

УДК 541.64 : 547.313.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ 4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 С ПРОПИЛЕНОМ

*В. Ш. Штейнбак, Ю. В. Куссин, В. В. Америк,
С. М. Межиковский, Ф. И. Якобсон, Д. В. Иванюков*

Исследовано строение сополимеров, полученных при совместной и последовательной полимеризации пропилена и 4-метилпентена-1 на комплексном катализаторе $\delta\text{-TiCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$. С помощью методов ИК-спектроскопии, рентгеноסקопии и ДТА определены составы сополимеров, температуры их плавления, степень кристалличности, а также выполнена количественная оценка распределения мономерных звеньев в статистических сополимерах. Отмечена тенденция обоих сомономеров к образованию элементов блочной структуры.

В последнее время широко развиваются исследования по сополимеризации пропилена с различными высшими олефинами — бутиленом [1], стиролом [2, 3], винилциклогексаном [4, 5] и изучению структуры образующихся продуктов.

В настоящей работе приведены данные по строению статистических и блок-сополимеров пропилена и 4-метилпентена-1 (МП), синтезированных в присутствии высокостереоспецифической каталитической системы $\delta\text{-TiCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$.

Исследования проводили методами ИК-спектроскопии, рентгеноסקопии и ДТА.

Экспериментальная часть

Реакции совместной и последовательной полимеризации проводили в стеклянном и металлическом реакторах, позволяющих осуществлять периодический отбор проб из газовой или жидкой фазы. Анализ состава реакционной смеси проводили на хроматографе «Perkin Elmer» с использованием в качестве неподвижной фазы полиэтиленгликоля-1500, нанесенного на хромосорб Р (фирмы «Дусонс-Манвил»), длина колонки 2 м, 50°, газ-носитель — азот, 60 мл/мин. По результатам поглощения мономеров определяли составы сополимеров. ИК-спектры сополимеров в виде пресованных пленок записаны на спектрофотометре UR-10. При определении составов в качестве меры содержания МП в сополимере использовали оптическую плотность полосы 918 см^{-1} , а пропилена — полосы 973 см^{-1} , а также полосу 1170 см^{-1} , при которой поглощают оба компонента. Использование полосы 973 см^{-1} , интенсивность которой чувствительна к структуре цепи, оправдывается тем обстоятельством, что в соответствии с данными о распределении звеньев в этих сополимерах, приведенными ниже, они имеют блочное строение. Выражения для оптических плотностей полос имеют следующий вид:

$$D_{918} = K_{918}(1 - c_{\text{PP}})l; \quad D_{973} = K_{973}c_{\text{PP}}l;$$

$$D_{1170} = [K_{1170} \cdot c_{\text{PP}} + K_{1170}^{\text{МП}}(1 - c_{\text{PP}})]l;$$

где c_{PP} — содержание пропиленовых звеньев в сополимере, мол.%. Соответственно

$$D_{918}/D_{973} = (K_{918}/K_{973})(1/c_{\text{PP}} - 1)$$

$$D_{1170}/D_{918} = K_{1170}^{\text{МП}}/K_{918} + (K_{1170}^{\text{PP}}/K_{918}) \left(\frac{c_{\text{PP}}}{1 - c_{\text{PP}}} \right)$$

Необходимые для построения калибровочных графиков значения коэффициентов различных полос были измерены в спектрах гомополимеров. Соотношения коэффициентов равны: $K_{918}/K_{973}=0,658$, $K_{1170}/K_{918}=2,53$, $K_{1170}^{pp}/K_{918}=1,43$. Правильность этой калибровки была подтверждена при записи спектров смесей гомополимеров.

Дифрактограммы сополимеров записаны на дифрактометре УРС-50-ИМ со счетчиком Гейгера на излучении $\text{CuK}\alpha$. Кривые ДТА для синтезированных образцов получены на дериватографе.

Обсуждение результатов

Изучение кинетики реакции сополимеризации пропилена с МП показало, что пропилен обладает большей реакционной способностью, чем МП. Константы сополимеризации, определенные по методу Файнемана — Росса, составили для пропилена $r_1=6,44\pm 0,5$ и для МП $r_2=0,31\pm 0,05$. Обработка экспериментальных данных по методу [6] показала, что в уравнении $m_1/m_2=K(M_1/M_2)^n$ величины K и n составляют соответственно 5,25 и 1,12. Тот факт, что $K>0$ и $1<n<2$, свидетельствует о том, что при статистической сополимеризации пропилена и МП образуются истинные сополимеры; это подтверждают также результаты исследования строения сополимера.

