

вался вопрос о том, одинакова ли плотность распределения привитой ПАК по сечению пленок.

С целью выяснения этого вопроса было проведено исследование макрогетерогенной структуры привитых пленок методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (рисунок). Оказалось, что ПАК в среднем одинаково распределена по всему сечению пленок.

Следовательно, причины различий в физико-химических свойствах пленок ПЭ с привитой ПАК, полученных прививкой в растворах мономера разной концентрации, лежат в особенностях макрогетерогенной структуры. По-видимому, повышение концентрации раствора мономера приводит к увеличению длины привитых цепей и размеров привитых структур, что обеспечивает их перекрывание и более значительное увеличение межцепного взаимодействия. Экспериментальное подтверждение этого предположения может быть получено при детальном исследовании параметров макрогетерогенной структуры привитых пленок с использованием, например, метода малоуглового рассеяния нейтронов [12].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Osipenko I. F., Polikarpov A. P., Prokopchuk N. R., Krul L. P. Polymer Letters, 1983, v. 21, № 7, p. 527.
2. Polikarpov A. P., Prokopchuk N. R., Osipenko I. F., Krul L. P. Polymer Letters, 1984, v. 22, № 3, p. 153.
3. Поликарпов А. П., Осипенко И. Ф., Круль Л. П. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 1013.
4. Осипенко И. Ф., Поликарпов А. П., Прокопчук Н. Р., Круль Л. П. В кн.: Тез. докл. VI конф. «Старение и стабилизация полимеров». Уфа, 1983, с. 37.
5. Круль Л. П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1986.
6. Sidorova L. P., Aliev A. D., Zlobin V. B., Chalykh A. E., Kabanov V. Ya. ZFI-Mitteilungen, Leipzig: Akad. Wiss. der DDR, 1984, № 97, S. 272.
7. Осипенко И. Ф., Поликарпов А. П., Прокопчук Н. Р., Круль Л. П. Докл. АН БССР, 1980, т. 24, № 7, с. 625.
8. Прокопчук Н. Р. Докл. АН БССР, 1982, т. 26, № 11, с. 1020.
9. Осипенко И. Ф., Поликарпов А. П., Круль Л. П., Уголов И. И. Докл. АН БССР, 1983, т. 27, № 4, с. 353.
10. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат, 1960, с. 89.
11. Круль Л. П., Поликарпов А. П., Осипенко И. Ф., Герт Е. В. Докл. АН БССР, 1983, т. 27, № 9, с. 817.
12. Агамалиян М. М., Евмененко Г. А., Бабкин И. Ю., Бурухин С. Б., Дударев В. Я., Нойфех А. И. Исследование структуры радиационно-привитых полимерных пленок методом малоуглового рассеяния нейтронов. Л., 1985. (Препринт № 1080/ЛИЯФ им. Б. П. Константинова).

Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем при  
Белорусском государственном  
университете им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
13.V.1986

УДК 541.64:539.199:547.313.1

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ВЫСОКОАКТИВНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА

Ечевская Л. Г., Букатов Г. Д., Захаров В. А., Носов А. В.

В настоящее время широко исследуются процессы сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами на катализаторах различного состава [1-4] в первую очередь в связи с возможностью получения линейного ПЭНП. Однако данные о молекулярной структуре сополимеров, полученных на

новых катализаторах, ограничены [2, 4, 5], в частности отсутствуют сведения о композиционной неоднородности этих сополимеров.

В настоящей работе методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  исследован состав, распределение молекулярных звеньев и композиционная неоднородность сополимеров этилена с пропиленом (СЭП), полученных на новых высокоактивных нанесенных катализаторах.

