

8. Krjukow A., Post M., Wannikow A., Markiewitz N., Pietsch H., Hörrhold H.-H. Pat. 250388 DDR.
9. Крюков А. Ю., Ткачев В. А., Ванников А. В., Маркевич Н. Н., Пост М., Херхольд Х.-Х. Заявка на изобретение № 4445665/23-04. Положительное решение от 31.01.1989.
10. Hörrhold H.-H., Grützner R.-E. // Acta Polymerica. 1987. В. 38. № 4. С. 247.
11. Hörrhold H.-H., Klee J., Opferman J. Pat. 232289 DDR.
12. Ткачев В. А., Мальцев Е. И., Ванников А. В., Крюков А. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 11. С. 837.
13. Tkachev V. A., Ma'lysev E. I., Vannikov A. V., Kryukov A. Yu., Hörrhold H.-H., Klee J. Res. Chem. Intermed. 1990. V. 13. P. 7.
14. Ткачев В. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина АН СССР, 1989.
15. Сугано Т., Икома Т., Такэси Е. // Введение в микроэлектронику. М., 1988. 320 с.
16. Davidson T. // Polymers in Electronics. Amer. Chem. Soc. Symp. V. 242. 1984. Р. 19.

Институт электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина АН СССР

Поступила в редакцию:  
15.12.89

УДК 541.64:543.544:539.199

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

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ЗВЕНЬЕВ  
В СОПОЛИМЕРАХ ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА  
СО СТИРОЛОМ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ  
ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

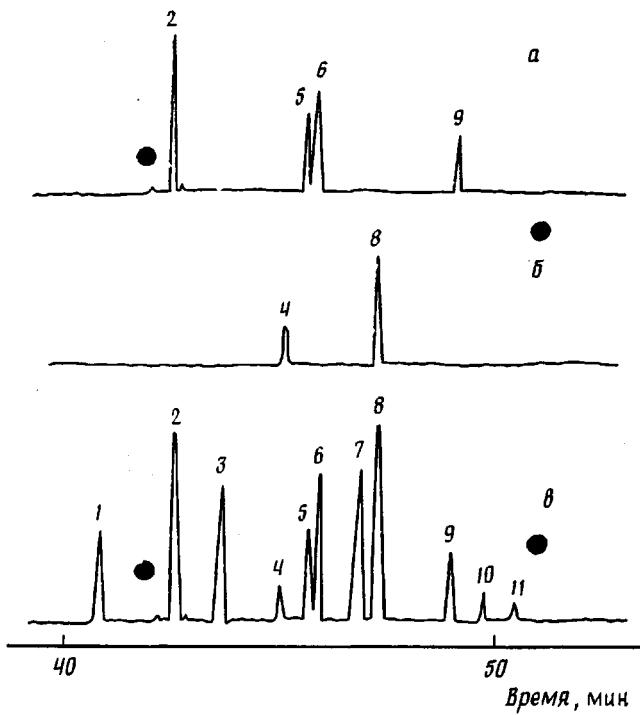
Методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии (температура пиролиза 600°) исследовано распределение звеньев в сополимерах винилциклогексана со стиролом. С использованием теории пограничного эффекта по выходам гомо- и гетеродимеров количественно определены концентрации диад винилциклогексан – винилциклогексан, винилциклогексан – стирол и стирол – стирол в сополимерах с различным соотношением мономерных звеньев.

Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия, включающая импульсный пиролиз, газохроматографическое разделение и масс-спектрометрическое определение структуры продуктов, является эффективным методом установления распределения мономерных звеньев в сополимерах [1]. К сожалению, этот метод не всегда пригоден в случае сополимеров, содержащих боковые группы, склонные к термическому элиминированию. В то же время с его помощью можно получить хорошие количественные результаты в ряду сополимеров, претерпевающих термодеструкцию в результате разрыва связей в основной цепи. В настоящей работе этот метод использован для количественного определения последовательности звеньев в статистических сополимерах винилциклогексана (ВЦГ) со стиролом, состав которых и принадлежность к истинным сополимерам доказаны с помощью ИК-спектроскопии [2].

Сополимеры ВЦГ со стиролом, ПВЦГ и ПС получили с использованием каталитической системы  $TiCl_3 - Al(iso-C_4H_9)_3$  (степень превращения сополимеров <10%). Состав сополимеров приведен в табл. 1.

