

УДК 541.64:547.313

СТРОЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ 4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 И ГЕКСЕНА-1

*Н. Г. Бакаутов, Ю. В. Киссин, И. И. Вавилова,
З. В. Архипова, Б. В. Ерофеев*

Исследованы ИК-спектры продуктов сополимеризации 4-метилпентена-1 и *n*-гексена-1 на высокостереоспецифической каталитической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{TiCl}_3$ и разработан метод определения состава сополимера. Рассчитаны константы сополимеризации, проведено сопоставление экспериментальных данных по распределению звеньев 4-метилпентена-1 в сополимерах различного состава (доля звеньев в изотактических блоках размером более 4–5 звеньев, измеряемая по относительной интенсивности полосы 996 см^{-1}) и статистических расчетов по распределению мономерных звеньев. Экспериментальные данные свидетельствуют о тенденции к образованию блочных структур в сополимерах 4-метилпентена-1 и гексена-1 ($r_1 r_2 \sim 3$), что согласуется со значением $r_1 r_2$, полученным из зависимости состава сополимеров от состава мономерной смеси (2,4).

Известно, что поли-4-метилпентен-1, синтезированный в присутствии высокостереоспецифических комплексных катализаторов, обладает целым рядом ценных технических свойств: высокой температурой плавления (240°), высокой прозрачностью (до 90%), хорошими диэлектрическими характеристиками. В то же время у поли-4-метилпентена-1 — низкая эластичность и высокая температура хрупкости. Одним из способов модификации свойств поли-4-метилпентена-1 является сополимеризация 4-метилпентена-1 (M_2) с гексеном-1 (M_1). Нами было проведено исследование структуры продуктов сополимеризации 4-метилпентена-1 и гексена-1.

Сополимеризацию проводили в присутствии высокостереоспецифической каталитической системы, содержащей TiCl_3 (получен при восстановлении TiCl_4 алюминием) и AlEt_2Cl при $40-50^\circ$ в блоке при различных исходных составах мономерной смеси. Полимеризацию прекращали при конверсии $\leq 10\%$, что обеспечивало относительно постоянный состав мономерной смеси в ходе опыта. Продукты сополимеризации отмывали от катализатора этанолом и сушили в вакууме при 60° . ИК-спектры сополимеров снимали на спектрофотометре UR-10. Образцы для съемки — пленки толщиной 20–50 $\mu\text{мм}$, полученные горячим прессованием при $220-240^\circ$ и отожженные при $180-200^\circ$ в течение 2–3 час. Состав сополимеров рассчитывали по данным ИК-спектров. На рис. 1 приведена зависимость состава сополимеров от состава мономерной смеси. По этим данным были рассчитаны константы сополимеризации. В основу расчета было принято, что сополимеризация 4-метилпентена-1 и гексена-1 подчиняется простому уравнению бинарной сополимеризации. Применимость этого уравнения в случае сополимеризации α -олефинов на комплексных катализаторах рассмотрена в обзоре [1]. Константы сополимеризации, рассчитанные по уравнению Файнемана — Росса по методу Джоши [2], составляют: $r_1 = 6$, $r_2 = 0,4$.

На рис. 2 приведены спектры двух гомополимеров: поли-4-метилпентена-1 (ПМП) (кристаллический полимер и расплав) и полигексена-1 (аморфный полимер), а также спектры сополимеров 4-метилпентена-1 и гексена-1.

Спектр ПМП практически совпадает с описанным в литературе [3]. В спектре присутствует ряд полос, интенсивность которых сравнительно мало зависит от агрегатного состояния и стереорегулярности полимера.

К ним в первую очередь относятся полосы деформационных колебаний CH_2 - и CH_3 -групп в области $1470-1360 \text{ см}^{-1}$, а также две полосы средней интенсивности при 918 и 1168 см^{-1} . Эти полосы удобно использовать в качестве меры содержания звеньев 4-метилпентена-1 в сополимерах [1].

