

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1979

УДК 541.64 : 547(313.3+313.4)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА С БУТАДИЕНОМ

*Лейн Б. И., Астрабаханов М. И., Кропачева Е. Н.,
Хачатуров А. С.*

Изучен фракционный состав и структура полимеров, образующихся при низкотемпературной сополимеризации бутадиена с пропиленом в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ – триизобутилалюминий – ацетофенон. Чередующиеся сополимеры имеют широкое молекулярно-массовое распределение и содержат макромолекулы трех структурных типов: 1) высокомолекулярный стереорегулярный сополимер со строгим чередованием мономерных звеньев; 2) макромолекулы с микроблоками бутадиена в цепи; 3) низкомолекулярный сополимер с микроблоками бутадиена и пропилена. Строение сополимера и выделенных фракций доказано с помощью методов 1H - (на частоте 270 MHz), ^{13}C -ЯМР и ИК-спектроскопии.

При низкотемпературной сополимеризации бутадиена с пропиленом в присутствии модифицированных электронодонорами катализаторов Циглера образуются полимерные цепи с регулярным чередованием мономерных звеньев [1, 2].

В работе [3] отмечается образование одновременно с чередующимся сополимером небольших количеств гомополимеров бутадиена и пропилена. При изучении состава продуктов сополимеризации с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии, как правило, оценивается структура брутто-сополимера [3–5].

В настоящей работе изучали фракционный состав и структуру выделенных фракций пропилен-бутадиеновых сополимеров, образующихся при сополимеризации бутадиена и пропилена под влиянием каталитической системы четыреххлористый титан – триизобутилалюминий – ацетофенон в растворе толуола в условиях, принятых при работе с металлоорганическими соединениями. Для разделения исходных сополимеров по молекулярным массам и составу применили двухступенчатое фракционирование методом дробного осаждения в системе диэтиловый эфир – этанол. Для сополимеров и выделенных фракций определяли характеристические вязкости в толуоле при 25° и строение по 1H - и ^{13}C -ЯМР-спектрам. О микроструктуре бутадиеновой части цепи судили по ИК-спектрам поглощения тонких пленок, снятых на спектрофотометре UR-10*.

На рис. 1 представлены дифференциальные кривые ММР для шести исследованных образцов. Все сополимеры отличаются широким распределением; наблюдаемая бимодальность кривых указывает на неоднородность сополимеров по составу входящих в них макромолекул. Проведенные исследования показали, что фракции, входящие в состав сополимера и отличающиеся по молекулярным массам, независимо от ММР брутто-сополимера можно объединить по признаку сходства строения цепей в три основных структурных типа: I, II, III (табл. 1). Их подробные характеристики представлены в табл. 2. Из приведенных данных следует, что в изученных сополимерах строение фракций связано с их молекулярной

* Расчет спектров проводили К. В. Нельсон, Н. Н. Новикова по методике, принятой для полибутадиена [6].

массой: при ее уменьшении понижается содержание бутадиеновых звеньев в цепи макромолекул. С ростом количества блоков бутадиена происходит увеличение в цепях доли 1,4-цис- и 1,2-звеньев за счет уменьшения количества транс-звеньев.

Отличия в строении макромолекул типа I–III хорошо видны при сравнении их ПМР-спектров (рис. 2). Ранее [2] нами был предложен метод прямого определения альтернатности сополимеров пропилена с бутадиеном.

