

© 1992 г. Р. Г. Марданов, В. Г. Заикин, В. И. Клейнер,
Б. А. Кренцель, Б. Н. Бобров

МИКРОСТРУКТУРА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНОМ ПО ДАННЫМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии исследованы сополимеры этилена с винилциклогексаном, полученные в различных условиях. Установлено, что сополимеры, полученные на катализаторах Циглера – Натта при постоянном давлении этилена, являются статистическими. Сополимеры, полученные в нестационарных условиях, содержат блоки винилциклогексана. На основании выхода характеристических продуктов пиролиза оценена степень блочности сополимеров второго типа.

Для получения сополимеров этилена с регулируемым комплексом свойств в последние годы применяется ионно-координационная сополимеризация этилена с небольшим количеством α -олефинов [1, 2]. Поскольку многие физические и физико-химические свойства полимерных материалов зависят от микроструктуры цепи, исследования распределения в ней мономерных звеньев представляют большой практический и теоретический интерес. Метод пиролитической хромато-масс-спектрометрии (ПХМС) является высокоеффективным средством для решения этой задачи [3]. Применение пиролитических методов к различным полиолефинам и сополимерам олефинов позволяет, в частности, количественно определить распределение мономерных звеньев вдоль цепи, степень блочности и разветвленность макромолекулы.

Настоящая работа посвящена исследованию методом ПХМС сополимеров этилена с винилциклогексаном (ВЦГ), полученных в разных условиях.

Сополимеры этилена с ВЦГ (таблица, образцы 1–6), а также ПЭ получали сусpenзионной полимеризацией соответствующих мономеров в среде *n*-гептана при 70°, начальном давлении этилена 0,7 МПа, начальной концентрации ВЦГ 0,05–2 моль/л в присутствии каталитической системы на основе TiCl₄ и Al (*изо*-C₄H₉)₃ [2]. Образцы сополимеров 7, 8 получали при постоянном давлении этилена на этой же каталитической системе, образец 9 – последовательной сополимеризацией этилена и ВЦГ. Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии [2].

Пиролиз проводили в пиролитической ячейке филаментного типа (температура пиролиза 600°, время нагревания 5 с), присоединенной к входу

**Распределение звеньев ВЦГ в сополимерах этилена с ВЦГ,
полученных при различных условиях**

Образец, №	Общее содержание ВЦГ, мол. %	Q	<i>c</i> _{бл}	Содержание статистически распределенного ВЦГ, мол. %
1	1,0	2,2	0,46	0,54
2	3,9	4,1	0,64	1,4
3	8,5	7,6	0,77	1,9
4	16,5	12,4	0,84	2,6
5	20,5	15,9	0,87	2,7
6	35,0	26,3	0,92	2,8
7	0,8	0	0	0,8
8	2,0	0	0	2,0
9	0,5	—	1	0

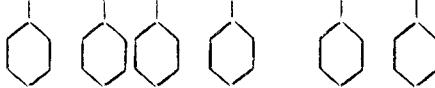
хромато-масс-спектрометра «KRATOS MS-25 RF». Образец наносили на фильтр путем погружения последнего в расплав сополимера. Продукты пиролиза разделялись в кварцевой капиллярной колонке с SE-30 (25 м × 0,25 мм) при программировании температуры от 33° (6 мин) до 240° со скоростью изменения температуры 3 град/мин и делении потока 1:30 (газ-носитель гелий). Масс-спектры регистрировали при энергии электронов 70 эВ, токе эмиссии 100 мА, температуре ионного источника 250°. Масс-спектральную информацию и хроматограммы обрабатывали с помощью системы обработки данных DS-90.

