

УДК 541.64:547.313

МИКРОТАКТИЧНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ, ПОЛУЧЕННЫХ НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

© 1996 г. Л. Г. Ечевская, В. А. Захаров

Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 29.03.95 г.

Методом спектроскопии ЯМР ^{13}C изучена микротактичность пропиленовых триад этилен-пропиленовых сополимеров, полученных на нанесенных титан-магниевых катализаторах различного стереоспецифического действия, ванадий-магниевых катализаторах типа $\text{VCl}_4/\text{MgCl}_2 + \text{AlR}_3$ и катализаторах $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4/\text{SiO}_2$, $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$, активных без алюминийорганического сокатализатора. Наибольшей микротактичностью характеризуются сополимеры, полученные на титан-магниевом катализаторе, содержащем стереорегулирующие добавки. Минимальная микротактичность пропиленовых триад найдена в сополимерах, синтезированных на катализаторах пониженного региоспецифического действия, в особенности на окиснохромовом катализаторе.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее интересных проблем катализитической сополимеризации олефинов является установление связей между составом катализаторов, молекулярной структурой и композиционной однородностью получаемых продуктов. Ранее [1] нами была исследована сополимеризация этилена с пропиленом на нанесенных титан-магниевых катализаторах (ТМК) разного состава, приводящих к различной стереоспецифичности пропиленовых блоков. Было найдено, что как высокостереоспецифический, так и низкостереоспецифический катализаторы имеют широкое распределение активных центров по сополимеризующей способности; было показано также, что состав катализаторов влияет на микроструктуру сополимеров и константы сополимеризации.

В настоящей работе представлены новые данные по микротактичности пропиленовых последовательностей в этилен-пропиленовых сополимерах, полученных на нанесенных ТМК, с различной способностью к стереорегулированию, а также катализаторах, с пониженной региоспецифичностью (нанесенных ванадий-магниевых катализаторах (ВМК) типа $\text{VCl}_4/\text{MgCl}_2 + \text{AlR}_3$ и катализаторах $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4/\text{SiO}_2$, $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$, активных без алюминийорганического сокатализатора).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методы приготовления нанесенных ТМК описаны в работе [1]. ВМК готовили по методике [2] нанесением VCl_4 на высокодисперсный хлорид магния. Способы получения катализаторов на основе соединений Cr и Zr приведены в работах [3, 4]

соответственно. Данные о составе использованных в работе катализаторов представлены в табл. 1, 2.

Сополимеризацию этилена с пропиленом проводили в гексане при постоянном отношении концентраций мономеров в ходе реакции при 70–80°C. Методики проведения сополимеризации при использовании различных катализаторов описаны в работах [1–4].

Микроструктуру и состав этилен-пропиленовых сополимеров анализировали методом спектроскопии ЯМР ^{13}C на приборе "Bruker CXR-300" при 75 МГц и 400 К. Образцы сополимеров готовили в виде растворов в *o*-дихлорбензоле (концентрация 0.05–0.12 г/мл) с добавлением дейтеро-дихлорбензола- d_4 . Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и распределение по длинам метиленовых последовательностей проводили по методикам [5, 6]. В качестве примера на рис. 1 представлен спектр ЯМР ^{13}C этилен-пропиленового сополимера, полученного на ВМК.

Микротактичность пропиленовых триад определяли по соотношению интенсивностей сигналов P_{mm} (21.3–22.0 м. д.) к $T_{\beta\beta}$ (28.5–29.3 м. д.), т. е. доли пропиленовых триад mm (PPP_{mm}) к общему количеству пропиленовых триад (PPP) [7–9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микротактичность сополимеров, полученных на Ti-содержащих катализаторах различного состава

В табл. 1 приведены данные о составе использованных в работе Ti-содержащих катализаторов, а также результаты анализа ЯМР ^{13}C этиле-

Таблица 1. Микротактичность пропиленовых триад этилен-пропиленовых сополимеров, полученных на Ti-содержащих катализаторах различного состава