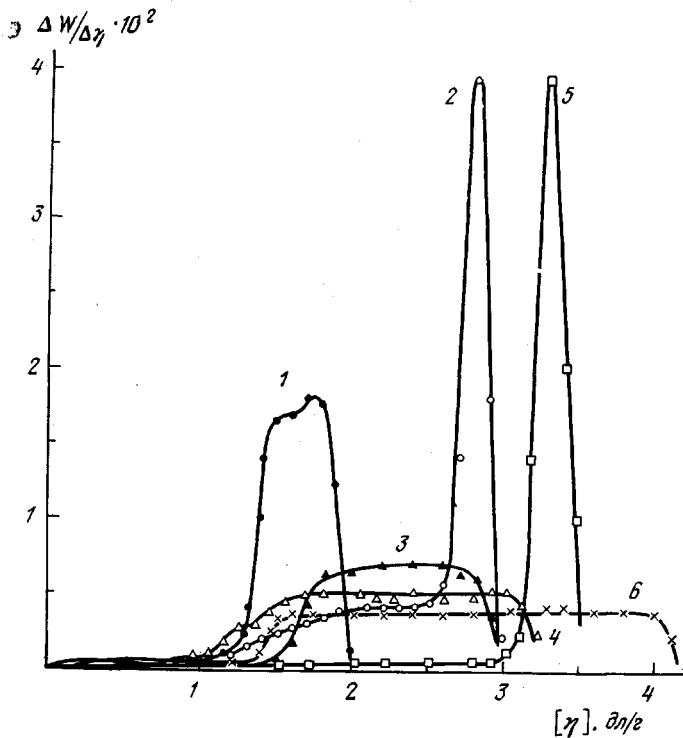


Рис. 1. Дифференциальные кривые ММР чередующихся сополимеров пропилена с бутадиеном. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2

еном по спектрам ПМР, снятым на частоте 270 МГц (ЯМР-спектрометр «Брукер» НХ-270). Для этого используется отношение площади сигнала с $\delta=1,80$ м.д. (одного более экранированного метиленового протона бутадиена в регулярно чередующемся сополимере) к суммарной площади линий с $\delta=1,80$ и $1,95$ м.д. (всех метиленовых протонов бутадиена). В случае идеальной альтернатности это отношение составляет 25%. О наличии блоков бутадиена можно судить по появлению сигнала равнозначных четырех метиленовых протонов с $\delta=2,05$ м.д.

Кроме того, по спектрам ПМР количественно определяли содержание бутадиена и пропилена в макромолекуле (по удельным интенсивностям линий 5,25 и 0,85 м.д. соответственно).

Как следует из количественной оценки спектров ПМР, сополимер типа I (рис. 2, а, табл. 1, 2) на 100% состоит из альтернатных цепей $\sim(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)\sim$. Макромолекулы этого типа не содержат блоков бутадиена и отличаются эквимольным соотношением мономеров; бутадиеновая часть цепи содержит 90–97% транс- и 3–10% цис-звеньев.

Сополимер типа II (рис. 2, б, табл. 2) на 80–95% состоит из строго чередующихся звеньев мономеров. Вместе с тем в спектре ПМР появля-

Таблица 1

Строение пропилен-бутадиенового сополимера и выделенных фракций
([Ti]= $3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; Ti:Al:ацитофенон=1:3:0,9 мол.;
бутадиен:пропилен=1:3 мол.; -50°; 24 часа)

Фракция, №	Содержание фракции в сополимере, вес. %	[η], дж/г	Структура макромолекул по ПМР-спектрам			Количество звеньев по ИК-спектрам, %			Тип структуры
			содержание диад бутадиен-пропилен, %	содержание бутадиена, %	соотношение бутадиен:пропилен, мол.	1,4-транс-бутадиен	1,4-цис-бутадиен	1,2-бутадиен	
Исходный сополимер	-	2,93	89	52,0	1,08	75	19	6	-
Остаток на фильтре	0,1	-	90	52,0	1,08	75	18	7	-
1	79	3,46	100	50,0	1,00	96	4	0	I
2	9	3,34	99	49,5	1,00	95	5	0	I
3	7	3,20	98	49,7	1,00	92	7	1	I
4	1,2	2,50	85	54,0	1,27	43	41	16	II
5	1,5	2,07	74	59,0	1,35	49	36	15	II
6	0,3	1,74	73	58,0	1,30	57	28	15	III
7	1,0	1,34	66	44,0	0,92	52	34	14	III
8	0,9	0,92	68	42,0	0,85	54	31	15	III

Таблица 2

Фракционный и структурный состав сополимеров пропилен с бутадиеном *
([Ti]= $2 \div 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; Ti:Al:ацитофенон=1:3:0,9 мол.; бутадиен:пропилен=1:3 мол.;
-50°; 24 часа)

