

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1981

УДК 541.64:543.422.23:547.313

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА НАНЕСЕННЫХ ЦИГЛЕРОВСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*Родионов А. Г., Баулин А. А., Хачатуров А. С.,
Шляков А. М., Иванчев С. С.*

Методом ЯМР ^{13}C -спектроскопии изучена молекулярная структура сополимера этилена с пропиленом (СЭП), синтезированных на типичных ($\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$, TiCl_4) и нанесенных (TiCl_4/MgO , $\text{TiCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2) циглеровских катализаторах, активированных триэтилалюминием. Показано, что распределение СЭП по длинам метиленовых последовательностей и доля инверсированных пропиленовых звеньев определяются химической природой титансодержащей компоненты катализитического комплекса (в случае нанесенных катализаторов — химической природой носителя). Доли одиночных этиленовых звеньев и последовательностей из двух этиленовых звеньев в СЭП сопоставлены с вероятностями образования в них аналогичных последовательностей, рассчитанными на основании значений произведения констант сополимеризации. Сходимость этих результатов свидетельствует о применимости кинетической схемы сополимеризации при использовании катализаторов TiCl_4/MgO и $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$.

Значительный прогресс в технике эксперимента ЯМР ^{13}C -спектроскопии, достигнутый в последние годы, позволил существенно расширить возможности этого метода для анализа молекулярной структуры сополимеров этилена с пропиленом (СЭП), в частности для изучения распределения звеньев сомономеров и инверсии пропиленовых звеньев в макроцепи [1—4].

Ранее нами было показано, что, используя для нанесенных циглеровских катализаторов носители различной химической природы, можно влиять на такие важные параметры молекулярной структуры СЭП, как состав [5], молекулярная масса [6] и однородность сополимера по составу и молекулярной массе [7].

В то же время эксплуатационные свойства и реологические характеристики СЭП, как известно, существенно зависят и от распределения сомономеров в макроцепи. Поэтому представлялось интересным оценить влияние химической природы носителя и на эту молекулярную характеристику сополимера.

Для ЯМР ^{13}C -анализа были использованы СЭП близкого состава (состав сополимера определяли с помощью ИК-спектроскопии [6]), синтезированные при 70° и давлении 0,39 МПа в среде *n*-гептана по методике, описанной в работе [6]. В качестве нанесенных катализаторов применяли продукты взаимодействия четыреххлористого титана с носителями — окисью магния и алюмосиликатом марки А-14, полученные в соответствии с методикой [8] и характеризующиеся удельной поверхностью $s_{уд}$ 14,5 и 218,0 $\text{m}^2/\text{г}$ и содержанием титана 0,2 и 3,6 вес. % соответственно. Определение $s_{уд}$ и анализ состава катализатора проводили по методике [9]. Сокатализатором во всех случаях служил $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Спектры ЯМР ^{13}C снимали на спектрометре «Брукер HX-270» на частоте 67,88 МГц с полной развязкой от протонов и ^2H -стабилизацией (CD_2Cl_2 и CDCl_3). Производили

600–1000-кратное накопление спектров шириной 6000 и 2850 Гц в 16 К ячейках памяти ЭВМ БСМ-12. Ширина импульса ~35 мкс (угол поворота 1/3 π), время между импульсами 7 с, фильтр 100 и 50 Гц/см.

Указанные условия обеспечивают пропорциональность площадей резонансных сигналов концентрации соответствующих углеродных атомов, поскольку, во-первых, ядерный эффект Оверхаузера одинаков для всех сигналов в спектре СЭП [10], а, во-вторых, интервалы между импульсами в нашем случае значительно больше времени релаксации углеродных ядер [11], и суммарный вектор ядерной намагниченности (по крайней мере, для групп $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-$) успевает вернуться к равновесному состоянию.

Образцы СЭП готовили в виде 10%-ных растворов в тетрахлорэтилене. Обозначение и отнесение сигналов в ЯМР ^{13}C -спектрах исследуемых СЭП выполнено в соответствии с номенклатурой, предложенной Карменом и Уилкесом [1] и используемой в подавляющем большинстве последующих работ по анализу молекулярной структуры СЭП этим методом. В этом случае углерод метиленовой группы $-\text{CH}_2-$ обозначается двумя греческими буквами, которые указывают его положение в обоих направлениях макроцепи к ближайшим метиленовым группам $-\text{CH}_2-$. При этом буква δ свидетельствует о том, что метильная группа CH_3- находится по меньшей мере в δ -положении к метиновой группе, но может находиться и на большем отдалении. Углерод в составе метиновой и метильной групп обозначается соответственно ^1C и $^3\text{CH}_3$.