На рис. 1 представлены ИК-спектры изотактических полипропилена и ПМП, синтезированных в присутствии каталитической системы $\delta\text{-TiCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (в кристаллическом и аморфном состоянии), а также продуктов совместной полимеризации пропилена и МП. Сопоставление спектров сополимеров и гомополимеров, а также сравнение спектров сополимеров пропилена и МП со спектрами сополимеров пропилена и этилена, имеющими статистическое строение [7, 8], позволяет сделать заключение, что сополимеры пропилена и МП имеют в значительной степени блочный характер.

Известно, что в спектрах полипропилена и ПМП присутствует ряд полос, характерных для колебаний весьма крупных стереорегулярных блоков, и потому резко уменьшающихся по интенсивности в спектрах хаотически построенных сополимеров, содержащих эти мономеры. В случае полипропилена к ним относятся полосы 998 и 841 см^{-1} , характерные для колебаний изотактических спиральных блоков размером не менее 10—12 звеньев, и поэтому отсутствующие в спектрах расплавов полимеров (рис. 1) и в спектрах хаотически построенных сополимеров пропилена [9, 10]. К ним относится также полоса 973 см^{-1} , связанная с колебаниями блоков размером более 4 звеньев, которая уменьшается по интенсивности и становится асимметричной в спектрах сополимеров этилена и пропилена [8, 11]. Одиночным пропиленовым звеньям в сополимерах соответствует полоса 935 см^{-1} [11—13]. В случае ПМП к полосам, чувствительным к структуре цепи, относятся прежде всего полосы 852 и 996 см^{-1} , также резко уменьшающиеся по интенсивности при аморфизации полимера (рис. 1). Последняя полоса относится к колебаниям звеньев МП в регулярных блоках размером более 4—5 звеньев [14].

Из рис. 1 видно, что в спектрах продуктов совместной полимеризации пропилена и МП даже при составах 1 : 1 присутствуют все перечисленные полосы регулярных блоков, и практически отсутствует поглощение, характерное для одиночных пропиленовых группировок, что и свидетельствует о значительной блочности сополимеров. Естественно, что такие же признаки сильной блочности присутствуют и в спектрах продуктов последовательной полимеризации пропилена и МП.

При количественном рассмотрении вопроса о структуре сополимеров пропилена и МП в качестве суммарной величины, характеризующей регулярные блоки в сополимере, можно использовать оптическую плотность полосы в области $998\text{—}996\text{ см}^{-1}$, представляющую собой наложение двух полос регулярности при 998 (пропиленовые блоки) и 996 см^{-1} (блоки МП). В качестве меры содержания компонентов сополимера можно использовать