Тип структуры молекул	Содержание в исходном сополимере, вес. %	[η], дж/г	Структура макромолекул по ПМР-спектрам			Количество звеньев по ИК-спектрам, %			
			содержание диад бутадиен-пропилен, %	содержание бутадиена, %	соотношение бутадиен:пропилен, мол. %	1,4-транс-бутадиен	1,4-цис-бутадиен	1,2-бутадиен	
Сополимер 2	100	2,5	99	53	1,1	87	10	3	
I	76-77	2,1-2,8	97-100	50	1,0	90-92	9-8	1-0	
II	22-20	1,0-1,9	86-96	57-52	1,2	50-56	36-14	14-16	
III	2-3	0,6-1,0	80-82	22-27	0,9	62-63	26-25	12-13	
Сополимер 3	100	2,3	93	51	1,1	89	8	3	
I	89-90	2,3-3,2	99-100	50	1,0	96-97	4-3	0	
II	6-6,5	1,2-1,5	84-90	55-58	1,4	80-84	15-12	5-3	
III	5-4,5	0,5-0,8	68-81	33-39	0,8	76-82	17-15	7-3	
Сополимер 4	100	3,0	97	47,5	1,0	79	14	7	
I	90-93	2,7-4,2	96-100	50	1,0	92-97	8-3	0	
II	4-2	1,4-2,3	82-83	59-58	1,3	72-74	19-18	9-8	
III	9-5	0,5-0,8	66-75	37-34	0,8	76-78	16-14	8	
Сополимер 6	100	2,3	99	50,5	1,1	87	9	4	
I	95-96	2,8-3,1	99-100	50	1,0	91-93	9-7	0	
II	2-1,5	1,6-1,7	88-92	54-56	1,3	70-72	12-11	8-7	
III	3-2,5	0,4-0,6	82-83	43-46	0,9	72-73	20	8-7	

* Усредненные показатели параллельных опытов.

ются линии с $\delta=2,05$ м.д., отвечающие наличию микроблоков бутадиена в цепи. Из соотношения интенсивностей линий $I_{2,05}/I_{4,90}$ следует, что значительная их часть состоит из 1,2-звеньев. Данные ИК-спектров (табл. 2) свидетельствуют об одновременном увеличении 1,2- и 1,4-цис-звеньев бутадиена за счет уменьшения содержания транс-звеньев в цепи.