Площади используемых для количественного анализа резонансных пиков s_{ij} в спектрах СЭП определяли взвешиванием.

Для расчетов состава сополимера, распределения по длинам метиленовых последовательностей и доли инверсированных пропиленовых звеньев y была использована методика, предложенная Рэндаллом [3], в соответствии с которой используются резонансы метиленовой группы в положениях $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\gamma$, $\gamma\delta$, $\delta\delta$, а также резонанс метильной группы (рисунок). Мольная доля пропиленена в СЭП рассчитывается в этом случае по формуле

$$[P] = \frac{2 \cdot s_{\text{CH}_3}}{s_{\alpha\alpha} + s_{\alpha\beta} + 3s_{\beta\beta} + 2s_{\beta\gamma} + 5s_{\gamma\gamma} + 3s_{\gamma\delta} + s_{\delta\delta} + s_{\text{CH}_3}},$$

а мольная доля этилена $[E] = 1 - [P]$.

Доля метиленовой последовательности с содержанием в ней метильных групп x_i определяется по уравнению, учитывающему только сигналы метиленовых углеродов

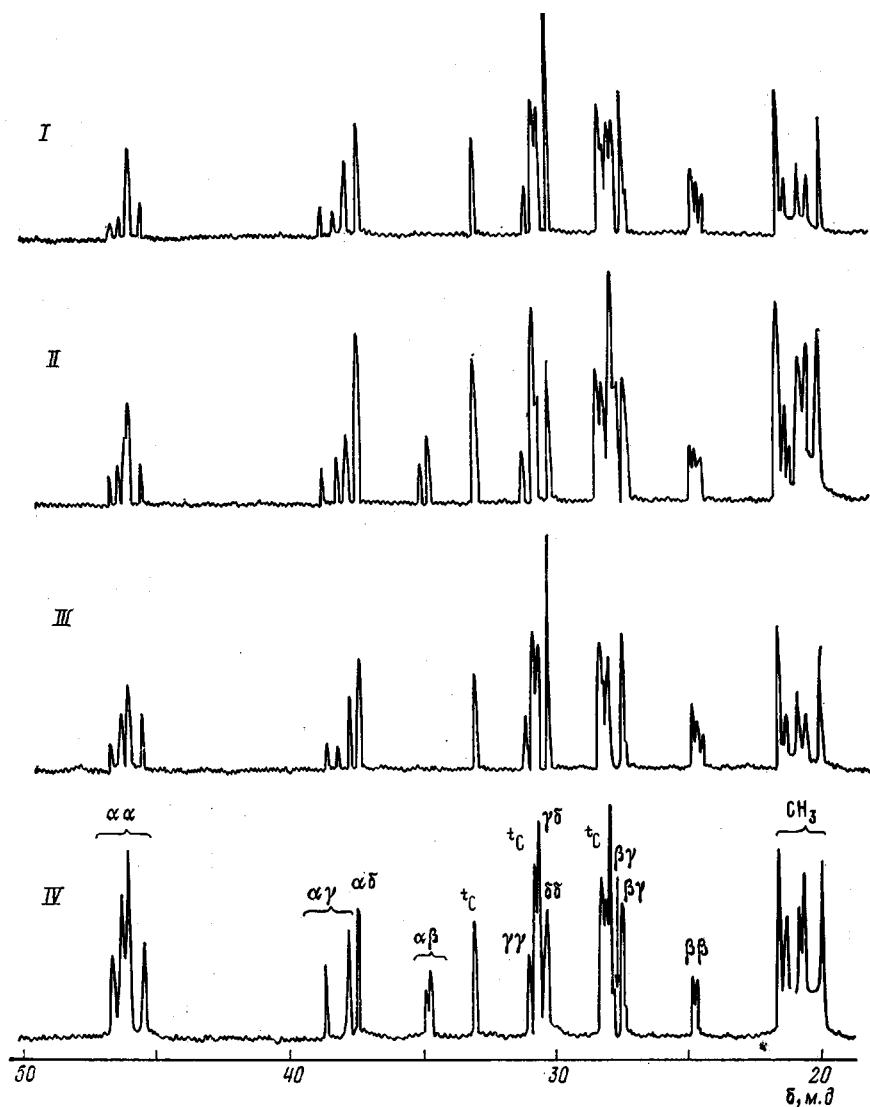
$$x_i = \frac{s_i}{n(s_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2}s_{\alpha\beta} + s_{\beta\beta} + \frac{1}{2}s_{\beta\gamma} + s_{\gamma\gamma} + \frac{1}{2}s_{\gamma\delta})},$$