Образец, №	Катализатор	Сокатализатор	C ₃ H ₆ в сополимере, мол. %	ИИТ*, %	r ₁ r ₂	ИИ**, %
1	TiCl ₃ ***	ТИБА	43	75	2.4	70
2	TiCl ₄ /MgCl ₂ (0.07 мас. % Ti)	ТИБА	42	42	4.1	10
3	TiCl ₄ /MgCl ₂ (1.1 мас. % Ti)	ТИБА	40	65	1.6	30
4	TiCl ₄ /MgCl ₂ /D ₁	AlEt ₃	41	79	1.9	70
5	TiCl ₄ /MgCl ₂ /D ₁ + D ₂	AlEt ₃	42	98	2.9	98
6	βTiCl ₃ · 0.33AlCl ₃ [9]	ТИБА	31	60	—	—
7	MgCl ₂ /EB/TiCl ₄ [8]	AlEt ₃	55	70	2.9	—
8	MgCl ₂ /EB/TiCl ₄ /EB [8]	AlEt ₃	55	95	4.2	—

Примечание. D₁ – дигидрофталат, 12 мас. %; D₂ – фенилтриэтоксисилан (ФТЭС) AlEt₃ : ФТЭС = 20; EB – этилбензоат, ТИБА – триизобутилалюминий.

* Индекс изотактичности пропиленовых триад сополимеров.

** Индекс изотактичности ИИП: содержание фракции, не растворимой в кипящем *n*-гептане.

*** Микросферический катализатор типа Сольвей.

Таблица 2. Микроструктура этилен-пропиленовых сополимеров, полученных на катализаторах с пониженной региоспецифичностью

Образец, №	Катализатор	C ₃ H ₆ в сополимере, мол. %	ИИТ, %	r ₁ r ₂	-(CH ₂) _n –, мол. %					
					n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
1a	VCl ₄ /MgCl ₂ + ТИБА	73	57	—	68	6.5	17	1.0	2.5	5.0
16	VCl ₄ /MgCl ₂ + ТИБА	36	50	1.0	38	4.0	20	4.0	14	19
2	Zr(BH ₄) ₄ /SiO ₂ *	30	20	1.0	29	6.5	20	2.5	13	29
3	CrO ₃ /SiO ₂ *	26	≤15	0.8	19	9.5	15	7.0	6.0	43.5
4	VOCl ₃ /Al ₂ Et ₃ Cl ₃ [9]	46	21	—	9.2	9.1	6.5	9.4	24.6	41
5	VOCl ₃ /AlEt ₂ Cl [12]	30	—	0.2	21	11	19	6.0	8.0	35

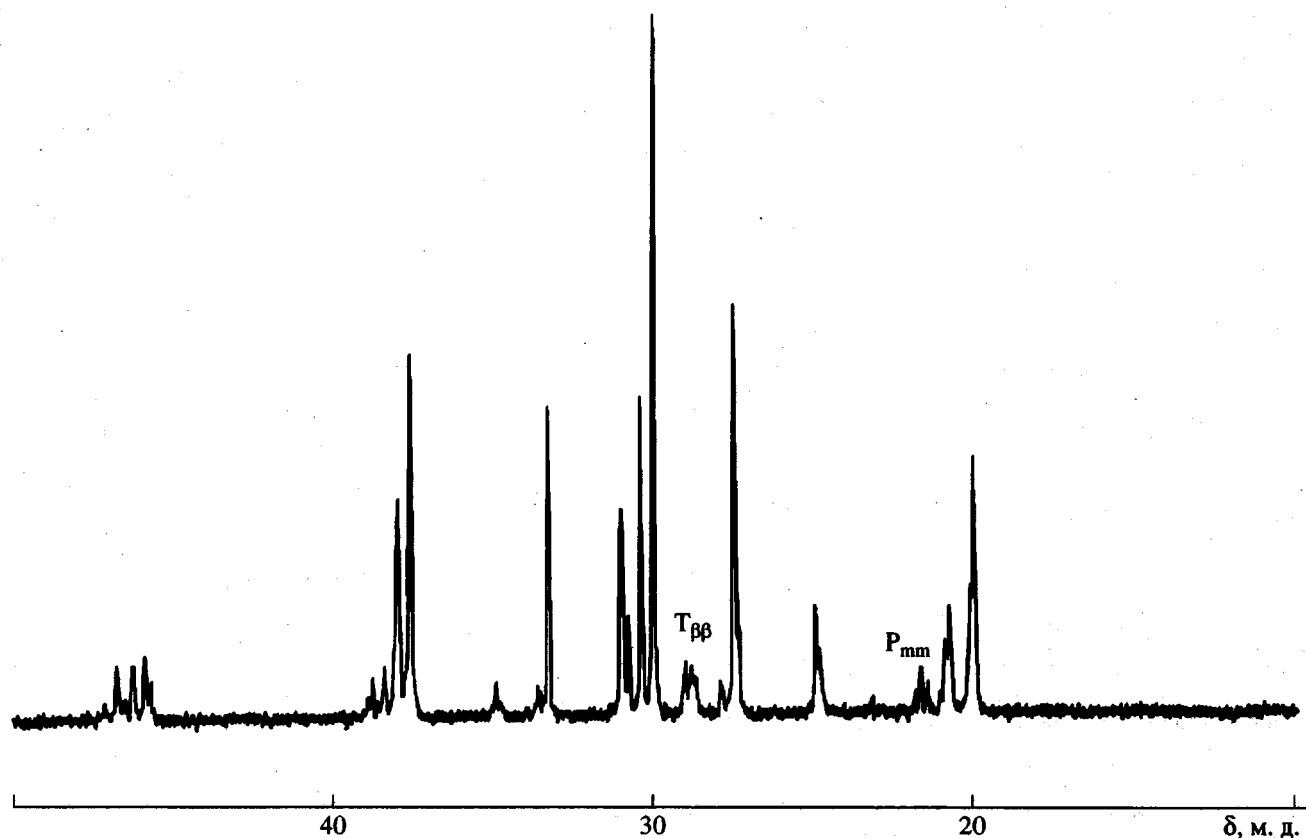
Примечание. Образец, полученный на катализаторе CrO₃/SiO₂, предоставлен Г.Д. Букатовским.