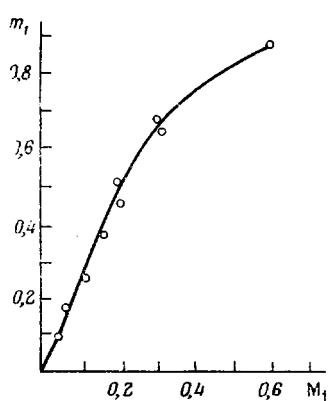


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси

В работах [3] и [5] при исследовании спектров сополимеров 4-метилпентена-1 со стиролом и с винилциклогексаном было показано, что полоса 996 см^{-1} относится к колебаниям спиральных изотактических блоков размером не менее 5–6 звеньев 4-метилпентена-1.

В ИК-спектре аморфного полигексена-1 присутствует интенсивная широкая полоса $1470-1450 \text{ см}^{-1}$, представляющая собой наложение полос ножничных колебаний CH_2 -групп и асимметричных деформационных колебаний CH_3 -групп, полоса 1380 см^{-1} , относящаяся к симметричным деформационным колебаниям CH_3 -групп, полоса 725 см^{-1} , характерная для бутильных групп, а также ряд сравнительно малоинтенсивных полос в области $1350-750 \text{ см}^{-1}$, детальное отнесение которых в настоящее время неизвестно. В литературе отсутствуют данные о чувствительности полос в спектре полигексена-1 к его стереорегулярности.

Метод определения состава сополимеров. В качестве меры содержания 4-метилпентена-1 в сополимере использовались оптические плотности полос 918 и 1168 см^{-1} . В качестве меры содержания гексена-1 в сополимере – оптическая плотность полосы 725 см^{-1} , отсутствующая в спектре 4-метилпентена-1. Для анализа существенно, что полигексен-1 также слабо поглощает при частоте 918 см^{-1} (рис. 2). Выражения для оптических плотностей перечисленных аналитических полос имеют следующий вид:

$$D_{725}=K_{725}(1-m_2) \cdot l \quad (1)$$

$$D_{1168}=K_{1168}m_2l \quad (2)$$

$$D_{918}=[K_{918}^{(2)}m_2+K_{918}^{(1)}(1-m_2)]l, \quad (3)$$

где K – коэффициенты поглощения для соответствующих полос; m_2 – мольная доля 4-метилпентена-1 в сополимере; l – толщина пленки сополимера.

Объединяя выражения для оптических плотностей, получим

$$D_{918}/D_{725}=K_{918}^{(2)}/K_{725}m_2/(1-m_2)+K_{918}^{(1)}/K_{725} \quad (4)$$

$$D_{725}/D_{1168}=K_{725}/K_{1168}(1/m_2-K_{725}/K_{1168}) \quad (5)$$

Необходимые для построения калибровочных кривых значения коэффициентов поглощения полос: $K_{918}^{(2)}=3,70$, $K_{1168}=9,37 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ (из спектров кристаллического ПМП), $K_{725}=8,75 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ (из спектров растворов полигексена-1 в циклогексане), $K_{918}^{(1)}/K_{725}=0,18$ (из спектров пленок полигексена-1). Составы сополимеров рассчитаны по ИК-спектрам калибровочных кривых, построенных по выражениям (4) и (5). Расхождение между данными, полученными двумя методами, не превышает $\pm 5\%$.