где s_i – площадь резонансного сигнала в метиленовой области спектра, однозначно определяющего длину соответствующей метиленовой последовательности (для последовательностей, содержащих 1, 2, 3, 4, 5 метильных групп, эта площадь будет $s_{\alpha\alpha}$, $s_{\alpha\beta}$, $s_{\beta\beta}$, $s_{\beta\gamma}$, $s_{\gamma\gamma}$ соответственно, а для последовательности, состоящей из 6 и более ($6+$) метильных групп – $s_{\gamma\delta}$), n – число атомов углерода в соответствующем положении, приходящемся на данную метиленовую последовательность (при нечетном числе метильных групп в последовательности $n=1$, при четном $n=2$).

Доля инверсированных пропиленовых звеньев лежит, по мнению Рэндалла, в пределах $y_{\min} = x_2 + x_4 \leq y \leq y_{\max} = x_2 + x_4 + x_6 + 1/2$.

На рисунке представлены ЯМР ^{13}C -спектры СЭП близкого состава (~60 мол. % C_3H_6), синтезированных на типичных $\text{TiCl}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{AlCl}_3$ (I); TiCl_4 (II) и нанесенных TiCl_4/MgO (III), $\text{TiCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 (IV) циглеровских катализаторах. Как видно, резонансные сигналы метиленовой группы, используемые в качестве аналитических при расчетах по методу Рэндалла, являются достаточно хорошо разрешенными, а величины их площадей, приведенные в табл. 1, существенно зависят от химической природы используемого катализатора.

На основании представленных в табл. 1 экспериментальных данных по методу Рэндалла были рассчитаны состав сополимера, распределение по длинам метиленовых последовательностей и доля инверсированных пропиленовых звеньев для СЭП, полученных на катализаторах I–IV. Результаты расчетов приводятся в табл. 2. Как видно из этой таблицы, данные по составу СЭП, полученные методами ИК- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии, достаточно хорошо согласуются, что подтверждает достаточную надежность применяемых нами методов обработки спектров ЯМР ^{13}C .



ЯМР ^{13}C -спектры СЭП, синтезированных на катализаторах I, II, III, IV. Стандарт — ТМС

Анализируя сведения о распределении по длинам метиленовых последовательностей в изучаемых сополимерах, можно отметить, заметный рост доли последовательностей x_1 и x_{6+} для СЭП, синтезированных в ряду катализаторов II, III, IV. Поскольку увеличение доли метиленовых последовательностей x_1 и x_{6+} свидетельствует о возрастании в макромолекулах СЭП микроблочности соответственно пропиленового и этиленового характера [3], полученные экспериментальные результаты указывают на значительное влияние химической природы катализатора (для нанесенных катализаторов — химической природы носителя) на распределение звеньев сомономеров в макрополиэтилене СЭП. Так, при использовании исходного катализатора II получаются сополимеры, в макромолекулах которых наиболее выражена склонность к чередованию этиленовых и пропиленовых звеньев. В то же время нанесенные катализаторы, полученные закреплением TiCl_4 на поверхности окиси магния и алюмосиликата, приводят к образованию СЭП с меньшей склонностью к чередованию звеньев сомономеров, причем

этот эффект более заметен для алюмосиликатного катализатора. Следует также отметить, что характер распределения по длинам метиленовых последовательностей для СЭП, синтезированных на катализаторах I и III, практически одинаковый.