* Данные для фракции, растворимой в кипящем пентане.

на-пропиленовых сополимеров близкого состава. Использованные нами ТМК существенно отличаются по составу и способности к стереорегулированию при гомополимеризации пропилена (индекс изотактичности ПП варьируется от 10 до 98%). Таким образом, эти катализаторы содержат изоспецифические и нестереоспецифические центры в различных соотношениях. Из представленных в табл. 1 данных видно, что с ростом стереоспецифичности ТМК увеличивается изотактичность пропиленовых триад: от 42% для ТМК с самой низкой способностью к стереорегулированию до 98% для высокостереоспецифического катализатора, содержащего в своем составе стереорегулирующие добавки (табл. 1, образцы 2 и 5 соответственно). Для сравнения в таблице приведены полученные нами результаты для треххлористого титана (табл. 1, образец 1), а также литературные данные [8, 9] (табл. 1, образцы 6–8). Следует отметить неплохое соответствие полученных нами и содержащихся в литературе дан-

ных для близких по составу катализаторов (ср. опыты 4 и 7, 5 и 8).

Другим важным результатом является то, что катализаторы, обладающие как минимальной, так и максимальной способностью к стереорегулированию (табл. 1, образцы 2 и 5), характеризуются высокими значениями r₁r₂ (4, 1 и 2, 9 соответственно). Такие значения r₁r₂ для гетерогенных катализаторов Циглера–Натта обычно связывают с присутствием нескольких типов активных центров на поверхности катализатора [10]. Таким образом, полученные результаты указывают на неоднородность как низкостереоспецифических, так и высокостереоспецифических активных центров в процессе сополимеризации. Ранее авторы работы [10] при изучении сополимеризации пропилена с бутеном-1 на ТМК с различными стереорегулирующими добавками также пришли к выводу о существенной неоднородности высокостереоспецифических активных центров по константам сополимеризации. В рабо-



Спектр ЯМР ^{13}C этилен-пропиленового сополимера (ВМК, содержание пропилена 40 мол. %).

те [10] наблюдали рост величины r_1r_2 для нефракционированных образцов сополимеров и их отдельных фракций с повышением способности ТМК к стереорегулированию.

Интересно отметить следующие особенности полимеризации на ТМК с низким содержанием титана, обладающим минимальной стереоспецифической способностью (табл. 1, образец 2): минимальное значение индекса изотактичности пропиленовых триад ($\Pi\text{T} = 42\%$); высокое значение произведения констант сополимеризации ($r_1r_2 = 4.1$) и высокая неоднородность этилен-пропиленовых сополимеров по данным фракционирования [1]; повышенная активность в процессах гомополимеризации этилена и пропилена и сополимеризации этилена с пропиленом по сравнению со "стандартным" катализатором (табл. 1, образец 3) [1, 11].

