

УДК 541.64:539.199.543.422.4

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГОМОДИАД В СОПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 1996 г. В. Л. Ходжаева, В. Г. Заикин, В. И. Клейнер

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 04.05.95 г.

Предложен метод определения содержания гомодиад в сополимерах на основе разветвленных  $\alpha$ -олефинов (винилциклогексана со стиролом, этилена с винилциклогексаном, 3-метилбутеном-1, 3-метилпентеном-1 или 3-этилпентеном-1), в которых элементом макромолекул является группа  $\text{CH}-\text{CH}_2$ . Метод основан на количественном анализе с использованием полосы поглощения  $1218 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах и применим к различным сополимерам независимо от природы и концентрации второго сомономера.

Одним из важных моментов при изучении макроструктуры сополимеров является установление распределения мономерных звеньев. Для этих целей иногда используют метод ИК-спектроскопии, который в некоторых случаях позволяет количественно оценить содержание последовательностей мономерных звеньев различной длины. В настоящей работе на основе ИК-спектроскопии разработана методика, позволяющая количественно определить концентрацию гомодиад в сополимерах, один из сомономеров которых содержит группу  $\text{CH}-\text{CH}_2$ .



В связи с тем, что такой структурный элемент является фрагментом многих полимеров, представлялось интересным выяснить возможности метода в применении к сополимерам с различной структурой и содержанием второго сомономера.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны сополимеры винилциклогексана (ВЦГ) со стиролом, этилена с ВЦГ, а также этилена с 3-метилбутеном-1 (МБ), 3-метилпентеном-1 (МП) или 3-этилпентеном-1 (ЭП) с различным содержанием разветвленных  $\alpha$ -олефинов.

Способы получения изученных сополимеров описаны ранее [1 - 3]. Их составы определены методом ИК-спектроскопии [1 - 3]. Вычисленные по этим данным константы сополимеризации ВЦГ ( $r_1$ ) со стиролом ( $r_2$ ) составили  $r_1 = 0.177$ ,  $r_2 = 2.117$ .

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометрах "Specord M-80" и "Perkin-Elmer" (модель 577). Образцы готовили в виде таблеток, запрес-

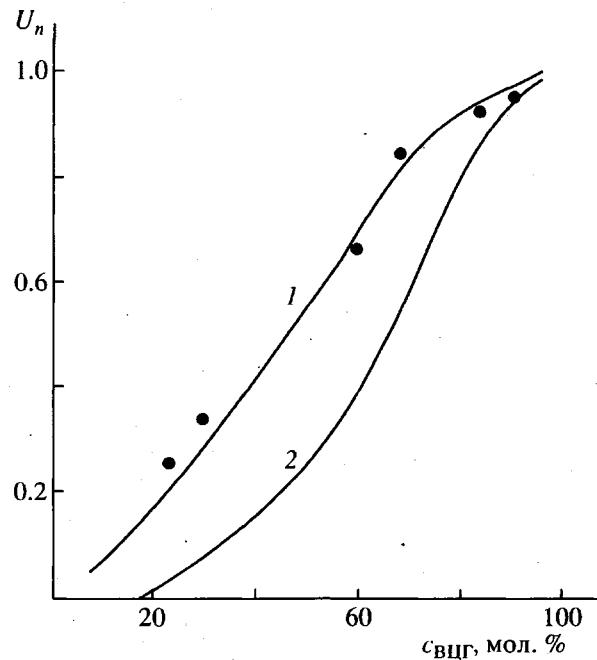
сиванных с KBr (сополимеры ВЦГ со стиролом), пленок (толщина 0.2 - 1.2 мм), полученных горячим прессованием при  $140^\circ\text{C}$  (сополимеры этилена).

При анализе ИК-спектров сополимеров ВЦГ со стиролом, а также ПВЦГ выявлены структурно-чувствительные полосы, обусловленные колебаниями звеньев ВЦГ (полосы 885, 828 и  $1218 \text{ см}^{-1}$ ). Для расчетов наибольший интерес представляет полоса  $1218 \text{ см}^{-1}$ , не перекрываемая другими полосами в спектре.

Судя по спектрам низкомолекулярных соединений (1,4-дициклогексилбутан, 1,1- и 1,2-дициклогексилэтан) и результатам теоретического анализа колебательных спектров монозамещенных циклогексанов [4] и полиалкилэтиленов [5], в полосу  $1218 \text{ см}^{-1}$  вносят вклад скелетные колебания атомов углерода основной цепи и деформационные колебания  $\delta_{\text{CH}}$  двух соседних третичных атомов углерода фрагмента  $\begin{array}{c} | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ . Этот вы-

вод подтверждается параллельной поляризацией полосы  $1218 \text{ см}^{-1}$  в спектре ориентированной пленки ПВЦГ, а также ее отсутствием в спектре ПВЦГ, полученном катионной полимеризацией и не содержащем никаких третичных атомов углерода в макромолекуле [6]. Тот факт, что полосы  $1218 \text{ см}^{-1}$  нет в спектрах чередующихся сополимеров ВЦГ с акрилонитрилом [7], указывает на отсутствие вклада в нее колебаний изолированных звеньев ВЦГ.