Полученные с помощью ЯМР ^{13}C -спектроскопии данные о влиянии химической природы носителя в нанесенных циглеровских катализаторах на распределение этиленовых и пропиленовых звеньев в образующихся в их присутствии сополимерах хорошо согласуются с результатами проведенного ранее кинетического исследования [5], в частности со значениями произведений констант сополимеризации (определенных графическим ме-

Таблица 1

Площади резонансных сигналов в ЯМР ^{13}C -спектрах СЭП, синтезированных на исследуемых циглеровских катализаторах

Катализатор	Площадь пика, %							
	$s_{\alpha\alpha}$	$s_{\alpha\beta}$	$s_{\beta\beta}$	$s_{\beta\gamma}$	$s_{\gamma\gamma}$	$s_{\gamma\delta}$	$s_{\delta\delta}$	s_{CH_3}
I	17,6	~0	8,9	~0	5,1	7,9	14,3	46,2
II	13,5	7,1	7,3	7,2	4,9	5,6	7,9	46,5
III	16,3	~0	9,8	~0	4,5	8,4	15,9	45,0
IV	22,6	3,2	2,5	2,8	4,0	13,1	7,0	44,8

Таблица 2

Состав, распределение по длинам метиленовых последовательностей и доля инверсированных пропиленовых звеньев в СЭП, синтезированных на некоторых типичных и нанесенных циглеровских катализаторах

Катализатор	Состав сополимера, мол. %				x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6+	y							
	по ИК-спектрам		по ЯМР ^{13}C															
	[P]	[E]	[P]	[E]														
I	63,3	36,7	60,1	39,9	0,496	~0	0,251	~0	0,144	0,111	~0							
II	55,8	44,2	61,6	38,4	0,378	0,099	0,204	0,101	0,137	0,078	$0,200 \leq y \leq 0,239$							
III	52,5	47,5	58,3	41,7	0,468	~0	0,282	~0	0,129	0,121	~0							
IV	56,6	43,4	59,8	40,2	0,584	0,041	0,065	0,036	0,103	0,171	$0,077 \leq y \leq 0,162$							

тодом Файнемана – Росса) 1,23; 0,59; 1,01; 4,44 для катализаторов I–IV соответственно.

На основании данных о распределении по длинам метиленовых последовательностей для СЭП, синтезированных на катализаторах I, III и характеризующихся отсутствием инверсии пропиленовых звеньев ($s_{\alpha\beta}=0$, $s_{\beta\gamma}=0$), легко оценить доли этиленовых последовательностей, состоящих из одного и двух этиленовых звеньев [1]. Сопоставление этих данных с результатами расчета вероятностей образования в СЭП аналогичных последовательностей, выполненных на основе значения $r_1 \cdot r_2$ по уравнению Алфрея и Гольдфингера [12], свидетельствует о хорошей сходимости этих величин (табл. 3).

Следовательно, традиционная кинетическая схема сополимеризации [13], на основании которой выведено уравнение Алфрея и Гольдфингера, удовлетворительно описывает каталитическую сополимеризацию на системе $\text{TiCl}_4/\text{MgO} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, поэтому приведенное выше уравнение можно успешно применять для полного расчета распределения этиленовых и пропиленовых последовательностей.

Кроме того, весьма интересным представляется также влияние химической природы носителя в нанесенных циглеровских катализаторах на

инверсию пропиленовых звеньев в синтезируемых на них СЭП, что четко фиксируется на основе анализа ЯМР ^{13}C -спектров. Как видно, из табл. 2, наибольшей вероятностью инверсного присоединения пропилена характеризуется исходный катализатор II. В случае закрепления его на поверхности алюмосиликата доля инверсоприсоединенных звеньев пропилена заметно уменьшается, а при использовании окисномагниевого катализатора практически все мономерные звенья присоединяются по типу «голова к хвосту». Характерно, что при сополимеризации этилена с пропиленом на стереоспецифическом катализаторе I аномальные присоединений также практически не происходит.