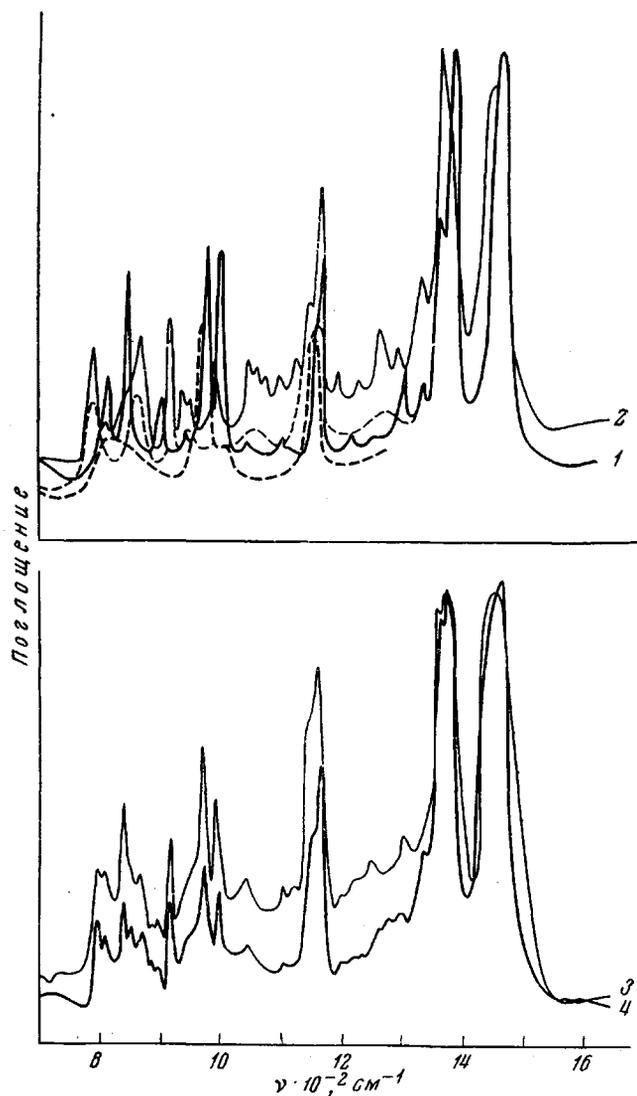


Рис. 1. ИК-спектры полипропилена (1), ПМП (2), статистического сополимера пропилена и МП с $c_{\text{МП}}=47\%$ (3) и блок-сополимера пропилена и МП с $c_{\text{МП}}=50\%$ (4). Пунктиром даны ИК-спектры расплавов соответствующих полимеров

оптические плотности полос 918 (звенья МП [14]) и, с некоторым приближением, 973 см^{-1} (звенья пропилена). Рассчитанные из спектров сополимеров величины D_{998}/D_{918} и D_{998}/D_{973} целесообразно сопоставить с расчетными данными двух типов: величинами D_{996}/D_{918} и D_{998}/D_{973} в спектрах смесей гомополимеров пропилена и МП и этими же величинами для статистически построенных сополимеров при различных величинах произведения констант сополимеризации $r_1 r_2$.

В случае смесей гомополимеров выражения для оптических плотностей $D^{\text{см}}$ рассматриваемых полос поглощения имеют следующий вид:

$$D_{998}^{\text{см}} = [K_{998}^{\text{ПП}} \cdot c_{\text{ПП}} + K_{996}^{\text{МП}} (1 - c_{\text{ПП}})] l, \quad D_{918}^{\text{см}} = K_{918}^{\text{МП}} (1 - c_{\text{ПП}}) l, \quad D_{973}^{\text{см}} = K_{973}^{\text{ПП}} c_{\text{ПП}} l$$

Отсюда

$$\begin{aligned} (D_{998}^{\text{CM}} / D_{918}^{\text{CM}}) &= K_{998}^{\text{МП}} / K_{918}^{\text{МП}} + (K_{998}^{\text{ПР}} / K_{918}^{\text{МП}}) c_{\text{ПР}} / (1 - c_{\text{ПР}}) \text{ и } (D_{998}^{\text{CM}} / D_{973}^{\text{CM}}) = \\ &= K_{998}^{\text{ПР}} / K_{973}^{\text{ПР}} + (K_{998}^{\text{МП}} / K_{973}^{\text{ПР}}) (1 - c_{\text{ПР}}) / c_{\text{ПР}} \end{aligned}$$

В приведенных формулах не учитывается то обстоятельство, что положения максимумов полос регулярности пропилена и МП различаются на $\sim 2 \text{ см}^{-1}$.

Необходимые для расчета величины коэффициентов поглощения были определены из спектров пленок гомополимеров. После подстановки их численных значений в приведенные выше выражения получим:

$$\left. \begin{aligned} (D_{998}^{\text{CM}} / D_{918}^{\text{CM}}) &= 0,68 + 1,41 c_{\text{ПР}} / (1 - c_{\text{ПР}}) \\ (D_{998}^{\text{CM}} / D_{973}^{\text{CM}}) &= 0,93 + 0,45 (1 - c_{\text{ПР}}) / c_{\text{ПР}} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

При расчетах величин D_{998}/D_{918} и D_{998}/D_{973} в спектрах сополимеров необходимо использовать статистические закономерности строения регу-