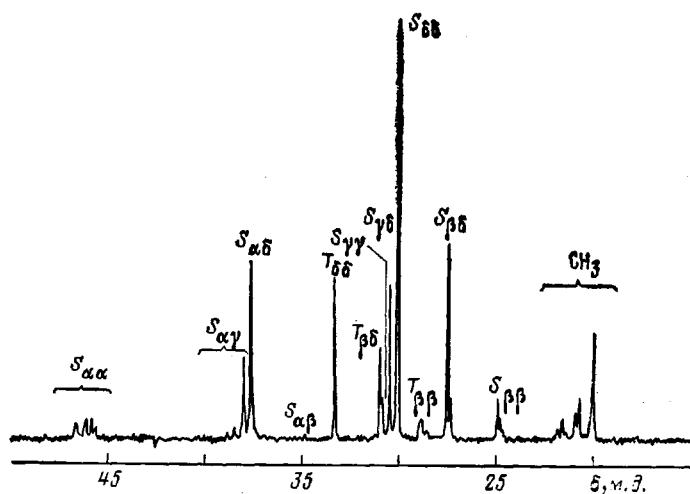


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимера этилена с пропиленом, полученного на титанмагниевом катализаторе; условия сополимеризации:  $[\text{Ti}]=0,012$ ,  $[\text{Al}(\text{изо-Bu})_3]=4$  ммоль/л; общее давление олефинов 4 атм, давление водорода 0,25 атм,  $[\text{C}_2\text{H}_4] : [\text{C}_3\text{H}_6] = 0,10$  (в гексане);  $70^\circ$

Нанесенные титанмагниевый (ТМК 1,1 вес.% Ti) и ванадиймагниевый (ВМК, 1,2 вес.% V) катализаторы получали согласно работам [6, 7] нанесением соответственно  $TiCl_4$  и  $VOCl_3$  на высокодисперсный  $MgCl_2$  с удельной поверхностью  $80\text{ м}^2/\text{г}$ . Микросферический треххлористый титан получали восстановлением  $TiCl_4$  диэтилалюминийхлоридом с последующей обработкой дизоамильовым эфиром и четыреххлористым титаном [8].

Сополимеризацию этилена с пропиленом проводили в автоклаве объемом 0,7 л в среде гексана при интенсивном перемешивании и температуре 70° в присутствии водорода в качестве регулятора ММ полимера; сокатализатор — триизобутилалюминий  $[Al(iso-Bu)_3]$  — 4 ммоль/л; концентрация катализатора 0,04–0,08 г/л. Давление в автоклаве поддерживали постоянным путем подачи в реактор смеси газообразных мономеров заданного состава. С целью обеспечения постоянства концентраций  $\alpha$ -олефинов в течение опыта перед началом реакции создавали в реакторе такие концентрации этилена и пропилена, которые устанавливаются в системе в процессе сополимеризации при данном составе подпитывающей смеси мономеров. Концентрацию мономеров в процессе сополимеризации контролировали хроматографически.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров снимали на приборе «Bruker CXP-300» при 75,43 МГц при 120–130°. Образцы СЭП готовили в виде растворов концентрацией 5–12 вес.% в *o*-дихлорбензоле с добавлением дейтеродихлорбензола-*d*<sub>4</sub>, для внутренней стабилизации магнитного поля. Отнесение сигналов проводили согласно работе [9]. Площади сигналов определяли по интегральной интенсивности спектра.

На рис. 1 и 2 представлены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров близкого состава, полученных на ТМК и ВМК. Спектр сополимера, полученного на треххлористом титане, аналогичен спектру, приведенному на рис. 1. По этим данным согласно работе [10] рассчитаны состав сополимеров и распределение по длинам метиленовых последовательностей  $-(\text{CH}_2)_n-$  (таблица, образцы 1, 6, 10). Наиболее существенной особенностью микроструктуры этих образцов является наличие в сополимере, полученном на ВМК, метиленовых последовательностей с  $n=2$  и  $4$ , которые характеризуют присутствие в полимере инверсированных пропиленовых звеньев  $\tilde{P}\tilde{P}$ ,  $\tilde{P}\tilde{E}\tilde{P}$  и  $\tilde{P}\tilde{E}\tilde{E}\tilde{P}$ . Эти последовательности характеризуются в спектрах сигналами при  $34,9$  ( $S_{\alpha\beta}$ ) и  $27,9$  м.д. ( $S_{\beta\gamma}$ ) (рис. 2). В спектрах СЭП, полученных на ТМК и на треххлористом титане, такие сигналы не на-

бллюдаются (рис. 1). Появление метиленовых последовательностей с  $n=2$  и 4 в сополимерах, полученных на ВМК, указывает на пониженную региоспецифичность этого катализатора, допускающего вторичное внедрение пропилена по активной связи ванадий — полимер.

Можно отметить, что пониженная региоспецифичность и появление инверсий в сополимерах присущи гомогенным ванадиевым системам [5]. Катализатор ВМК, содержащий  $\text{VOCl}_3$  на носителе  $\text{MgCl}_2$ , сохраняет эту особенность.

Как видно из полученных данных, доля пропиленовых блоков  $PP$ , характеризующихся метиленовыми последовательностями с  $n=1$ , минимальна в случае ВМК и увеличивается при переходе от ВМК к ТМК и далее к  $\text{TiCl}_3$  (таблица, образцы 1, 6, 10). Таким образом, сополимерам, полученным на ВМК, свойственно наиболее однородное распределение звеньев пропилена.