Таблица 3

Распределение последовательностей этиленовых звеньев в синтезированном на катализаторе III СЭП, содержащем 58,3 мол. % C_3H_6

Метод определения	Доля этиленовой последовательности (%), содержащей следующее число этиленовых звеньев						
	1	2	3	4	5	6	7—14
ЯМР ^{13}C	53,7	24,3	—	—	—	—	—
Статистический расчет на основе значения $r_1 r_2$	57,3	22,8	9,7	3,1	1,3	0,3	0,1

В литературе [14] уменьшение вероятности инверсного присоединения пропиленовых звеньев и возрастание склонности к чередованию звеньев сомономеров в макромолекулах СЭП обычно связывают с усилением стерического контроля в катализитическом комплексе. Однако в нашем случае прямой корреляции между этими параметрами молекулярной структуры СЭП и индексом стереоспецифичности I полипропиленов, полученных на изучаемых катализаторах I—IV, не наблюдается (по данным работ [15, 16] в указанных выше условиях проведения процесса $I_1 \approx 70\% > I_{II} \approx 40\% > I_{III} \approx I_{IV} \approx 10\%$). Поэтому для объяснения выявленного эффекта требуются дальнейшие исследования.

Таким образом, полученные на основании анализа ЯМР ^{13}C -спектров экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что распределение звеньев сомономеров и инверсия пропиленовых звеньев в макропептиках СЭП, синтезированных на нанесенных циглеровских катализаторах, существенно зависят от химической природы применяемого носителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Carman C. J., Wilkes C. E. Rubber Chem. Technol., 44, 781, 1971.
2. Carman C. J., Harrington R. A., Wilkes C. E. Macromolecules, 10, 536, 1977.
3. Randall J. C. Macromolecules, 11, 33, 1978.
4. Ray G. J., Johnson P. E., Knox J. R. Macromolecules, 10, 773, 1977.
5. Иванчев С. С., Баулин А. А., Родионов А. Г., Гольденберг А. Л. Докл. АН СССР, 241, 613, 1978.
6. Родионов А. Г., Баулин А. А., Гольденберг А. Л., Завьялов Ю. М., Андреева И. Н., Иванчев С. С. Пласт. массы, 1979, № 4, 11.
7. Баулин А. А., Асиновская И. С., Родионов А. Г., Иванчев С. С., Гольденберг А. Л. Пласт. массы, 1980, № 9, 3.
8. Коробова Н. М., Лейтман М. И., Парамонков Е. Я., Стефанович Л. Г., Баулин А. А., Чирков Н. М., Семенова А. С. Пласт. массы, 1973, № 3, 3.
9. Баулин А. А., Семенова А. С., Стефанович Л. Г., Чирков Н. М., Стадеев А. В. Высокомолек. соед., A16, 2688, 1974.
10. Schacter J., Natasch D. L. S. Macromolecules, 5, 416, 1972.
11. Carman C. J., Wilkes C. E. Macromolecules, 7, 40, 1974.
12. Креспи Д., Вальвассори А., Сартори Г. В кн. Сополимеризация, под ред. Хэма, «Химия», 1971, стр. 188.

13. Алфре́й Т., Боре́р Д., Марк Г. Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
14. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Д. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах, «Химия», 1976, стр. 357.
15. Киссин Ю. В., Цветкова В. И., Чирков Н. М. Высокомолек. соед., A10, 2443, 1968.
16. Baulin A. A., Rodionov A. G., Ivanchev S. S., Domareva N. M. Europ. Polymer J., 16, 937, 1980.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
18.II.1980

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

**NMR ^{13}C STUDY OF MOLECULAR STRUCTURE
OF ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMERS SYNTHESIZED
ON SUPPORTED ZIEGLER CATALYSTS**

*Rodionov A. G., Baulin A. A., Khachaturov A. S.,
Shlyakov A. M., Ivanchev S. S.*

Summary

The molecular structure of ethylene-propylene copolymers (EPC) synthesized on typical ($\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$, TiCl_4) and supported (TiCl_4/MgO , $\text{TiCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2) Ziegler catalysts activated by triethyl aluminium has been studied by NMP ^{13}C method. The dependence of EPC distribution towards the lengthes of methylene sequences and the fraction of inversed propylene units on the chemical nature of titanium-containing component of the catalytic complex (for supported catalysts — on the chemical nature of a supporter) is shown. The fractions of single units and sequences of two ethylene units in EPC are compared with values calculated from the copolymerization constants. A coincidence of these results confirms the possibility of applying the kinetic scheme of copolymerization for the case of using TiCl_4/MgO and $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$ catalysts.