Следует отметить, что критическая длина последовательностей звеньев ВЦГ, соответствующая полосе  $1218 \text{ см}^{-1}$ , не должна быть большой. Действительно, интенсивность этой полосы



Экспериментальные (точки) и теоретические (кривые) зависимости параметра  $U_n$  от состава сополимеров ВЦГ со стиролом;  $n = 2$  (1) и 3 (2).

в спектрах атактического и изотактического ПВЦГ в пленках и в растворе в  $\text{CCl}_4$  одинакова. Таким образом, структурная чувствительность полосы, не связанная с микротактичностью и кристалличностью, определяется присутствием по меньшей мере двух соседних звеньев ВЦГ.

Последнее обстоятельство позволяет использовать полосу  $1218 \text{ см}^{-1}$  для определения содержания диад ВЦГ–ВЦГ в сополимерах ВЦГ со стиролом. Для этого дополнительно используется полоса  $1260 \text{ см}^{-1}$ , которая, как было показано ранее [2], нечувствительна к распределению звеньев и является мерой содержания ВЦГ в сополимере.

Величину концентраций диад ВЦГ– $c_2(\text{ВЦГ–ВЦГ})$  предлагается определять из выражения

$$\frac{c_2(\text{ВЦГ–ВЦГ})}{c(\text{ВЦГ})} = \frac{D_{1218}/D_{1260}}{K_{1218}/K_{1260}}, \quad (1)$$

Таблица 1. Концентрации гомодиад ВЦГ в сополимерах ВЦГ со стиролом

Z	Содержание ВЦГ, мол. %	$c_2(\text{ВЦГ–ВЦГ})$	$P_2(\text{ВЦГ–ВЦГ})$
			мол. %
32.3	92	76.3	73.4
19.9	84	63.0	61.5
9.0	68	40.8	41.6
4.0	60	25.8	21.9
1.0	28	5.8	4.1
0.5	22	3.0	1.4

где  $c(\text{ВЦГ})$  – мольная доля ВЦГ в сополимере,  $D$  и  $K$  – оптическая плотность и коэффициент экстинкции соответствующих полос. Отношение коэффициентов экстинкции, вычисленное по спектру гомополимера ВЦГ, равно 0.57.

Полученные экспериментально значения можно сопоставить с концентрациями диад, рассчитанными в соответствии с концевой моделью теории сополимеризации [8, 9]. Для расчета использовали данные о константах сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  и отношение мольных долей сомономеров в исходной смеси ( $Z = M_1/M_2$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно теории, вероятность образования связи ВЦГ–ВЦГ в сополимере определяется выражением

$$P(\text{ВЦГ–ВЦГ}) = \frac{r_1 Z}{r_1 Z + 1}, \quad (2)$$

а концентрации диад в сополимере

$$P_2(\text{ВЦГ–ВЦГ}) = P(\text{ВЦГ})P(\text{ВЦГ–ВЦГ}) = \frac{r_1 Z}{2 + r_1 Z + r_2/Z} \quad (3)$$

Здесь  $P(\text{ВЦГ})$  – мольная доля ВЦГ в сополимере.

Отношение числа звеньев ВЦГ, включенных в последовательности из  $n$  и более звеньев к общему содержанию ВЦГ определяется выражением

$$U_n = n [P(\text{ВЦГ–ВЦГ})]^{n-1} - (n-1) [P(\text{ВЦГ–ВЦГ})]^n, \quad (4)$$

в котором параметру  $P(\text{ВЦГ–ВЦГ})$  соответствует экспериментально определяемое отношение  $c(\text{ВЦГ–ВЦГ}) = c_2(\text{ВЦГ–ВЦГ})/c(\text{ВЦГ})$  [8].

На рисунке представлена зависимость  $U_n$  от состава сополимеров, полученная на основе найденных по спектрам величин  $c(\text{ВЦГ–ВЦГ})$ , и теоретические кривые, рассчитанные по уравнениям (2) и (4) для  $n = 2$  и 3. Соответствие экспериментальных данных теоретической кривой для  $n = 2$  подтверждает наше предположение о минимальной критической длине последовательностей звеньев ВЦГ, равной двум, определяющей появление в спектре полосы  $1218 \text{ см}^{-1}$ .

В табл. 1 концентрации диад в сополимерах, вычисленные экспериментально –  $c_2(\text{ВЦГ–ВЦГ})$ , сопоставлены с теоретически рассчитанными по уравнению (3). Близкие значение содержания гомодиад получены для сополимеров ВЦГ со стиролом методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии [6].