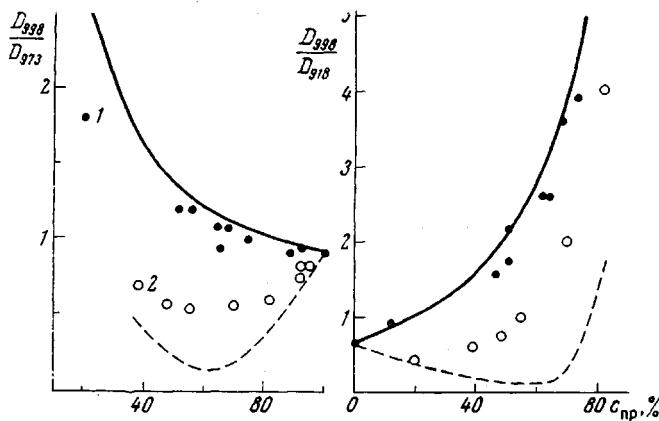


Рис. 2. Зависимость величин D_{998}/D_{973} и D_{998}/D_{918} в ИК-спектрах сополимеров пропилена и МП от состава сополимеров:

1 — блок-сополимеры, 2 — статистические сополимеры. Сплошные линии соответствуют этим зависимостям в смесях гомополимеров; пунктирные — в статистических сополимерах при $r_1, r_2 = 1$

лярных блоков в бинарных сополимерах [15]. В этом случае для оптических плотностей полос нужно использовать следующие выражения:

$$\left. \begin{aligned} D_{998} &= [K_{998}^{\text{ПР}} c_{\text{ПР}} \chi_{(\text{изо})m'+1} + K_{998}^{\text{МП}} (1 - c_{\text{ПР}}) \chi_{(\text{изо})m''+1}] l \\ D_{918} &= K_{918}^{\text{МП}} (1 - c_{\text{ПР}}) l \\ D_{973} &= K_{973}^{\text{ПР}} c_{\text{ПР}} \chi_{(\text{изо})m''+1} l, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где $\chi_{(\text{изо})m+1}$ есть доли мономерных звеньев, находящихся в совокупности изотактических блоков размером от $m+1$ звеньев до ∞ , нормированные к общему содержанию звеньев этого мономера в сополимере. Как указывалось выше, величины m в нашем случае равны: $m' = 10-12$ [9, 10]; $m'' = 4-5$ [14]; $m''' = 4$ [8].

Как показано в [15], величина $\chi_{(\text{изо})m+1}$ есть функция трех параметров: состава сополимера, величины произведения констант сополимеризации $r_1 r_2$ и стереоспецифичности каталитической системы (отношения констант $K_{\text{Изо}}/K_{\text{Синдио}}$ при гомополимеризации данного мономера). В случае каталитической системы $\delta\text{-TiCl}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ величины $K_{\text{Изо}}/K_{\text{Синдио}}$ для обоих

сомономеров примерно одинаковы и равны ~ 25 (из данных по ИК-спектрам гомополимеров). Расчет отношения $K_{изз}/K_{свидно}$ проводили в соответствии с [14–16].

Из сопоставления приведенных на рис. 2 экспериментальных и расчетных данных видно, что продукты последовательной полимеризации пропилена и МП с точки зрения распределения мономерных звеньев в регулярных блоках практически не отличаются от смесей гомополимеров и близки по характеру к аналогично получаемым блок-сополимерам пропилена и этилена. Стереорегулярность блоков пропилена и МП, суммарным отражением которой является полоса 998 см^{-1} , в случае продуктов совместной полимеризации существенно ниже, чем у смесей гомополимеров, что свидетельствует о протекании истинной сополимеризации в системе пропилена и МП. В то же время, судя по данным рис. 2 и 3, блочность сополимера существенно выше, чем при обычной статистической сополимеризации, т. е. для случая $r_1 \cdot r_2 = 1$.

Подтверждением этому служат также данные по зависимости интенсивности полосы 841 см^{-1} , характеризующей длинные изотактические пропиленовые блоки, от состава сополимера.

На рис. 3 приведены данные по величинам D_{841}/D_{973} в спектрах сополимеров пропилена и МП и аналогичные данные для сополимеров пропилена и этилена, полученных на высокостереоспецифическом катализаторе (в этом случае $r_1 \cdot r_2 \sim 1-1,5$ [8]). Из этого рисунка также видно, что при равных составах сополимеров доля пропилена в длинных регулярных блоках значительно выше в первом случае.