Для сополимеров, полученных на всех трех катализаторах, доля последовательностей с  $n=3$ , характеризующих склонность к чередующейся сополимеризации, близка.

По данным о микроструктуре сополимеров (доле последовательностей  $PP$ ,  $PE$ ,  $EE$ ) можно определить значения констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  по уравнениям, предложенным в работе [4], при условии, что внедрение пропилена является полностью региоспецифическим. Поскольку в случае ТМК и  $\text{TiCl}_3$  это условие выполняется, для этих катализаторов было оценено распределение этилен-пропиленовых последовательностей в сополимерах и рассчитаны значения  $r_1$  и  $r_2$  (таблица, образцы 1, 10). Для обоих катализаторов значения константы сополимеризации  $r_1$  близки. Можно отметить, что  $\text{TiCl}_3$  имеет более высокое значение  $r_2$  (соответственно более высокое содержание пропилена в СЭП).

Для оценки композиционной неоднородности полученных сополимеров была исследована микроструктура отдельных фракций сополимеров, выделенных последовательной экстракцией кипящими диэтиловым эфиром, пентаном и гексаном (таблица, образцы 2–5, 7–9, 11–14). Для всех сополимеров содержание пропилена в отдельных фракциях понижается с уменьшением растворимости фракций. Так, в случае сополимеров, полученных на ТМК и  $\text{TiCl}_3$ , содержание пропилена во фракции, не растворимой в кипящем гексане, в 3 раза ниже, чем во фракции, растворимой в эфире (14,5 и 18,4 против 50,0 и 53,5 соответственно). В случае ВМК это различие сохраняется, хотя и в меньшей степени, что свидетельствует о более однородном распределении пропилена по фракциям в СЭП, полученных на ВМК, по сравнению с СЭП, полученными на ТМК и  $\text{TiCl}_3$ . Аналогичные результаты о композиционной неоднородности получены нами также и для кристаллических порошкообразных СЭП со сравнительно невысоким содержанием пропилена (4,5–6,8 мол. %), синтезированных на этих же катализаторах. Полагаем, что наиболее вероятной причиной различного содержания пропилена во фракциях СЭП является неоднородность активных центров, отличающихся по сополимеризующей способности.

Из данных таблицы (образцы 7–9) видно, что инверсии пропиленовых звеньев ( $n=2$  и 4) присутствуют во всех фракциях СЭП, полученного на ВМК, хотя их доля снижается с уменьшением растворимости фракции. В случае ТМК и  $\text{TiCl}_3$  внедрение пропилена протекает с высокой региоспецифичностью; во всех фракциях, включая растворимую в эфире, инверсии пропиленовых звеньев не обнаружены. С учетом этого для ТМК и  $\text{TiCl}_3$  по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  определены значения констант сополимеризации для каждой фракции (таблица). В соответствии с уменьшением содержания пропилена во фракциях значения  $r_1$  резко увеличиваются. В меньшей степени меняются значения  $r_2$ , которые возрастают для более растворимых фракций. Следовательно, значения констант сополимеризации, определенные для нефракционированных образцов, явля-

Состав и распределение метиленовых последовательностей для различных фракций СЭП

Образец №	Катализатор	Фракция СЭП *	Доля фракций, вес. %	Содержание $C_3H_6$ во фракции, мол. %	$M^{** \cdot 10^4}$	Доля $-(CH_2)_n-$ , мол. % при $n$						$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$
						1	2	3	4	5	6			
1	TMK	Исходный СЭП	100	36,1	—	47	~0	20	~0	13	21	16,4	0,08	1,6
2		Эфирная	59,7	50,0	—	56	~0	20	~0	10	13	12	0,12	1,4
3		Пентановая	23,8	29,9	—	32	~0	19	~0	16	34	24,5	0,05	1,2
4		Гексановая	4,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5		Остаток	11,7	14,5	—	35	~0	5,5	~0	16	44	65,9	0,08	5,3
6	BMK	Исходный СЭП	100	35,8	2,4	38	4,2	20	3,7	15	19	—	—	—
7		Эфирная	44	41,1	1,6	41	5,5	24	4	11	15	—	—	—
8		Пентановая	47	37,3	2,7	41	4,4	20	3,8	11	20	—	—	—
9		Остаток	8,1	20,2	6,8	28	3,0	20	3,0	14	31	—	—	—
10	$TiCl_3$	Исходный СЭП	100	43,2	—	57	~0	22	~0	6	15	14,2	0,17	2,4
11		Эфирная	31,8	53,5	—	58	~0	22	~0	11	10	7,6	0,19	1,4
12		Пентан + эфирная	37,5	47,2	—	56	~0	20	~0	12	11	11,0	0,18	2,0
13		Гексановая	53,4	41,6	—	56	~0	23	~0	6	15	19,1	0,17	3,2
14		Остаток	9,1	18,4	—	44	~0	15	~0	15	27	52,8	0,04	2,2