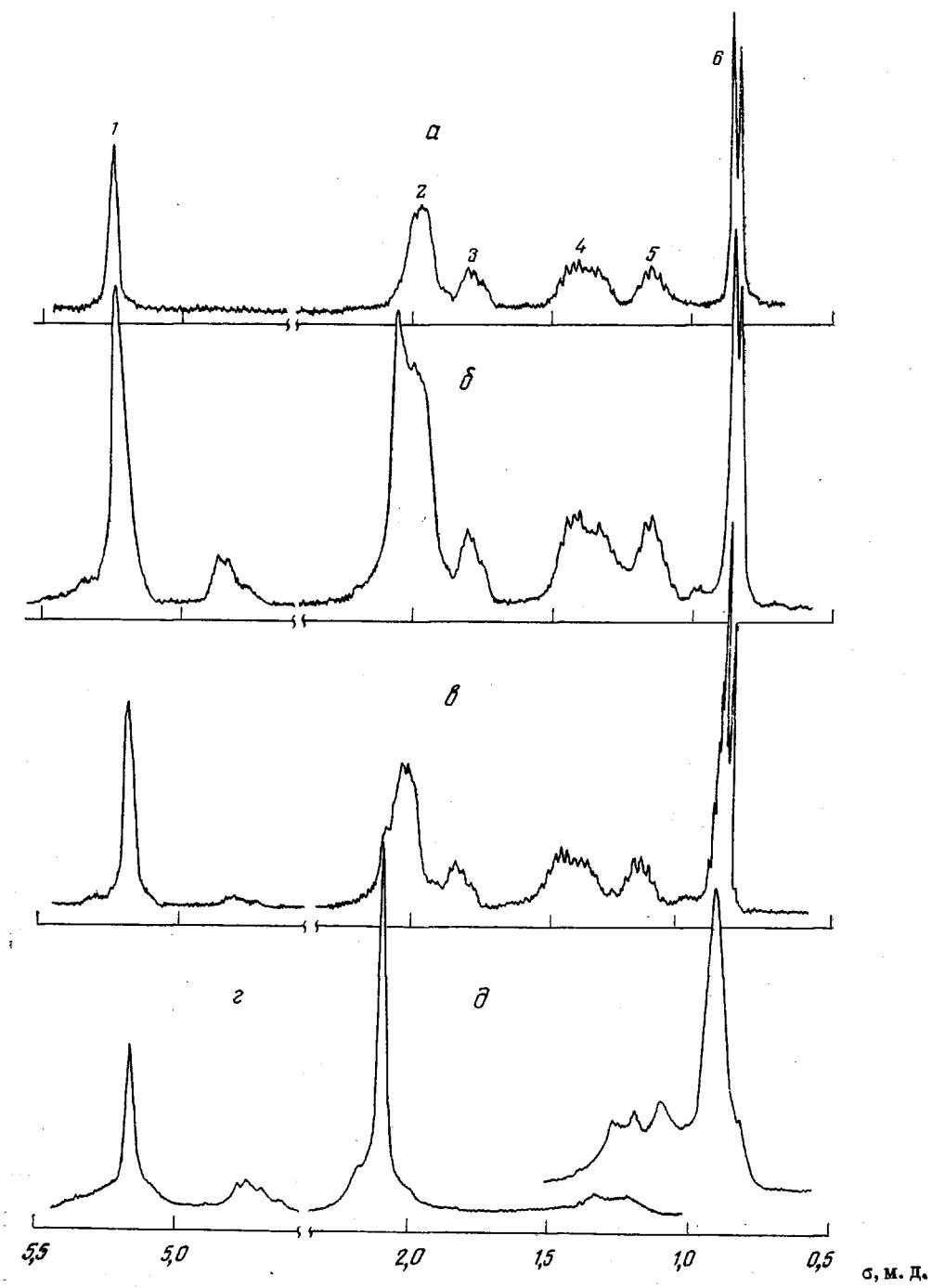


Рис. 2. ^1H -ЯМР-спектры чередующихся сополимеров $\sim[-\text{CH}_2-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{1}{\text{CH}}-\overset{1}{\text{C}}(\text{H}^2)-\overset{4}{\text{CH}}(\text{H}^2)-\overset{5}{\text{CH}_2}-]_n$

(цифрами обозначены протоны):

α — со строгим чередованием мономерных звеньев (I); β — с микроблоками бутадиена в цепи (II); γ — с блоками бутадиена и пропилена в цепи (III) и гомополимеров; ε — полибутадиен (СКД); δ — полипропилен (атактический). 270 МГц, 2%-ные растворы в CCl_4 , стандарт ТМС.

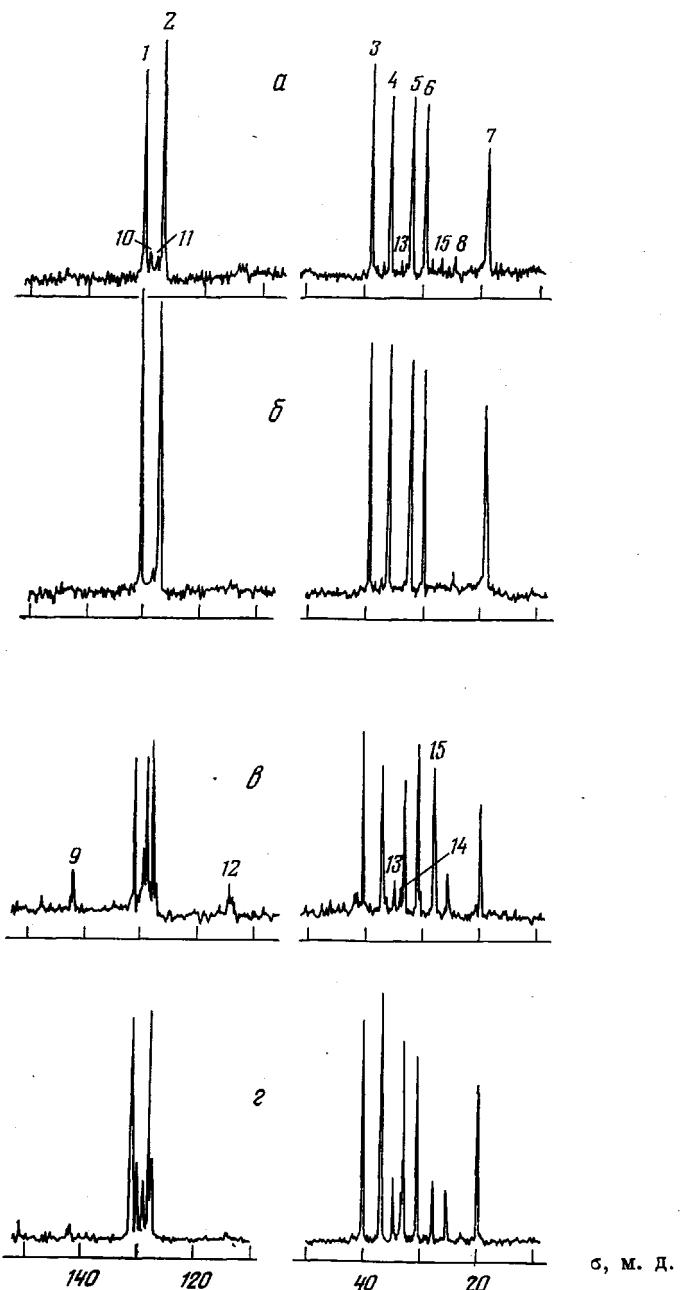
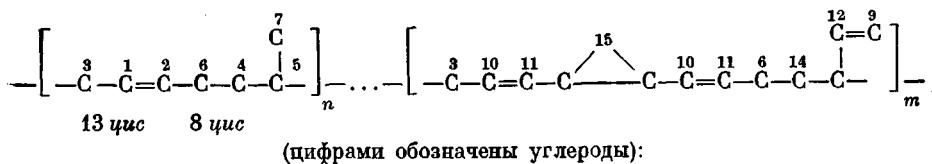