О блочном характере сополимеров пропилена и МП свидетельствуют также данные рентгеновских спектров и ДТА.

В случае продукта последовательной сополимеризации (рис. 4, кривая 5) в спектре присутствуют интенсивные пики, характеризующие кристаллические решетки обоих гомополимеров. Судя по спектрам продуктов совместной сополимеризации (рис. 4, спектры 3 и 4), кристалличность этих продуктов значительно ниже, однако даже в спектрах сополимеров с составом, близким к 1:1, присутствуют пики, характеризующие решетки обоих типов.

На кривой ДТА полипропилена (рис. 5) присутствует интенсивный эндотермический пик при 175° , соответствующий плавлению кристаллитов, образующихся в ходе полимеризации, а на кривой поли-ПМП — экзотермический пик в области 230° , соответствующий кристаллизации полимера при температурах, близких к температуре плавления (в случае предварительно отожженного образца ПМП этот пик уменьшается по интенсивности и появляется эндотермический пик плавления при 238°). На кривых ДТА блок-сополимеров присутствуют пики плавления кристаллических полипропиленовых блоков (при $c_{пр} = 67\%$ — 167° при $c_{пр} = 13\%$ — 158°), интенсивность которых уменьшается по мере уменьшения содержания пропилена в блок-сополимере, и экзотермические пики кристаллизации блоков МП (220°).

На кривых ДТА продуктов совместной полимеризации пропилена и МП (рис. 5) также присутствуют пики плавления пропиленовых блоков (при $c_{пр} > 85-70\%$ — в области 160° , при $c_{пр} = 47\%$ при 157°). В случае статистического сополимера с $c_{пр} 21\%$ на кривой ДТА помимо пика плавления пропиленовых блоков ($\sim 155^\circ$) присутствует и пик кристаллизации

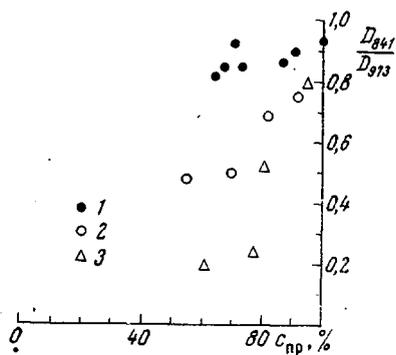


Рис. 3. Зависимость величины D_{841}/D_{973} от состава для блок-сополимеров пропилена и МП (1), статистических сополимеров пропилена и МП (2) и статистических сополимеров этилена и пропилена (3)

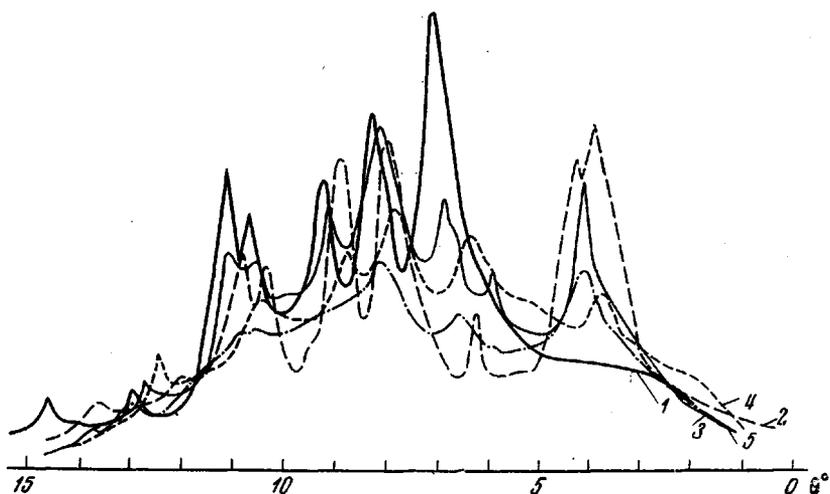


Рис. 4. Дифрактограммы кристаллического полипропилена (1), ПМП (2), статистических сополимеров пропилена и МП с $c_{\text{МП}}=47\%$ (3) и 70% (4) и блок-сополимера пропилена и МП с $c_{\text{МП}}=64\%$ (5)