Закономерности пиролиза ПЭ подробно изучены и с ними хорошо согласуются наши результаты по исследованию циглеровского ПЭ (рис. 1, а). Термический распад ПЭ, как и всех полиолефинов, протекает по радикально-цепному механизму, согласно которому первичные макрорадикалы стабилизируются в результате внутримолекулярных реакций передачи цепи с отрывом атомов Н, а также расщеплений других связей С—С [4]. В результате основными продуктами пиролиза оказываются α -олефины, n -алканы и α , ω -диолефины. Как видно из рис. 1, а, начиная с пиков, соответствующих углеводородам C_9 , на пирограмме появляются триплеты, отвечающие последовательно α , ω -диолефину, α -олефину (в центре триплета) и n -алкану. Повышенный выход олефинов, C_6 , C_{10} , C_{14} , C_{18} и n -алканов C_3 , C_7 , C_{11} и C_{15} объясняется преимущественным протеканием внутримолекулярной реакции передачи цепи к пятому, девятому, тринадцатому, семнадцатому и т. д. атому углерода от места обрыва цепи [5].

Появление в ПЭ разветвлений приводит к образованию изоалканов и их ненасыщенных аналогов, а также к несколько большему выходу низкомолекулярных продуктов пиролиза, как это наблюдается, например, при переходе от линейного ПЭ к ПЭНП, в котором число разветвлений в несколько раз выше [6]. Кроме того, чем менее линеен ПЭ, тем больше выход изоалканов и меньше доля неразветвленных углеводородов [7]. Ранее было показано, что вероятность разрыва связей в α - и β -положениях к третичному атому углерода близка и в ~ 2 раза выше вероятности разрыва вдоль цепи

$\approx 2P(\epsilon) \approx \dots \approx 2P(\omega)$ [8]. В результате при малом числе разветвлений образуется примерно одинаковое количество разветвленных продуктов пиролиза, которые на пирограмме проявляются между триплетами. С ростом длины боковой цепи отщепление ее становится более важной реакцией. Действительно, как видно из рис. 1, б в случае сополимера этилена даже с небольшим количеством ВЦГ отрыв боковой цепи способствует образованию значительных количеств циклогексана и циклогексена (40% от суммы продуктов пиролиза, содержащих циклогексановое кольцо).

Мы не приводим в настоящей статье программы циклеровского ПВЦГ, поскольку она была рассмотрена недавно [9]. Следует лишь отметить, что наиболее характерной ее особенностью является наличие пиков димерных продуктов: $C-C-C$, $C-C-C-C$, $C-C-C-C-C$, имею-



щих насыщенный и ненасыщенный характер.

Большинство из исследованных нами сополимеров этилена с ВЦГ при пиролизе образуют не только продукты, типичные для ПЭ и ПВЦГ, но и смешанные, среди которых особенно выделяются алкилциклогексаны ($\text{алкил} \geq C_2H_5$) и их ненасыщенные аналоги. В зависимости от состава продуктов пиролиза эти сополимеры могут быть разделены на три вида:

