обнаруженным в случае ПВЦГ(А). Их образование из макромолекулы ПВЦГ(Б) нельзя объяснить никак иначе, как если не предположить, что этот полимер включает участки, образованные 1,2-полимеризацией по типу «голова к хвосту». Учитывая суммарную концентрацию названных продуктов, можно заключить, что доля таких участков составляет 8,2% от всей макромолекулы.

Среди минорных продуктов, образующихся из ПВЦГ(Б), имеются 1,2-дициклогексилпропан (XV) и его ненасыщенный аналог (XVI), 1,2-дициклогексилбутан (XVII) и 1,4-дициклогексилбутан (XXI), которые могут быть объяснены распадом участков макромолекулы, образованных в результате 1,2-полимеризации по типу «голова к голове». Общее количество таких участков составляет 4,8%.

Таким образом, при катионной полимеризации винилциклогексана наряду с преимущественным 1,3-присоединением мономерных звеньев может происходить 1,2-присоединение различных типов.

Авторы благодарят Г. Г. Аракелян за предоставление катионного ПВЦГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ходжаева В. Л., Полоцкая Е. Л., Клейнер В. И., Заикин В. Г., Кренцель Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1306.
2. Schulten H.-R., Lattimer R. P. // Mass Spectrom. Revs. 1984. V. 3. № 2. P. 231.
3. Коновалов В. В., Блюменфельд А. Б., Зилин Е. Ф., Акутин М. С., Коварская Б. М., Андрианов Б. В., Клейнер В. И. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 323.
4. Кренцель Б. А., Клейнер В. И., Стоцкая Л. Л. Выхшие полиолефины. М., 1984. 184 с.
5. Ketley A. D., Ehrig R. J. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 10. P. 4461.
6. Kennedy J. P., Elliot J. J., Maegle W. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 12. P. 5029.
7. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров/Пер. с англ. под ред. Рафикова С. Р. М., 1967. С. 99.
8. Tanaka M., Shimono T., Yabuki Y., Shono T. // J. Analyt. Appl. Pyrol. 1980. V. 2. № 2. P. 207.

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

Поступила в редакцию
20.02.89

V. G. Zaikin, R. G. Mardanov, V. I. Kleiner, B. A. Krentsel'
PYROLYSIS CHROMATO-MASS SPECTROMETRY OF POLYVINYL
CYCLOHEXANE

S u m m a r y

Thermodecay at 500-700° of polyvinyl cyclohexanes obtained by ion-coordinational and cationic polymerization has been studied by pyrolysis chromato-mass spectrometry method. The pyrolysis products containing one and two cyclohexane rings are determined and mechanisms of their formation taking into account the macrochain structure are discussed. Polymer synthesized following the cationic mechanism contains ~90% of products of 1,3-polymerization and ~10% of products of 1,2-polymerization of the «head-to-tail» or «head-to-head» type.