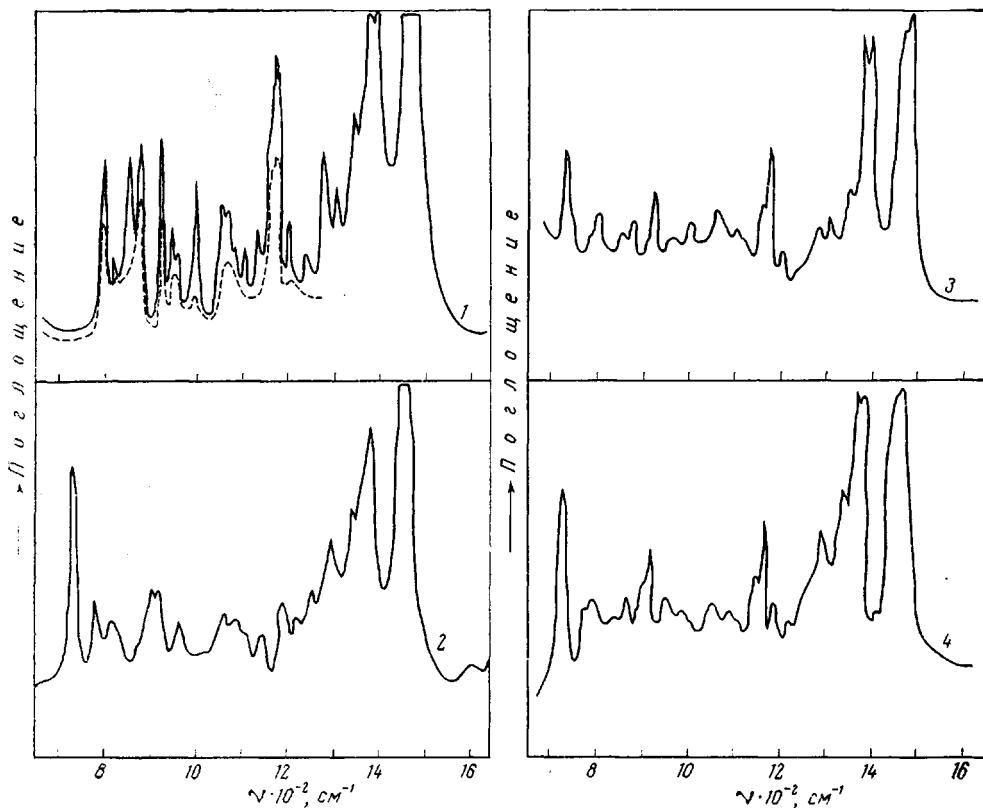


Рис. 2. ИК-спектры:
 1 — ПМП (пунктир — расплав); 2 — полигексен-1; 3 — статистический сополимер, $m_2=0,55$;
 4 — статистический сополимер, $m_2=0,33$

Точность измерения состава сополимеров в области низкого содержания гексена-1 в сополимере составляет $\pm 2\text{--}3\%$ и только при повышении содержания гексена-1 до 70–80% несколько ухудшается ввиду того, что коэффициенты поглощения аналитических полос, характеризующих звенья 4-метилпентена-1, в некоторой степени зависят от агрегатного состояния ПМП.

Сравнение данных по составу сополимеров, рассчитанных по выражениям (4) и (5), и полученных из данных по балансу мономерной смеси после опытов, приведено в таблице. Из приведенных данных видно, что разработанный метод определения состава сополимеров достаточно точен.

Состав сополимеров α -гексена-1 (M_1) и 4-метилпентена-1

M_1	m_1			M_1	m_1		
	из выражения (4)	из выражения (5)	из баланса мономерной смеси		из выражения (4)	из выражения (5)	из баланса мономерной смеси
3,0	7,5	9	8,9	20,0	45	43	43,0
3,3	8	8	11,5	30,0	67	67	58,0
5,1	17	18	16,6	40,0	75	72	65,5
5,0	18	19	17,5	40,0	78	72	—
11,0	20	22	25,0	60,0	—	—	85,4

Распределение мономерных звеньев в сополимерах. Как указано выше, в спектре ПМП присутствует ряд полос, которые позволяют количественно оценить распределение мономерных звеньев в сополимерах 4-метилпентена-1. На рис. 3 представлена зависимость соотношения оптических плотностей полос 996 и 918 cm^{-1} в спектрах сополимеров от их состава. Для

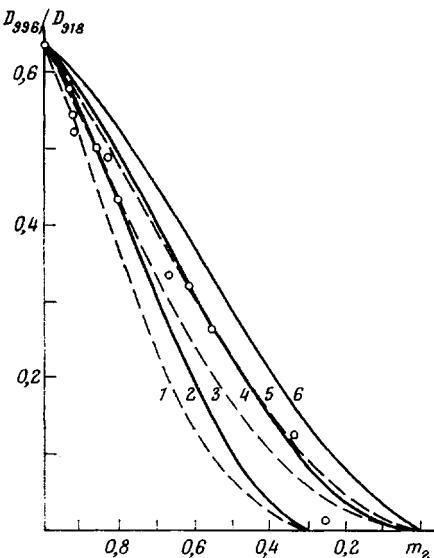


Рис. 3. Распределение звеньев 4-метилпентена-1 в сополимерах с гексеном-1. Кривые соответствуют расчетным данным зависимости $(D_{996}/D_{918})_{\text{изо-}\chi_{n+1}}$ от содержания 4-метилпентена-1 в сополимере: $r_1r_2=1$ (1, 2), 3 (3, 4), 5 (5, 6); $n=5$ (1, 3, 5), 4 (2, 4, 6)