Рассчитанные на основании этих данных эффективные константы сополимеризации составляют  $r_B=0,18$  и  $r_C=2,12$  (здесь и далее индексы В и С отвечают ВЦГ и стиролу соответственно).

Пиролиз осуществляли в пиролитической ячейке филаментного типа (температура пиролиза 600°, время нагревания 5 с), присоединенной к хроматографической колонке хромато-масс-спектрометра «KATOS MS-25RF».



Участки типичных пиrogramм ПВЦГ (а), ПС (б) и сополимера ВЦГ со стиролом (с), отвечающие диадным продуктам

Образец наносили на филамент путем погружения последнего в насыщенный раствор сополимера в хлорбензоле. Растворитель испаряли при 250° в испарителе хроматографа перед пиrolизом. Продукты пиrolиза разделялись в кварцевой капиллярной колонке с SE-30 (25 м $\times$ 0,25 мм) при программировании температуры 33°+3 К/мин  $\rightarrow$  165°+5 К/мин  $\rightarrow$  300° и делении потока 30:1 (газ-носитель гелий). Масс-спектры регистрировали при энергии электронов 70 эВ, токе эмиссии 100 мкА, температуре ионного источника 250°. Масс-спектральную информацию и хроматограммы обрабатывали с помощью системы обработки данных DS-90.

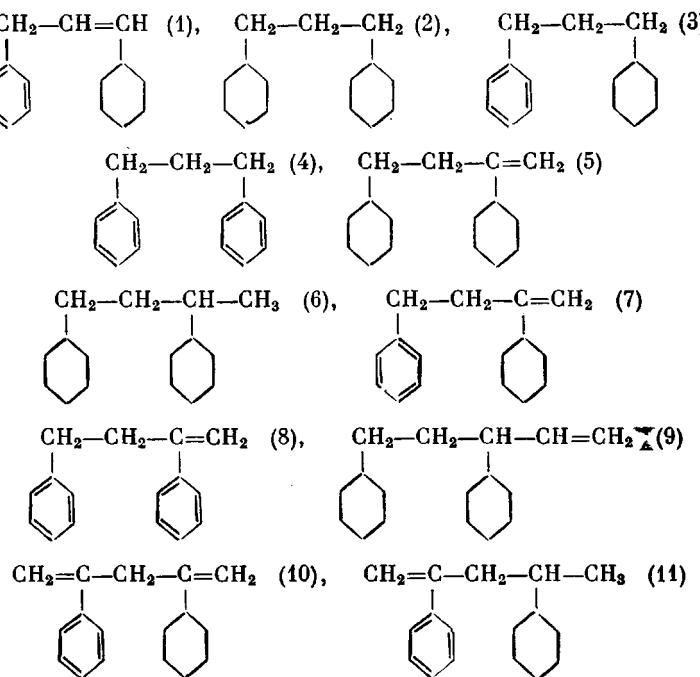
В общем случае при пиrolизе сополимеров ВЦГ со стиролом образуются те же мономерные, диадные и триадные продукты, которые типичны для ПВЦГ [3] и ПС [4], а также гибридные диадные и триадные продукты, характерные для сополимеров. В случае исследованных сополимеров хроматографически удается эффективно разделить лишь диадные продукты (триадные продукты из-за низкой летучести практически не делятся), которые в дальнейшем использовали для расчета.

Таблица 1

Состав сополимеров ВЦГ со стиролом [2]

Образец, №	Мольное соотношение мономеров в исходной смеси ( $z = [M_B/M_C]$ )	Мольная доля ВЦГ в сополимере	Образец, №	Мольное соотношение мономеров в исходной смеси ( $z = [M_B/M_C]$ )	Мольная доля ВЦГ в сополимере
1	0,14	0,08	5	4,00	0,60
2	0,50	0,22	6	9,00	0,68
3	1,00	0,28	7	19,00	0,84
4	2,00	0,44	8	32,33	0,92

На рисунке приведены участки пирограмм ПВЦГ, ПС и сополимера ВЦГ со стиролом (образец 4), отвечающие диадным продуктам. Структура этих продуктов такова (номера отвечают пикам на рисунке):



Поскольку при пиролизе исследованных образцов сополимеров выделяется примерно одинаковое количество диадных продуктов (11–15% от суммы всех продуктов пиролиза), в дальнейшем при расчетах использованы относительные выходы гомодиад  $Y(BB)$ ,  $Y(CC)$  и гетеродиад  $Y(BC)$ . Эти выходы определяются из пирограмм путем суммирования площадей зон, соответствующих чистым димерам, а также веществам, отличающимся на одно углеродное звено. Так,  $Y(BB)$  является суммой площадей зон 2, 5, 6 и 9;  $Y(CC)$  – зон 4 и 8;  $Y(BC)$  – зон 1, 3, 7, 10 и 11 (рисунок).