Рис. 3. ^{13}C -ЯМР-спектры чередующихся сополимеров



a — брутто-сополимер пропилена с бутадиеном; *b* — сополимер со строгим чередованием мономерных звеньев (*I*) ($m=0$); *c* — с микроблоками бутадиена (*II*); *d* — с блоками бутадиена и пропилена (*III*), 67,88 МГц, 30%-ные растворы в CDCl_3 , стандарт ТМС

В низкомолекулярных фракциях сополимеров типа III (рис. 2, *в*, табл. 2) доля строго чередующихся звеньев уменьшается до 65–85 %. Помимо блоков бутадиена (уширенная полоса 2,05 м.д.) появляются блоки пропилена (линия 0,95 м.д.), а в целом в макромолекуле количество звеньев пропилена превалирует над звеньями бутадиена. ИК-спектры содержат полосы, отвечающие 1,4-*цис*- и 1,2-звеньям бутадиена, причем их соотношение существенно не отличается от таковых для типа II.

Детальную информацию о строении исходных сополимеров и их фракций дают ЯМР-спектры по ^{13}C (резонансная частота 67,8 МГц, температура комнатная). Резонансные линии углерода весьма характерны для цепи с регулярно чередующимися звеньями, так как их положение в спектре полностью отличается от линий гомополимеров [5]. Спектр брутто-сополимера (рис. 3, *а*) четко подтверждает альтернантное строение основной его массы (метиленовые линии бутадиена 30,2 и 40,0 м.д., пропилена 36,6 м.д. и линия третичного углерода 32,8 м.д.). В регулярной части цепи часть звеньев бутадиена находится в виде 1,4-*цис*-изомеров (25,2 м.д. и 34,5 м.д.). Проявляется также незначительное количество микроблоков 1,4-*цис*-бутадиена (27,5 м.д.). Первичное рассмотрение показало, что углеродные спектры более детально выявляют различия в структуре фракций. Так, в сополимере типа I (рис. 3, *б*) *цис*-изомеры в чередующихся структурах гораздо меньше, чем в брутто-образце, не видно линий блочного бутадиена (27,5 м.д.). В олефиновой части спектра фракций типа II (рис. 3, *в*) появляются отчетливые линии звеньев 1,2-бутадиена (114,8 и 142,9 м.д.), в алифатической части этого сополимера изолированным 1,2-звеньям соответствуют линии 33,8 и 42,0 м.д. Стыки 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-бутадиеновых звеньев с 1,2-звеньями приводят к наложению метиленовых пиков 1,4-бутадиена (30,5 и 27,6 м.д.) на линии *транс*-бутадиена (30,2 м.д.) в регулярной части и микроблоков *цис*-бутадиена (27,5 м.д.) соответственно и существенно повышают их интенсивность. В этих макромолекулах несколько увеличивается также доля *цис*-бутадиена в альтернантных последовательностях.