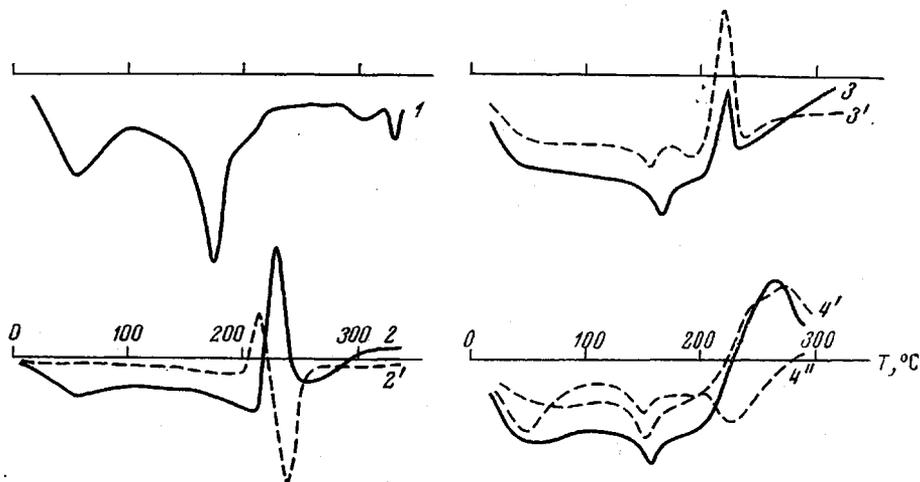


Рис. 5. Кривые ДТА кристаллического полипропилена (1), ПМП до отжига (2) и после отжига (2'), блок-сополимеров пропилена и МП с $c_{\text{МП}}=67\%$ (2-4) и 13% (2'-4') и статистических сополимеров пропилена и МП с $c_{\text{МП}}=83\%$ (2-4), 71% (2'-4') и 47% (4'')

блоков МП ($\sim 220^\circ$). Наблюдаемая зависимость температуры плавления пропиленовых блоков от состава сополимеров существенно слабее, чем аналогичная зависимость, рассчитанная по формуле Флори [17] в случае хаотически построенных сополимеров пропилена [4], что указывает на тенденцию к образованию блочных структур при сополимеризации пропилена и МП на гетерогенном комплексном катализаторе.

При рассмотрении вопроса о блочности продуктов совместной сополимеризации пропилена и МП следует различать три возможные причины, приводящие к образованию блочных структур.

1. Резкое изменение состава мономерной смеси в ходе сополимеризации, в результате чего сополимеры, образующиеся в начале и в конце опыта, существенно различаются по составам.

Наличие распределения центров на поверхности комплексного катализатора по относительной активности, в результате чего даже при поддер-

жании постоянным отношения концентраций мономеров в ходе опыта образующийся сополимер полидисперсен по составу.

3. Специфичность сополимеризации данной пары мономеров на активном центре (например, связанная со стерическими причинами), приводящая к тому, что на каждом центре произведение констант сополимеризации $r_1 r_2$ существенно больше единицы.

Изменение состава мономерной смеси как причина образования блочных продуктов в данном случае исключается в связи с тем, что все опыты проводили при низкой конверсии мономеров (суммарная конверсия не превышала 10–15%).

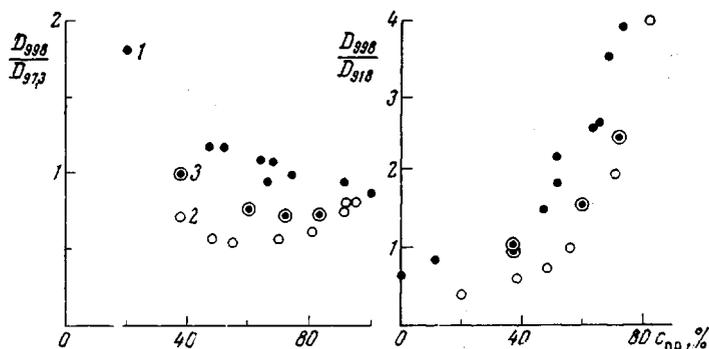


Рис. 6. Зависимость величин D_{998}/D_{973} и D_{998}/D_{918} от состава для блок-сополимеров пропилена и МП (1), статистических сополимеров пропилена и МП (2) и фракции статистических сополимеров пропилена и МП, нерастворимых в кипящем гептане (3)