Как отмечалось [4], между концентрациями диад  $P$  в сополимере и относительными выходами  $Y$  указанных диадных продуктов существуют следующие зависимости:

$$Y(BB) = K_1 P(BB) \quad (1)$$

$$Y(BC) = K_2 [P(BC) + P(CB)] \quad (2)$$

$$Y(CC) = K_3 (CC), \quad (3)$$

где  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  – поправочные коэффициенты, а  $Y(BB) + Y(BC) + Y(CC) = 1$ . Если бы коэффициенты  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  были равны единице, то на основании выходов  $Y$  соответствующих продуктов можно было бы легко определить истинные концентрации диад. Однако в общем случае это не так, и коэффициенты зависят от состава сополимера и распределения звеньев. Наиболее эффективный количественный подход, учитывающий это влияние, основан на теории пограничного эффекта, разработанного для виниловых сополимеров ранее [4–6]. В соответствии с этой теорией вероятность образования диадных продуктов определенного типа зависит от окружения и соответственно характера тетрад, в которых расположены эти диады, а выход диадных продуктов характеризуется константами вероятности образования  $k_1$ – $k_{10}$ .

Таблица 2

## Константы вероятности образования диадных продуктов

Определяемая диада	Тетрада	Константа *	Определяемая диада	Тетрада	Константа *
BB	-B <del>B</del> B-	$k_1=0,94$	CC	-C <del>C</del> C-	$k_8=2,44$
	-B <del>B</del> C-	$k_2=1,22$		-C <del>C</del> C-	$k_9=1,30$
	(-C <del>B</del> B-)			(=-C <del>C</del> C-)	
	-C <del>B</del> C-	$k_3=2,30$		-C <del>C</del> C-	$k_{10}=1,00$
BC	-B <del>B</del> C-	$k_4=0,50$			
	-B <del>B</del> C-	$k_5=0,26$			
	-C <del>B</del> C-	$k_6=0,26$			
	-C <del>B</del> C-	$k_7=0,31$			

\* Вычислены по уравнениям (4)–(6) в предположении, что  $k_5=k_6$ .

Таблица 3

## Теоретические и вычисленные концентрации диад в сополимерах ВЦГ со стиролом

Образец, №	Y(BB)	$P_T(BB)$	$K_1^{\text{выч}}$	$P_{\text{ВМЧ}}(BB)$	Y(BC)	$P_T(BC)$	$K_2^{\text{выч}}$	$P_{\text{ВМЧ}}(BC)$	Y(CC)	$P_T(CC)$	$K_3^{\text{выч}}$	$P_{\text{ВМЧ}}(CC)$
1	0,01	0,002	2,25	0,004	0,07	0,12	0,73	0,09	0,92	0,88	(1,04)	0,88
2	0,05	0,01	2,13	0,02	0,19	0,32	0,65	0,29	0,77	0,67	(1,15)	0,67
3	0,09	0,04	1,99	0,05	0,28	0,47	(0,60)	0,47	0,63	0,49	(1,28)	0,49
4	0,17	0,10	1,79	0,09	0,36	0,59	(0,61)	0,59	0,47	0,31	1,49	0,32
5	0,36	0,22	1,54	0,23	0,41	0,62	(0,66)	0,62	0,23	0,16	1,75	0,13
6	0,53	0,42	(1,26)	0,42	0,38	0,52	0,76	0,49	0,09	0,06	2,04	0,05
7	0,68	0,62	(1,10)	0,62	0,29	0,37	0,85	0,34	0,03	0,02	2,22	0,01
8	0,76	0,73	(1,04)	0,73	0,22	0,26	0,90	0,24	0,02	0,01	2,30	0,008

В работе [5] найдена связь между этими константами и поправочными коэффициентами  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ , участвующими в уравнениях (1)–(3)

$$K_1 = \frac{r_B z^2 k_1 + 2r_B z k_2 + k_3}{(r_B z + 1)^2} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{r_B z^2 k_4 + z(k_5 + r_B r_C k_6) + r_C k_7}{\frac{1}{2}(r_B z + 1)(z + r_C)} \quad (5)$$

$$K_3 = \frac{z^2 k_8 + 2r_C z k_9 + r_C^2 k_{10}}{(z + r_C)^2}, \quad (6)$$

где  $z = [M_B]/[M_C]$  – т. е. мольное соотношение мономеров в исходной смеси.