Из этой работы следует, что величины типа χ_{n+1} , представляющие собой долю мономерных звеньев в совокупности изотактических блоков размером более некоторой предельной величины n , определяются тремя параметрами: составом сополимера, средней стереоспецифичностью каталитической системы $r^{\text{пол}}$ и величиной произведения констант сополимеризации r_1r_2 . При сопоставлении рассчитанных по уравнению (4) значений χ_{n+1} и спектральных данных, подобных приведенным на рис. 3, делается допущение, что все достаточно крупные изотактические блоки имеют спиральную конформацию. Справедливость этого допущения основана на том, что спиральная конформация является термодинамически стабильной конформацией для изотактических цепей, что подтверждается целым рядом экспериментальных данных [1, 3, 5, 7]. Таким образом, для статистического расчета χ_{n+1} необходимо знание средней стереоспецифичности системы и произведения r_1r_2 . Параметр стереоспецифичности системы $r^{\text{пол}}$ определяли из отношения D_{996}/D_{918} в спектре брутто-полимера, отнесенной к соответствующей величине в спектре изотактической фракции полимера, которая принималась за полностью изотактический полимер по методу, описанному в [8].

Как известно из данных по полимеризации пропилена [9], каталитическая система $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$ является весьма стереоспецифичной. Эти данные подтверждаются и при исследовании синтезированных на ней полимеров 4-метилпентена-1. Рассчитанное по способу [6, 9] значение $r^{\text{пол}} = K_{\text{изо}}/K_{\text{синдио}}$ (отношение констант изо- и синдиотактического присоединения, характерное для каталитической системы) составляет ~ 25 . Используя эту величину, были рассчитаны значения χ_{n+1} для $n=4$ и 5, как функции состава сополимера, для различных значений r_1r_2 . На рис. 3 приведены расчетные зависимости $(K_{996}/K_{918})_{\text{изо-}\chi_5}$ и $(K_{996}/K_{918})_{\text{изо-}\chi_6}$ от m_2 для трех значений $r_1 \cdot r_2 = 5; 3$ и 1.

Из сопоставления расчетных и экспериментальных данных видно, что значение r_1r_2 для пары мономеров 4-метилпентен-1 – гексен-1 находится

сополимеров с высоким содержанием 4-метилпентена-1 в первом приближении можно принять, что оптическая плотность полосы 918 см^{-1} пропорциональна содержанию 4-метилпентена-1 (выражение (3)). Оптическая плотность полосы 996 см^{-1} пропорциональна доле мономерных звеньев в сравнительно крупных изотактических спиральных блоках χ_{n+1}

$$D_{996} = K_{996}^{\text{изо}} m_2 \chi_{n+1} l,$$

откуда $(D_{996}/D_{918})_{\text{соп}} \cong (K_{996}^{\text{изо}}/K_{918}^{(2)}) \chi_{n+1}$.

Как видно из рис. 3, по мере уменьшения содержания 4-метилпентена-1 в сополимере доля мономерных звеньев, входящих в состав крупных спиральных сегментов, резко уменьшается, что характерно для статистически построенных сополимеров.

Значение χ_{n+1} может быть рассчитано независимо на основе статистических моделей, описывающих строение цепей сополимеров. Статистические выражения, необходимые для этого, приведены в работе [6].

