

Рис. 4. Рентгенограмма волокна ПБФО, отожженного при 80° в течение 2 ч, снятая при 20°

в том случае, если в повторяющемся участке цепи осуществляется поворот вокруг оси, соединяющей центральные фениленовые кольца, на угол 144°, т. е. в кристаллическом состоянии макромолекулы образуют спиральную структуру с пятью мономерными звенями, приходящимися на два витка спирали (спираль типа 5₂).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Percec V., Yourd R. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 379.
2. Ungar G., Feijou J. L., Keller A., Yourd R., Percec V. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 14. P. 3411.
3. Bilibin A. Yu., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N. // Makromolek. Chem. 1989. B. 190. S. 3013.
4. Билибин А. Ю., Шепелевский А. А., Френкель С. Я., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 10. С. 739.
5. Polymer. Liquid Cryst./Ed. by Blumstein A. N. Y.; L., 1985.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12.02.91

УДК 541.64:543.544:547.315

© 1991 г. Р. Г. Марданов, В. Г. Заикин, В. А. Яковлев,
Н. А. Платэ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ЗВЕНЬЕВ В СОПОЛИМЕРАХ БУТАДИЕНА С ИЗОПРЕНОМ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии (температура пиролиза 600°) исследованы сополимеры бутадиена с изопреном с содержанием последнего от 5,5 до 33 мол.%. По выходам гомо- и гетеродимеров определены концентрации диад бутадиен – бутадиен, изопрен – изопрен и бутадиен – изопрен в изученных сополимерах.

Метод пиролитической газовой хроматографии оказался довольно эффективным при изучении микроструктуры гомополимеров ряда бутадиена (БД) и изопрена (ИЗ), полученных различными способами [1–4], а также микроструктуры сополимеров бутадиена [5]. Характер термо-

деструкции полидиенов, свидетельствующий о преимущественном протекании реакций деполимеризации, позволяет предположить, что указанный метод может быть с успехом применен для установления последовательности звеньев в сополимерах БД и ИЗ. В настоящей работе для этой цели использована пиролитическая хромато-масс-спектрометрия (ПХМС), обеспечивающая проведение в едином эксперименте пиролиза, разделения продуктов и масс-спектрометрической их идентификации.

Для исследования были взяты сополимеры БД и ИЗ разного состава, полученные под влиянием лантанидного катализатора при глубине превращения мономеров более 90%.

Пиролиз образцов проводили в пиролитической ячейке филаментного типа, присоединенной к колонке хромато-масс-спектрометра KRATOS MS-25 RF. Температура пиролиза 600°, время пиролиза 5 с.

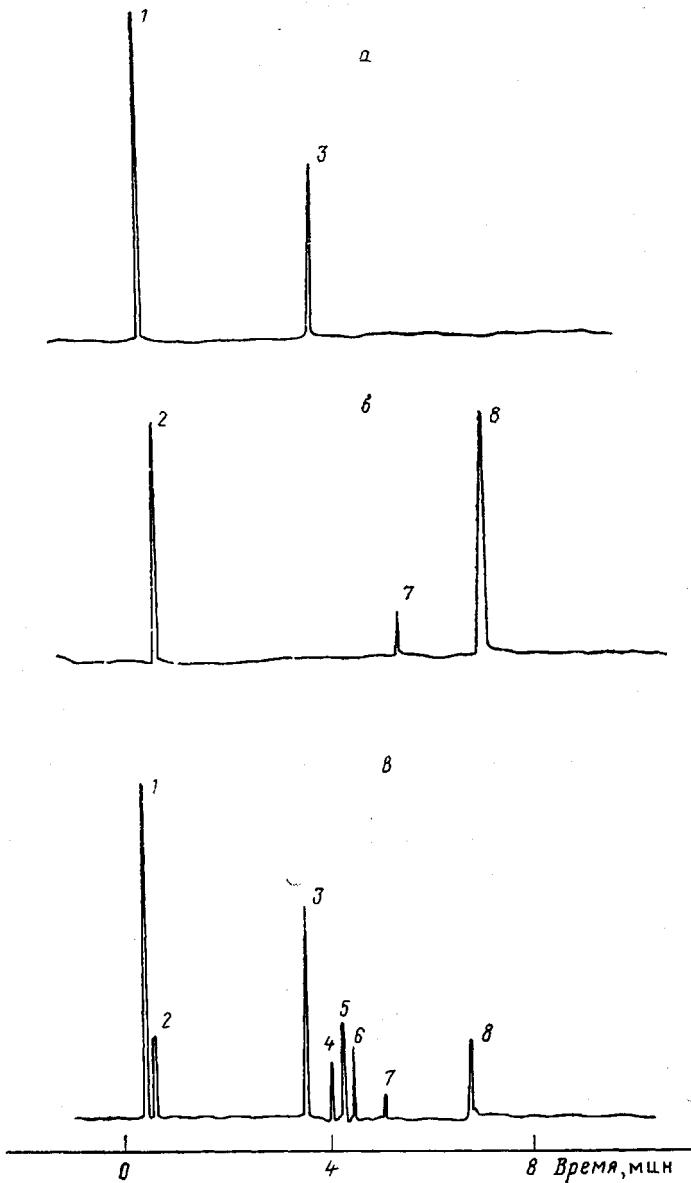
Образцы в виде пленок наносили на филамент путем погружения последнего в насыщенный раствор сополимера в CCl₄. Перед пиролизом растворитель упаривался в испарителе хроматографа. В хроматографической части прибора использовали кварцевую капиллярную колонку (25 м×0,25 мм) с SE-54 (программирование температуры от 30 до 50° со скоростью 2 град/мин и затем до 270° со скоростью 10 град/мин, деление потока 1 : 30). Газ-носитель гелий.