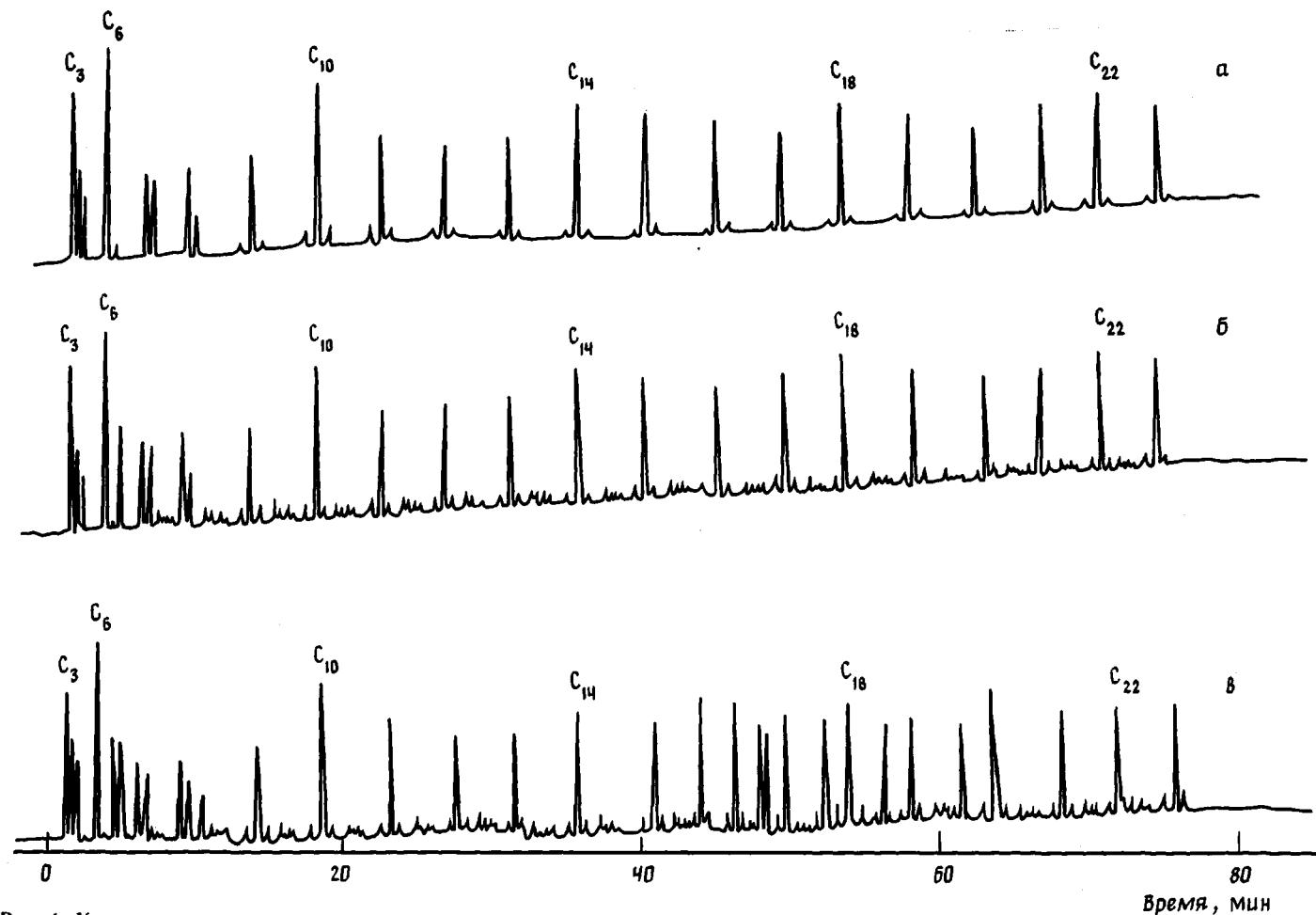


Рис. 1. Хроматограммы продуктов пиролиза линейного ПЭ (а), сополимера этилена с ВЦГ (2 мол.-%), полученного в стационарных условиях (б) и сополимера этилена с ВЦГ (16,5 мол.-%), полученного в нестационарных условиях (в)

1) образцы 1–6 при термодеструкции образуют весь набор углеводородов, характерных для ПЭ и ПВЦГ, а также алкилциклогексаны (алкил $\geq C_2H_5$) и их ненасыщенные аналоги; 2) образцы 7, 8, полученные при постоянном давлении этилена, совершенно не образуют димерных продуктов ВЦГ; на пирограмме выделяются углеводороды, свойственные ПЭ, и насыщенные и ненасыщенные алкилциклогексаны; 3) специально синтезированный блочный сополимер (образец 9) при пиролизе образует продукты, характерные для ПЭ и ПВЦГ, но совершенно не образует алкилциклогексанов.