Из этой работы следует, что величины типа χ_{n+1} , представляющие собой долю мономерных звеньев в совокупности изотактических блоков размером более некоторой предельной величины n , определяются тремя параметрами: составом сополимера, средней стереоспецифичностью каталитической системы $r^{\text{пол}}$ и величиной произведения констант сополимеризации r_1r_2 . При сопоставлении рассчитанных по уравнению (4) значений χ_{n+1} и спектральных данных, подобных приведенным на рис. 3, делается допущение, что все достаточно крупные изотактические блоки имеют спиральную конформацию. Справедливость этого допущения основана на том, что спиральная конформация является термодинамически стабильной конформацией для изотактических цепей, что подтверждается целым рядом экспериментальных данных [1, 3, 5, 7]. Таким образом, для статистического расчета χ_{n+1} необходимо знание средней стереоспецифичности системы и произведения r_1r_2 . Параметр стереоспецифичности системы $r^{\text{пол}}$ определяли из отношения D_{996}/D_{918} в спектре брутто-полимера, отнесенной к соответствующей величине в спектре изотактической фракции полимера, которая принималась за полностью изотактический полимер по методу, описанному в [8].

Как известно из данных по полимеризации пропилена [9], каталитическая система $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$ является весьма стереоспецифичной. Эти данные подтверждаются и при исследовании синтезированных на ней полимеров 4-метилпентена-1. Рассчитанное по способу [6, 9] значение $r^{\text{пол}} = K_{\text{изо}}/K_{\text{синдио}}$ (отношение констант изо- и синдиотактического присоединения, характерное для каталитической системы) составляет ~ 25 . Используя эту величину, были рассчитаны значения χ_{n+1} для $n=4$ и 5, как функции состава сополимера, для различных значений r_1r_2 . На рис. 3 приведены расчетные зависимости $(K_{996}/K_{918})_{\text{изо-}\chi_5}$ и $(K_{996}/K_{918})_{\text{изо-}\chi_6}$ от m_2 для трех значений $r_1 \cdot r_2 = 5; 3$ и 1.

Из сопоставления расчетных и экспериментальных данных видно, что значение r_1r_2 для пары мономеров 4-метилпентен-1 – гексен-1 находится

в области $r_1r_2 \approx 3$, т. е. сополимеры имеют тенденцию к образованию блочных структур.

Между значениями произведения констант сополимеризации r_1r_2 , полученными из данных по распределению звеньев 4-метилпентена-1 и кинетическим способом ($r_1r_2=2,4$), наблюдается удовлетворительное соответствие. Помимо рассмотренного выше уменьшения относительной интенсивности полосы 996 см^{-1} в спектрах сополимеров по мере увеличения содержания гексена-1 в продукте наблюдается также уменьшение интенсивности и второй полосы 848 см^{-1} , характеризующей регулярные блоки 4-метилпентена-1.

Для повышения теплостойкости и прозрачности сополимера из него удаляют низкомолекулярные фракции экстракцией горячим гептаном. Анализ спектров этих низкомолекулярных экстрактов показал, что они также представляют собой сополимеры, причем интенсивность полос регулярности 4-метилпентена-1 в них очень мала. Можно полагать, что эти продукты получены на каталитических центрах с пониженной стереоспецифностью.

Научно-производственное
объединение «Пластполимер»
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu. V. Kissin, *Advances Polymer Sci.*, **15**, 91, 1974.
2. R. M. Joshi, S. C. Joshi, *J. Macromolec. Sci.*, **A5**, 1329, 1971.
3. Yu. V. Kissin, Yu. Ya. Goldfarb, B. A. Krentsel', Ho Uylem, *Europ. Polymer J.*, **8**, 487, 1972.
4. G. Zerbi, F. Campelli, V. Zamboni, *J. Polymer Sci.*, **C7**, 141, 1964.
5. Хо Улем, Ю. В. Киссин, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., **A14**, 2229, 1972.
6. Ю. В. Киссин, Е. И. Визен, Высокомолек. соед., **A16**, 1385, 1974.
7. G. I. Haras, Vu. V. Kissin, V. I. Kleiner, B. A. Krentsel', L. L. Stotskaya, R. Z. Zaharayn, *Europ. Polymer J.*, **9**, 345, 1973.
8. Ю. В. Киссин, В. Й. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **A9**, 1104, 1967.
9. Yu. V. Kissin, V. I. Tsvetkova, N. M. Chirkov, *Europ. Polymer J.*, **8**, 529, 1972.
10. Yu. Atarashi, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, **68**, 2487, 1965.
11. I. H. Anderson, W. C. Geddes, *Europ. Polymer J.*, **3**, 161, 171, 181, 1967.