Масс-спектры регистрировали в автоматическом режиме при энергии электронов 70 эВ, токе эмиссии 100 мА, температуре ионизационной камеры 220° (скорость сканирования 1 с/декаду, время между сканированием 0,5 с). Масс-спектральную информацию и хроматограммы обрабатывали с помощью системы обработки данных DS-90. Выход димеров определяли из программ с точностью 5 отн. %. Соответственно с такой же точностью вычислялись коэффициенты K_1 – K_3 и значения концентрации диад $P_{\text{выч.}}$.

По данным ИК-спектроскопии все изученные сополимеры содержат более 95% 1,4-*цис*-звеньев того и другого сомономера. Константы сополимеризации $r_{\text{БД}}$ и $r_{\text{ИЗ}}$, определенные из данных по составу (ИК-спектроскопия), близки к единице, а это означает, что полимеризующаяся система была азеотропной. Следует еще отметить, что исследованные в работе в сравнительном плане полибутадиен (ПБД) и полизопрен (ПИЗ) содержали более 98% 1,4-*цис*-звеньев.

Полученные нами при пиролизе 1,4-*цис*-ПБД и 1,4-*цис*-ПИЗ результаты не противоречат данным, приведенным ранее [1–4]. Например, основными продуктами термодеструкции ПБД являются мономер БД и димер 4-винил-1-циклогексен, причем в температурном интервале 500–600° доля димера составляет 28–29% от суммы мономерных и димерных продуктов (рис. а). В противоположность ПБД при пиролизе полизопрена димеров образуется больше и их доля составляет ~60% в расчете на сумму мономерных и димерных продуктов. Как показано в работе [3], качественный и количественный состав димерной фракции зависит от микроструктуры полизопрена, причем диады 1,4–1,4 определяют образование дипентена (1-метил-4-изо-пропенилциклогексена), диады 1,4–3,4–2,4-диметил-4-винилциклогексена. Судя по данным масс-спектров, основным димерным продуктом в случае исследованного нами образца ПИЗ является дипентен (рис. б). Что касается минорного димера, то масс-спектрометрически установить его структуру не удается.

При пиролизе исследованных сополимеров БД с ИЗ образуются в основном мономеры (т. е. БД и ИЗ), а также гомодимеры БД–БД (4-винил-1-циклогексен) и ИЗ–ИЗ (в основном дипентен) и гетеродимеры БД–ИЗ и ИЗ–БД (рис. в). Природа гомодимеров отражает 1,4-*цис*-структуру соответствующих диад в макроцепи. К сожалению, строение смешанных димеров БД–ИЗ и ИЗ–БД установить по масс-спектрам не удается, однако все они имеют молекулярную массу, равную сумме масс БД и ИЗ, т. е. 122.