Так как каждое из уравнений (4)–(6) содержит по три константы вероятности образования  $k$ , они могут быть вычислены, если использовать по три значения каждого из поправочных коэффициентов, полученных для сополимеров трех различных составов. В свою очередь эти коэффициенты могут быть получены из теории сополимеризации. В соответствии с этим подходом величины концентраций диад  $P_T$  определяются из уравнений, представленных в работе [7].

$$P_T(BB) = \frac{r_B z}{2 + r_B z + r_C z} \quad (7)$$

$$P_t(BC) + P_t(CB) = \frac{2}{2+r_B z+r_C z} \quad (8)$$

$$P_t(CC) = \frac{r_C z}{2+r_B z+r_C z} \quad (9)$$

В табл. 2 приведены вычисленные константы вероятности образования (использованные для расчета значения поправочных коэффициентов даны в табл. 3 в скобках). Видно, что вероятность образования гомодимеров сильно зависит от соседних звеньев и возрастает, если димер окружен звеньями второго сомономера. Вероятность образования гибридных димеров относительно низка.

На основании вычисленных для данного сополимера значений констант вероятности образования  $k$  по уравнениям (4)–(6) можно рассчитать поправочные коэффициенты  $K_1^{\text{выч}} - K_3^{\text{выч}}$ , которые использованы для расчета концентраций диад  $P_{\text{выч}}$  для образцов различного состава по уравнениям (1)–(3). Все эти значения приведены в табл. 3.

Воспроизводимость экспериментальных величин проверяли по данным трех-пяти опытов, ошибка составила в среднем 5–10 отн. %. Однако надежность определения искомых величин ограничена точностью значений констант сополимеризации  $r$ .

Близость вычисленных описанным методом концентраций диад к теоретическим значениям указывает на применимость теории пограничного эффекта к сополимерам ВЦГ со стиролом. Это подтверждает тот факт, что исследованные сополимеры являются действительно истинными статистическими сополимерами, подчиняющимися статистике цепей Маркова первого порядка.

Вычисленные в работе константы вероятности образования и поправочные коэффициенты могут использоваться при определении концентраций гомо- и гетеродиад в сополимерах ВЦГ со стиролом любого состава.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schulten H.-R., Lattimer R. P. // Mass Spectrometry Reviews. 1984. V. 3. № 2. P. 231.
2. Kharas G. B., Kissin Yu. V., Kleiner V. I., Krentsel B. A., Stotskaya L. L., Zakharyan R. Z. // Europ. Polymer J. 1973. V. 9. № 4. P. 315.
3. Заикин В. Г., Марданов Р. Г., Клейнер В. И., Кренцель Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1014.
4. Nagaya T., Sugimura Y., Tsuge S. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 2. P. 353.
5. Okumoto T., Tsuge S., Yamamoto Y., Takeuchi T. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 3. P. 376.
6. Kálal J., Zachoval J., Kubát J., Švec F. // J. Anal. Appl. Pyrol. 1979. V. 1. № 2. P. 143.
7. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. 256 с.

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

Поступила в редакцию  
18.12.89

УДК 541.64:539.2:547.458.81

© 1990 г. Л. Г. Лущик, Д. Д. Гринишпан, В. Г. Воронков

#### ОБРАЗОВАНИЕ СФЕРОЛИТНЫХ СТРУКТУР В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ХЛОРИДЕ ЦИНКА

Изучены концентрированные растворы хлопковой, сульфитной, микрокристаллической целлюлозы и вискозного волокна в водных растворах хлорида цинка. В исследуемых растворах обнаружено образование упорядоченных надмолекулярных структур сферолитного типа — кристаллосольватов с размерами от десятков микрометров до миллиметров.

При изучении процессов растворения целлюлозы в водных растворах  $ZnCl_2$  нами обнаружено образование в ее концентрированных растворах сферолитных структур. Концентрированные растворы готовили при 70–