Полидисперсность сополимеров по составу как следствие распределения активных центров гетерогенных комплексных катализаторов по активности характерна для сополимеризации олефинов [5, 18]. Наблюдается она и в нашем случае: при фракционировании сополимеров с помощью различных растворителей отдельные фракции различаются по составу от суммарного сополимера на 10–15% в обе стороны, так что различия в составах между фракциями могут достигать 30%. Так, например, при фракционировании сополимера с $c_{пр} \sim 55$ мол. % были выделены фракции состава 42 и 72 мол. %. Однако это явление, хотя и должно приводить к некоторому увеличению эффективной блочности суммарных продуктов сополимеризации, не может полностью ее объяснить. На рис. 6 приведены величины D_{998}/D_{973} и D_{998}/D_{918} и ИК-спектрах фракций сополимеров, нерастворимых в горячем гептане. Содержание таких фракций в суммарном продукте не превышает 10–15%. На этом же рисунке для сравнения представлены аналогичные величины для суммарных продуктов сополимеризации, приведенные на рис. 2. Видно, что для отдельных фракций суммарная блочность, оцененная по относительной интенсивности полосы 998 см^{-1} , не ниже, чем для брутто-продуктов, полученных при совместной полимеризации, т. е. тенденция к образованию блочных сополимеров характерна и для однородных групп активных центров (в данном случае — наиболее стереоспецифических активных центров).

На основании этих данных можно заключить, что тенденция к образованию стереорегулярных блоков обоих сомономеров (формально выражающаяся в высоких значениях величины $r_1 \cdot r_2$) характерна для активных центров исследованной каталитической системы и, по-видимому, связана с особенностями стерического взаимодействия сомономеров с растущим концом полимерной цепи. Важность такого взаимодействия показана в [19].

Сопоставление данных по процессам сополимеризации высших олефинов показывает, что, по-видимому, тенденция к образованию стереоблочных структур характерна для тех случаев, когда в сополимеризации участвуют олефины с резко различающимися по объему заместителями [5, 3], в то время как при совместной сополимеризации олефинов с близкими по объему заместителями эффективная величина произведения констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2$ близка к единице [14, 20].

Московский нефтеперерабатывающий завод

Поступила в редакцию
30 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Tosi, M. Zachi, A. Pinto, Makromolek. Chem., 120, 225, 1968.
2. K. Janagasaawa, N. Ashikari, T. Kanemitsu, Chem. High Polymers, Japan, 21, 319, 1964.
3. А. Данкович, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., B12, 802, 1970.
4. Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, Д. В. Иванюков, В. Ф. Петрова, Ю. В. Киссин, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A13, 2699, 1971.
5. Ю. В. Киссин, Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A14, 3, 1972.
6. H. Higashimura, A. Matsuda, J. Polymer Sci., B6, 841, 1968.
7. G. Zerbi, M. Gussoni, F. Ciampelli, Spectrochim. acta, A23, 301, 1967; G. Vucsi, T. Simonazzi, J. Polymer Sci., C7, 203, 1964.
8. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A9, 1374, 1967.
9. M. Kobayashi, K. Akita, H. Todakoro, Makromolek. Chem., 118, 324, 1968.
10. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A10, 1092, 1968.
11. C. Tosi, A. Valvasori, F. Ciampelli, Europ. Polymer J., 4, 107, 1968.
12. C. Tosi, P. Corradini, A. Valvasori, J. Polymer Sci., C22, 1085, 1969.
13. Г. П. Белов, В. Н. Белова, А. М. Распопов, Ю. В. Киссин, Х.-М. А. Брикенштейн, Н. М. Чирков, Polymer J., 3, 181, 1972.
14. Ю. В. Киссин, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель, Europ. Polymer J., 8, 487, 1972.
15. Ю. В. Киссин, Е. И. Визен, Высокомолек. соед., A16, 1385, 1974.
16. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Europ. Polymer J., 8, 529, 1972.
17. P. I. Flory, Trans. Faraday Soc., 51, 848, 1955.
18. Е. И. Визен, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., A11, 1774, 1969.
19. Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Europ. Polymer J., 6, 525, 1970.
20. Ю. В. Киссин, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель, Хо-Уиллем, Высокомолек. соед., A14, 2229, 1972.