Перечисленные экспериментальные данные могут свидетельствовать о существовании дополнительных низкостереоспецифических активных центров на поверхности катализатора, отличающихся по своей реакционной способности.

Следует отметить высокую региоспецифичность исследуемых Ti-содержащих катализаторов: в сополимерах 1–6 не обнаружена инверсия

пропиленовых звеньев, что согласуется с большинством литературных данных.

Микроструктура сополимеров этилена с пропиленом, полученных на катализаторах с пониженной региоспецифичностью

В табл. 2 представлены данные по микроструктуре этилен-пропиленовых сополимеров, полученных на катализаторах с низкой региоспецифичностью, т.е. допускающих вторичное внедрение пропилена по активной связи металл–углерод. Видно, что региоспецифичность катализаторов, характеризуемая долей метиленовых последовательностей $-(\text{CH}_2)_2-$ и $-(\text{CH}_2)_4-$, а также индекс изотактичности пропиленовых триад уменьшаются в ряду: $\text{VCl}_4/\text{MgCl}_2 + \text{AlR}_3 > \text{Zr}((\text{BH}_4)_4/\text{SiO}_2) > \text{CrO}_3/\text{SiO}_2$. Соответственно наименьшее содержание пропиленовых блоков в этилен-пропиленовом сополимере получено на окиснохромовом катализаторе ($-(\text{CH}_2)_1-$ составляет 19, табл. 2, образец 3). Это, по-видимому, связано с тем, что после вторичного внедрения пропиленового звена обычно внедряется этилен.

Интересно отметить, что все катализаторы практически не полимеризуют пропилен, но об-

Таблица 3. Микротактичность пропиленовых триад для отдельных фракций ЭПС

Катализатор	Фракция* сополимера	Доля фракции, мас. %	C_3H_6 во фракции, мол. %	ИТ, %	Содержание триад, %					
					PPP	EPP	EPE	PEP	EEP	EEE
$TiCl_3 + TiBA$	Исходный образец	100	43	75	18	15	10	11	19	28
	I	38	50	71	20	15	12	11	21	22
	II	53	40	—	19	11	10	9	19	32
TMK^{**}	Остаток	9	21	65	10	6	5	4	11	63
	Исходный образец	100	40	65	11	17	13	11	22	27
	III	22	51	73	16	21	14	10	22	18
	IV	40	42	61	12	16	14	12	24	23
	II	21	34	76	9	13	10	10	23	35
BMK^{***}	Остаток	41	35	60	10	12	10	10	23	33
	Исходный образец	100	36	50						
	III	44	41	54						
	I	47	37	47						
Остаток		9	—	—						

* Выделены указанными растворителями при температуре кипения: I – пентаном, II – гексаном, III – эфиром, IV – эфиром + пентаном.

** Состав катализатора указан в табл. 1, опыт 3 и *** в табл. 2, опыт 1.

ладают высокой относительной активностью пропилена при сополимеризации с этиленом [2–4].

Сополимеры, полученные на ВМК, характеризуются меньшими значениями $r_1 r_2$ и более низкой микротактичностью пропиленовых триад по сравнению с сополимерами, полученными на ТМК (ср. табл. 1, образец 3 и табл. 2, образец 1б), однако, эти величины значительно выше, чем для традиционных растворимых ванадиевых систем (табл. 2, образец 1а и образцы 4, 5). Интересно отметить, что изотактичность пропиленовых триад незначительно возрастает при увеличении содержания пропилена в сополимере от 36 до 73 мол. % (табл. 2, образцы 1а, 1б).

Микроструктура отдельных фракций сополимеров

В табл. 3 представлены результаты фракционирования сополимеров, полученных на $TiCl_3$, ТМК и ВМК методом последовательной экстракции органическими растворителями. Видно, что сополимеры неоднородны по составу: легко растворимые фракции содержат в 1.5–2 раза больше пропилена, чем остатки, что характерно для этилен-пропиленовых сополимеров, полученных на гетерогенных катализаторах. Микротактичность пропиленовых триад слабо изменяется во фракциях с разной растворимостью (табл. 3), хотя содержание пропилена при этом меняется в 1.5–2 раза. Общее количество пропиленовых триад PPP при этом удовлетворительно коррелирует с составом

сополимера и уменьшается с понижением растворимости фракции.