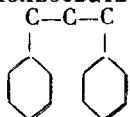
Поскольку алкилциклогексаны и их ненасыщенные аналоги (алкил $\geq C_2H_5$) могут образоваться только при статистическом распределении звеньев ВЦГ среди звеньев этилена, сополимеры 7, 8 следует отнести к статистическим. Сополимеры 1–6 можно рассматривать как блочно-статистические, в которых большая часть ВЦГ содержится в составе блоков. Очевидно, при проведении сополимеризации в указанных условиях в полиилиленовую цепь входит небольшое количество статистически распределенных звеньев ВЦГ, а большая их часть находится в блоках ВЦГ, образующих на «живущих» активных центрах после того, как прореагирует этилен. Тот факт, что среди звеньев этилена распределено небольшое количество звеньев ВЦГ, отражает и выход линейных углеводородов большой ММ. Действительно, оставаясь практически таким же, что и в случае линейного ПЭ, он свидетельствует об отсутствии большого числа нарушений линейности.

Представляется интересным оценить степень блочности сополимеров 1–6 по данным ПХМС.

Для расчета степени блочности по ВЦГ, равной отношению количества ВЦГ в блоках $N_{бл}$ к суммарному количеству ВЦГ в сополимере $N_{бл} + N_{ст}$ (где $N_{ст}$ – количество ВЦГ, статистически распределенное среди звеньев этилена)

$$C_{бл} = \frac{N_{бл}}{N_{бл} + N_{ст}}$$

удобно использовать отношение площадей пиков, отвечающих димерному продукту



и его ненасыщенным аналогам ($S_{бл}$), к площадям

пиков, соответствующих нонилциклогексану и его ненасыщенным аналогам ($S_{ст}$) (рис. 2).

Все названные продукты имеют близкие времена удерживания, что уменьшает ошибку расчета. Предварительно было установлено, что зависимость величин $Q = S_{бл}/S_{ст}$ от состава исследованных сополимеров (образцы 1–6) имеет линейный характер (рис. 3). Это означает, что площади пиков, соответствующих димерным продуктам и их ненасыщенным аналогам ($S_{бл}$) и нонилциклогексану и его ненасыщенным аналогам ($S_{ст}$) пропорциональны содержанию ВЦГ соответственно в блоках и в цепи

$$S_{бл} = \frac{1}{2} K_1 N_{бл}$$

$$S_{ст} = K_2 N_{ст},$$

где K_1 и K_2 – коэффициенты пропорциональности, включающие вероятность образования соответствующих продуктов при данных условиях пиролиза и чувствительность детектора; коэффициент 1/2 означает, что пики, соответствующие димерным продуктам ВЦГ, отвечают двум звеньям ВЦГ.

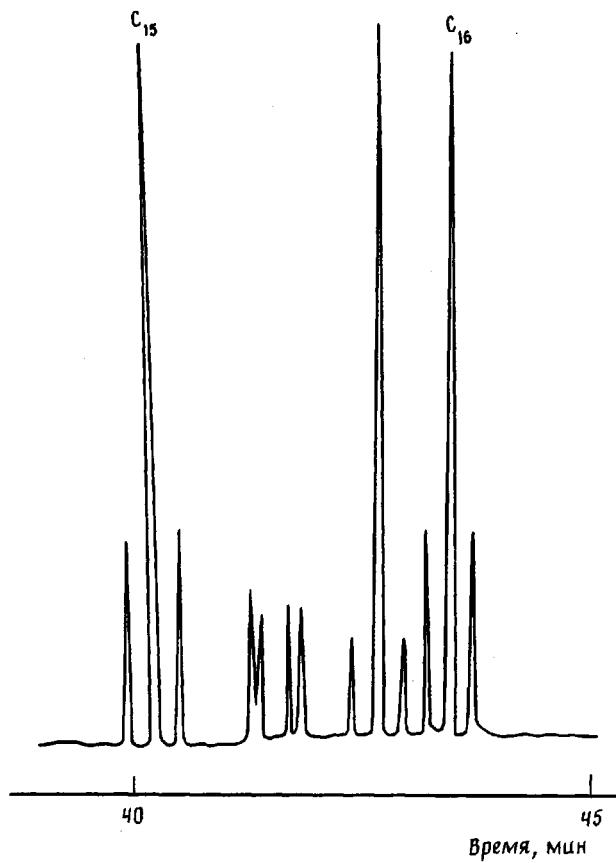


Рис. 2. Часть пирограммы сополимера этилена с ВЦГ (16,5 мол.-%), соответствующая углеводородам с $M=206-222$