Углеродный спектр низкомолекулярной фракции типа III (рис. 3, *г*) отличается от фракции типа II относительным снижением доли как 1,2-бутадиена, так и блочного 1,4-*цис*-бутадиена. Число *цис*-изомеров бутадиена в альтернантных участках цепи остается высоким и составляет около 20 % от общего количества регулярных звеньев. Увеличение общего содержания пропилена во фракции III проявляется как в увеличении относительных интенсивностей пропиленовых линий (32,7 и 36,6 м.д.), так и в появлении линий, соответствующих диадам пропилен – пропилен «хвост к хвосту» (~34 м.д.).

Углеродные спектры брутто-сополимера и выделенных фракций однозначно свидетельствуют о том, что в изученных сополимерах отсутствуют блоки 1,2-1,2-звеньев бутадиена (нет линии с $\delta=35,3$ м.д., которая по данным Конти и др. [7] может быть отнесена к чередованию 1,2-1,2- или 1,2-1,2-1,4-звеньев).

Таким образом, фракционирование и структурные исследования показали, что при низкотемпературной сополимеризации пропилена с бутадиеном в присутствии комплексов титана образуются макромолекулы следующих типов.

1. Стереорегулярный сополимер со строгим чередованием мономерных звеньев: $-[-1,4\text{-транс-бутадиен-пропилен-}]_n-$ (90–97 %); $-[-1,4\text{-цис-бутадиен-пропилен-}]_n-$ (10–3 %).

2. Сополимер с микроблоками бутадиена в цепи: $-[-1,4\text{-транс-бутадиен-пропилен-}]_n-\dots-[-1,4\text{-цис-бутадиен-}]_m-\dots-[-1,2\text{-бутадиен-}]_1-\dots$ (80–85 %); $-[-1,4\text{-цис-бутадиен-пропилен-}]_n-[-1,4\text{-цис-бутадиен-}]_m-\dots[-1,2\text{-бутадиен-}]_1-$ (20–15 %).

3. Статистический сополимер с микроблоками бутадиена и пропилена в цепи: $-[-1,4\text{-транс-бутадиен-пропилен-}]_n-\dots-[-1,4\text{-цис-бутадиен-}]_m-$

$\text{ен}-]_m-\dots-[-1,2\text{-бутадиен}-]_1-\dots-[-\text{пропилен-пропилен}]_1-\dots$
 $\dots-(80\%); -[-1,4\text{-цис-бутадиен-пропилен-}]_n-\dots-[-1,4\text{-цис-бутадиен-}]_m-\dots-[-1,2\text{-бутадиен-}]_1-\dots-[-\text{пропилен-пропилен-}]_1-\dots$
 $\dots-(20\%) (m=1-3, n=1200-1500).$

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
13 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Furukawa, Polymer J., 2, 371, 1971.
2. E. H. Кропачева, Н. Ф. Козалев, А. И. Марей, А. С. Хачатуров, Каучук и резина 1976, № 3, 13.
3. J. Furukawa, Angew. Makromolek. Chemie, 23, 189, 1972.
4. J. Furukawa, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1974, № 48, 19.
5. C. J. Carman, Macromolecules, 7, 789, 1974.
6. Е. Е. Астряйская, К. В. Нельсон, Каучук и резина, 1968, № 9, 8.
7. F. Conti, M. Delfini, Polymer, 15, 816, 1974.

THE STUDY OF THE STRUCTURE AND FRACTIONAL COMPOSITION OF ALTERNATING COPOLYMERS OF PROPYLENE WITH BUTADIENE

Lein B. I., Astrakhanov M. I., Kropacheva E. N., Khachaturov A. S.

Summary

The fractional composition and structure of polymers forming under the low-temperature copolymerization of butadiene with propylene has been studied in the presence of the catalytic system: TiCl_4 – triisobutylaluminumacetophenone. The alternating copolymers have a wide mass-molecular distribution and contain the macromolecules of three structural types: 1) the high-molecular stereoregular copolymer with the strict alternation of monomeric units; 2) the macromolecules with butadiene microblocks in the chain; 3) the low-molecular copolymer with butadiene and propylene microblocks. The structure of copolymer and fractions extracted is proved using the methods of ^1H (at the frequency of 270 MHz), ^{13}C NMR and IR-spectroscopy.