Хроматограммы продуктов пиролиза 1,4-*цис*-полибутадиена (а), 1,4-*цис*-полиизопрена (б) и сополимера бутадиена с изопреном (образец 4) (в). Отнесение зон: 1 – бутадиен; 2 – изопрен; 3 – 4-винил-1-циклогексен; 4–6 – гетеродимеры с $M=122$; 7 – дипрен; 8 – дипентен

Для расчета концентраций диад в сополимерах, казалось бы, можно воспользоваться относительными выходами при пиролизе соответствующих димеров $Y(BD-BD)$, $Y(I3-I3)$, $Y(BD-I3)$ и $Y(I3-BD)$, которые определяются из пирограмм как отношение суммы площадей зон соответствующих димеров к сумме площадей зон всех детектируемых гомо- и гетеродимеров. Однако это не так, поскольку степень деполимеризации гомополимеров в условиях пиролиза различна, причем, как отмечено выше, относительный выход димеров изопрена выше, чем димеров бутадиена. Тем не менее можно предположить, что вероятность образо-

Теоретические и вычисленные концентрации диад в сополимерах бутадиена с изопреном

Образец, №	Содержание изо прена, мол. %	$Y(BD - BD)$	$P_{\text{теор}}(BD - BD)$	$P_{\text{выч}}(BD - BD)$	$\frac{Y(BD - BD)}{Y(I3 - BD)}$	$P_{\text{теор}}(BD - I3) + P_{\text{теор}}(I3 - BD)$	$P_{\text{выч}}(BD - I3) + P_{\text{выч}}(I3 - BD)$	$Y(I3 - I3)$	$P_{\text{теор}}(I3 - I3)$	$P_{\text{выч}}(I3 - I3)$
1	5,5	0,78	0,89	0,86	0,20	0,10	0,13	0,02	0,003	0,01
2	12,7	0,63	0,76	0,79	0,33	0,22	0,19	0,04	0,02	0,02
3	23,0	0,50	0,59	0,61	0,40	0,35	0,34	0,10	0,10	0,05
4	33,0	0,32	0,45	0,45	0,49	0,44	0,44	0,19	0,11	0,11

вания димеров из исследованных сополимеров не зависит от состава и, следовательно, выходы димеров пропорциональны концентрации соответствующих диад в образцах

$$Y(BD - BD) = K_1 P(BD - BD)$$

$$Y(BD - I3) + Y(I3 - BD) = K_2 [P(BD - I3) + P(I3 - BD)]$$

$$Y(I3 - I3) = K_3 P(I3 - I3),$$

где $P(\dots)$ — концентрация соответствующих диад в сополимерах, а коэффициенты K отражают вероятности образования димеров при данных условиях пиролиза и чувствительности масс-спектрометра.

Коэффициенты $K_1 - K_3$ можно определить, сравнив относительные выходы димеров с концентрациями диад, рассчитанными на основе теории сополимеризации $P_{\text{теор}}$. Далее, используя значения этих коэффициентов и выходы димеров Y , можно вычислить концентрации соответствующих диад $P_{\text{выч}}$ для всего диапазона составов сополимеров. Если значения $P_{\text{выч}}$ будут близки к $P_{\text{теор}}$, то это будет означать, что исследованные сополимеры являются статистическими, подчиняющимися статистике теории сополимеризации (концевая модель).

Для расчета коэффициентов $K_1 - K_3$ был использован образец 4, содержащий наибольшее количество изопрена. Величины $P_{\text{теор}}$ были вычислены с использованием статистики цепей Маркова первого порядка [6] с учетом того, что константы сополимеризации r_1 и r_2 равны единице. Определенные таким образом значения составили: $K_1 = 0,71$, $K_2 = 1,1$, $K_3 = 1,7$.

В таблице приведены значения выходов димеров $Y(\dots)$, определенные из пирограмм, теоретически рассчитанные $P_{\text{теор}}$ и вычисленные с использованием коэффициентов $K_1 - K_3$ концентрации $P_{\text{выч}}$. Как видно, для использованного диапазона составов образцов значения $P_{\text{выч}}$ и $P_{\text{теор}}$ близки, что свидетельствует о статистическом характере сополимеров.

Авторы выражают благодарность М. И. Лобачу за предоставленные образцы сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shono T., Shinra K. // *Analyt. Chim. Acta*. 1971. V. 56. № 2. P. 303.
2. Galin M. // *J. Macromol. Sci. Chem.* 1973. V. 7. № 4. P. 873.
3. Hessler K.-G., Schroder E., Wege F.-W. // *Plaste und Kautschuk*. 1977. B. 24. № 5. S. 329.
4. Braun P., Canji E. // *Angew. Makromolek. Chemie*. 1974. B. 35. № 1. S. 27.
5. Shimono T., Tanaka M., Shono T. // *Analyt. Chim. Acta*. 1978. V. 96. № 2. P. 359.
6. 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
12.02.91