В работах [8, 10, 13, 14] обсуждается взаимосвязь между стереоспецифичностью активных центров Ti-содержащих катализаторов и их избирательностью по отношению к различным мономерам в процессе сополимеризации. Так, по мнению Kakugo с сотр. [13] на изотактических активных центрах катализатора $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3-Al(C_2H_5)_2Cl$ образуются обогащенные пропиленом сополимеры, на атактических центрах – сополимеры с большим содержанием этилена. С этими различиями авторы связывают широкое распределение этилен-пропиленовых сополимеров по составу. К аналогичному выводу о повышенной сополимеризующей способности высокостереоспецифических активных центров ТМК пришли авторы работы [8] при изучении сополимеризации этилена с пропиленом на ТМК в сочетании с этилбензоатом. Однако Soga с сотр. [14] не нашли различий ни в константах сополимеризации, ни в характере распределения мономерных звеньев в сополимерах этилена с пропиленом при сополимеризации на высокостереоспецифическом катализаторе состава $TiCl_3 + Cp_2Ti(CH_3)_2$ и неспецифическом катализаторе $TiCl_3/MgCl_2 + Al(C_2H_5)_3$.

Представленные данные (табл. 3) о близких значениях микротактичности пропиленовых триад для различных фракций этилен-пропиленовых сополимеров, а также опубликованные ранее малоотличающиеся значения констант сополимеризации этилена с пропиленом для катализаторов с различной способностью к стереорегулированию

[1] в сочетании с данными о композиционной неоднородности этилен-пропиленовых сополимеров показывают, что нет простой связи между стереоспецифичностью активных центров, их сополимеризующей способностью и композиционной неоднородностью сополимеров.

Авторы выражают благодарность С.А. Сергееву, Т.Б. Микенас, Т.М. Ивановой, В.Н. Панченко за предоставленные образцы катализаторов, А.В. Головину за снятие спектров ЯМР ^{13}C и Г.Д. Букатову за полезное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zakharov V.A., Yecheskaya L.G., Bukatov G.D.* // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 12. S. 2865.
2. *Yecheskaya L.G., Bukatov G.D., Zakharov V.A., Novos A.V.* // Makromol. Chem. 1987. B. 188. № 11. S. 2573.
3. *Zakharov V.A., Yecheskaya L.G., Bukatov G.D.* // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 3. S. 559.
4. *Panchenko V.N., Zakharov V.A., Echevskaya L.G., Nesterov G.A.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 5.
5. *Cheng H.N., Smith D.A.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 6. P. 2065.
6. *Randall J.* // Macromolecules. 1978. V. 11. № 1. P. 33.
7. *Abis L., Bacchilega G., Milani F.* // Makromol. Chem. 1986. B. 187. № 8. S. 1879.
8. *Wu Q., Yang N.-L., Lin S.* // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 1. S. 89.
9. *Makino K., Tsuda K., Takaki* // Polymer. № 11. 1992. V. 33. P. 2416.
10. *Sacchi M.C., Shan C., Forlini F., Tritto I., Locatelli P.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1993. V. 14. P. 231.
11. *Zakharov V.A., Mikenas T.B., Maxmarulin C.I., Poluboyarov B.A., Pankrat'ev Yu.D.* // Кинетика и катализ. 1988. V. 29. P. 1267.
12. *Kashiwa N., Mizuno A., Minami S.* // Polym. Bull. 1984. V. 12. № 1. P. 109.
13. *Kakugo M., Miatake T., Mizunuma K., Kawai Y.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2309.
14. *Soga K., Uozumi T., Park J.R.* // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 12. S. 2853.

Microtacticity of Ethylene–Propylene Copolymers Prepared with Supported Catalysts of Different Composition

L. G. Echevskaya and V. A. Zakharov

*Boreskov Institute of Catalysis; Siberian Division, Russian Academy of Sciences
pr. Akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

Abstract—Microtacticity of propylene triads in ethylene–propylene copolymers prepared with supported titanium–magnesium catalysts of different stereospecificity, vanadium–magnesium catalysts of $\text{VCl}_4/\text{MgCl}_2 + \text{AlR}_3$ type, and $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4/\text{SiO}_2$ and $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts (both are active without organoaluminum cocatalysts) was studied by ^{13}C NMR spectroscopy. Copolymers prepared with titanium–magnesium catalyst containing stereoregulating additives show the highest microtacticity. Copolymers synthesized with catalysts of lower regiospecificity, especially with the chromium oxide catalyst, show minimal microtacticity of the propylene triads.