\* Последовательно экстрагированы указанными растворителями при температуре их кипения.

\*\* Определены по данным характеристической вязкости (декалин, 135°) по формуле  $[\eta] = 1,65 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,42}$ .

Приимечание. Условия синтеза образцов 1 и 6 даны на рис. 1, 2; образец 10 получен при давлении олефинов 2 атм. и давлении водорода 0,25 атм.  $[C_2H_4] : [C_3H_6] = 0,13$  (в гексане).

ются усредненными и при анализе данных о микроструктуре СЭП необходимо опираться на результаты, полученные для отдельных фракций СЭП.

Для отдельных фракций сополимеров одновременно с изменением общего содержания пропиленовых звеньев меняется и микроструктура фракций. Так, доля пропиленовых блоков ( $n=1$ ) снижается с уменьшением растворимости фракции; при этом доля этиленовых последователь-

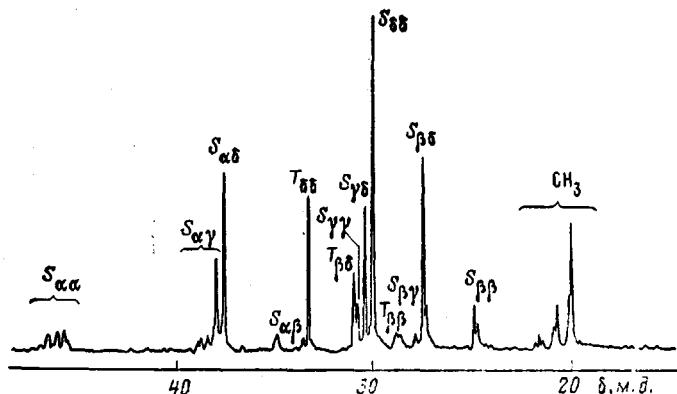


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимера этилена с пропиленом, полученного на ванадиймагниевом катализаторе; условия сополимеризации:  $[V]=0,025$ ,  $[\text{Al}(\text{изо}-\text{Bu})_3]=4$  ммоль/л; общее давление олефинов 4 атм; давление водорода 0,1 атм;  $[\text{C}_2\text{H}_4] : [\text{C}_3\text{H}_6] = 0,16$  (в гексане);  $70^\circ$

ностей ( $n=6$ ) увеличивается. Вероятнее всего, подобные изменения в характере распределения мономерных звеньев связаны с изменением содержания пропилена в отдельных фракциях СЭП, а не с изменением закона распределения звеньев сомномеров.

Авторы благодарят Т. М. Иванову и А. Д. Хмелинскую за предоставленные образцы катализаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Bohm L. L. J. Appl. Polymer Sci.*, 1984, v. 29, № 1, p. 279.
2. Родионов А. Г., Баулин А. А., Хачатуров А. С., Шляков А. М., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 23, № 5, с. 1075.
3. Kissin Y. V., Beach D. L. J. *Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1983, v. 21, № 4, p. 1065.
4. Soga K., Shiono T., Doi Y. *Polymer Bull.*, 1983, v. 10, p. 168.
5. Kashiwa N., Mizuno A., Minami S. *Polymer Bull.*, 1984, v. 12, p. 105.
6. Захаров В. А., Махтаруллин С. И., Ермаков Ю. И., Никитин В. Е. А. с. 726702 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 29.
7. Микенас Т. Б., Захаров В. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 24, № 7, с. 483.
8. Вермель Е. Е., Захаров В. А., Фенелонов В. В., Зайковский В. Н., Заографская Р. В., Мороз Э. М., Букатов Г. Д. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 2, с. 480.
9. Carman C. J., Harrington R. A., Wilkes C. E. *Macromolecules*, 1977, v. 10, p. 536.
10. Randall J. *Macromolecules*, 1978, v. 11, № 10, p. 33.

Институт катализа  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
14.V.1986