Воспроизводимость экспериментальных величин контролировали по четырем-пяти измерени-

**Таблица 2.** Концентрации гомодиад  $c_2$  (мм) разветвленных  $\alpha$ -олефинов в сополимерах этилена

Образец, №	Содержание сомономера, мол. %	$c_2$ (мм), мол. %	Образец, №	Содержание сомономера, мол. %	$c_2$ (мм), мол. %
ВЦГ					
1	35.0	19.3	3	3.7	1.2
2	16.5	6.5			
3	10.8	3.1	1	14.2	12.5
4	8.5	1.8	2	11.8	10.2
5	3.9	0.6	3	6.3	4.9
6	1.0	0	4	3.7	2.7
7	2.0	0			
8	0.8	0	1	14.0	10.0
9	1.0	1.0	2	11.2	7.7
МБ					
			3	6.5	4.0
1	11.0	5.2	4	4.1	2.0
2	7.7	2.6			
ЭП					

ям и расхождения между результатами параллельных измерений составили 6 - 8%. Достоверность искомых величин ограничена точностью значений констант сополимеризации.

Разработанная методика была применена также к сополимерам этилена с  $\alpha$ -олефинами (ВЦГ, МБ, МП, ЭП), содержащими фрагмент  $-\text{CH}-\text{CH}-$ , который также проявляется в

ИК-спектре в виде структурно-чувствительной полосы  $1218 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах соответствующих гомополимеров коэффициенты экстинкции этой полосы близки и не зависят от микротактичности и кристалличности полимеров.

Содержание гомодиад, вычисленное изложенным выше методом, представлено в табл. 2. В качестве меры содержания суммы звеньев сомономера были использованы полосы, не чувствительные к распределению звеньев:  $1260 \text{ см}^{-1}$  (ВЦГ),  $1184 \text{ см}^{-1}$  (МБ),  $1112 \text{ см}^{-1}$  (МП) и  $905 \text{ см}^{-1}$  (ЭП).

Приведенные в табл. 2 данные для образцов 1 - 6 получены при начальном давлении этилена

0.7 МПа (нестационарные условия), образцов 7, 8 - при постоянном давлении этилена (стационарные условия). Блок-сополимер этилена с ВЦГ (образец 9) получен последовательной сополимеризацией этилена с ВЦГ. Как видно, в соответствии с блочным характером последнего образца он содержит все звенья ВЦГ в последовательностях из двух и более звеньев (не содержит изолированных звеньев ВЦГ), тогда как статистические и блочно-статистические сополимеры при той же концентрации ВЦГ (~1 моль. %) не содержат гомодиад ВЦГ.

Содержание гомодиад в сополимерах этилена с МБ, МП и ЭП соответствует блочно-статистическому характеру сополимеров, полученных ионно-координационной сополимеризацией в нестационарных условиях.

Из всего изложенного выше следует, что данная методика применима к ряду сополимеров, содержащих группу  $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ -\text{CH}- \end{array}$ , вне зависимости от концентрации и структуры второго сомономера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kharas G.B., Kissin Y.V., Kleiner V.I., Krentsel B.A., Stotskaya L.L., Zarharyan R.Z. // Eur. Polymer J. 1973. V. 9. P. 315.
2. Ходжаева В.Л., Полоцкая Е.Л., Клейнер В.И., Заикин В.Г., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1306.
3. Ходжаева В.Л., Гусева Е.Л., Клейнер В.И., Заикин В.Г., Кренцель Б.А., Бобров Б.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 598.
4. Александров Г.А. // Оптика и спектроскопия. 1958. Т. 5. № 2. С. 128.
5. Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж. Теория колебательной спектроскопии. М.: Мир, 1988.
6. 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.
7. Ходжаева В.Л., Заикин В.Г., Аракелян Г.Г., Клейнер В.И., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2385.
8. Koenig J.L. Chemical Microstructure of Polymer Chain. New York.: Wiley, 1980.
9. Tosi C. // Adv. Polym. Sci. 1968. V. 5. P. 451.

## IR Spectroscopic Determination of the Content of Homodiads in Copolymers Based on Branched $\alpha$ -Olefins

V. L. Khodzhaeva, V. G. Zaikin, and V. I. Kleiner

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences  
Leninskii Pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

**Abstract** – A method for determining the content of homodiads in copolymers based on branched  $\alpha$ -olefins (vinylcyclohexane–styrene, ethylene–vinylcyclohexane, ethylene–3-methyl-1-butene, ethylene–3-methyl-1-pentene or ethylene–3-ethyl-1-pentene) containing a  $\text{CH}-\text{CH}_2$  group is suggested. The method is based on the quantitative analysis of the IR absorption band at  $1218 \text{ cm}^{-1}$  and is applicable to various copolymers regardless of the nature and concentration of the second monomer.