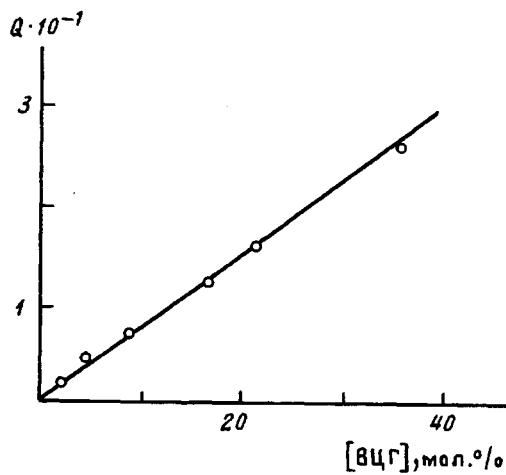


Рис. 3. Зависимость отношений площадей пиков $Q=S_{6\alpha}/S_{c\alpha}$ от содержания ВЦГ (образцы 1-6)

Коэффициент K , можно определить как выход димерных продуктов и их ненасыщенных аналогов по отношению к сумме всех



мономерных и димерных продуктов, образующихся при термораспаде ПВЦГ [9] или блочного сополимера этилена с ВЦГ (образец 9). Коэффициент K_2 , отражающий вероятность образования нонилциклогексана и его ненасыщенных аналогов, определяется из пирограмм сополимеров 7, 8 как доля этих продуктов среди всех углеводородов, содержащих циклогексановое кольцо.

Рассчитанные таким образом коэффициенты оказались следующими: $K_1=0,22\pm 0,02$; $K_2=0,048\pm 0,004$.

Вычисляя из пирограмм образцов 1–6 отношения площадей $Q=S_{6,1}/S_{c,1}$, легко рассчитать степень блочности по ВЦГ как

$$C_{6,1} = \frac{2 \frac{K_2}{K_1} Q}{2 \frac{K_2}{K_1} Q + 1}$$

Рассчитанные таким способом степень блочности $C_{6,1}$ и доля ВЦГ, статистически распределенная в цепи сополимера, приведены в таблице.

Таким образом, метод ПХМС позволяет не только идентифицировать статистические и блочные сополимеры этилена с небольшим количеством ВЦГ, но и количественно рассчитать степень блочности по ВЦГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кренцель Б. А., Клейнер В. И., Стоцкая Л. Л. Высшие полиолефины. М., 1984. 184 с.
2. Ходжаева В. Л., Погоцкая Е. Л., Клейнер В. И., Заикин В. Г., Кренцель Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1306.
3. Кромптон Т. Анализ пластиков / Пер. с англ. под ред. Заикова Г. Е. М., 1988. 679 с.
4. Wall L., Straus S. // J. Polym. Sci. 1960. V. 44. № 1. P. 313.
5. Tsutchiya Y., Sumi K. // J. Polym. Sci. B. 1968. V. 6. № 5. P. 357.
6. Michajlov L., Zugemaiier P., Cantow H.-J. // Polymer. 1968. V. 9. № 6. P. 325.
7. Ahlstrom D. H., Liebman S. A., Abbas K. B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 10. P. 2479.
8. Seeger M., Barrall E. M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 7. P. 1515.
9. Zaikin V. G., Mardanov R. G., Kleiner V. I., Krentsel B. A., Plate N. A. // J. Anal. Appl. Pyrol. 1990. V. 17. № 4. P. 291.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
Российской Академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
18.11.91