

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА И ИЗОПРЕНА

*Н. С. Волкова, Г. В. Хутарева, Б. А. Кренцель,
З. А. Роговин, А. В. Топчиев*

Стереорегулярный полипропилен и получаемые на его основе нити и пленки обладают комплексом технически ценных свойств, но имеют существенный недостаток, ограничивающий их применение в ряде ответственных областей, в частности для производства высокопрочного корда. Этот недостаток заключается в сравнительно низкой температуре размягчения и, соответственно, в значительном снижении прочности полипропиленовой нити при повышении температуры. Так, например, при повышении температуры до 80° прочность волокна снижается на 40%, а при 100° начинается течение волокон [1]. Если бы удалось устранить этот недостаток, возможность использования высокопрочного эластичного полипропиленового волокна для производства корда стала бы, по-видимому, вполне реальной.

Одним из возможных решений этой сложной и практически важной задачи является образование небольшого числа химических связей между макромолекулами пропилена. Образование химических связей (вулканизация) полипропилена может быть осуществлено различными методами. Одним из наиболее перспективных и интересных методов является синтез полипропилена, содержащего небольшое количество звеньев диена (например, изопрена) с последующей вулканизацией полученного сополимера по месту двойных связей (так же, как при вулканизации бутилкаучука). Исходя из этого предположения, мы синтезировали сополимер полипропилена и изопрена и провели предварительные опыты по его вулканизации; полученные результаты вкратце излагаются в данной статье.

Синтез сополимера пропилена и изопрена. Сополимеризацию пропилена с изопреном проводили в автоклаве при давлении 8–10 атм в присутствии катализаторов на основе алюминийорганических соединений и галогенидов титана по ранее описанной двумя из нас методике [2]. В качестве растворителя использовали высушенный, тщательно очищенный *n*-гептан. Концентрация катализатора в растворе гептана составляла 4 вес. %. При сополимеризации как катализаторы применялись $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_3$. Условия и результаты этих опытов приведены в табл. 1.

По окончании сополимеризации реакционную смесь обрабатывали абсолютированным изопропиловым спиртом для удаления остатков катализатора и полученный сополимер сушили при 50–60° в вакууме до постоянного веса. Для каждого образца определяли: степень непредельности, характеристическую вязкость в декалине при 120°, температуру плавления, выход сополимера. Одновременно определяли содержание аморфной фракции по растворимости в толуоле при 20°; в порядке сравнения по общепринятой методике была определена растворимость сополимера в эфире и гептане. Увеличение концентрации изопрена заметно ска-

зывается на снижении выхода сополимера при реакции в присутствии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$; одновременно повышается содержание аморфной фракции, растворимой в эфире.

Таблица 1

Условия получения и свойства сополимеров пропилена с изопреном

Концентрация изопрена, вес. %	Получено полимера, г	Характеристическая вязкость, $[\eta]$	Т. пл., °C	Растворимость (вес. %)		Содержание изотактического сополимера
				в эфире	в гептане	
Система $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$, молярное соотношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4 = 3:1$; температура опыта 50–60°						
0	148	1,80	157–162	30,0	25,0	45,0
1,0	133	1,60	155–158	34,0	26,0	40,0
2,5	103	1,50	150–156	33,0	29,0	38,0
5,0	30	1,30	148–157	41,0	31,0	28,0
7,5	22	1,58	142–149	60,0	25,5	14,5
10,0	20	1,60	150–156	56,0	32,0	12,0
Система $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_3$, молярное соотношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_3 = 1:1$; температура опыта 70°						
0	210	1,80	156–160	13,0	41,0	46,0
2,5	190	1,80	154–160	15,0	59,0	36,0
5,0	190	1,50	154–163	15,5	52,5	32,0
7,5	195	2,00	143–150	16,0	27,0	57,0

В полученном сополимере было определено число звеньев диена по количеству двойных связей. Непредельность устанавливали взаимодействием дигалоидов СИJ, присоединяющихся к сополимеру по месту двойной связи. Этот метод обычно используют для бутилкаучуков, содержащих 1–5% диена (бутадиена или изопрена). Полученные данные, приведенные в табл. 2, показывают, что число двойных связей в сополимере закономерно повышается с увеличением количества изопрена, использованного в реакции сополимеризации.

Распределение элементарных звеньев изопрена в кристаллической и аморфной фракциях полипропилена неравномерно. Основное количество изопрена, характеризуемое наличием двойных связей (степень непредельности), находится в аморфной фракции (табл. 3). Такое распределение вполне понятно, так как с увеличением содержания изопрена в молекуле сополимера регулярность его структуры уменьшается; соответственно понижается кристалличность образца и увеличивается его растворимость в толуоле.

Исследование возможности вулканизации сополимеров пропилена и изопрена. Для исследования возможности вулканизации были взяты образцы сополимера со степенью непредельности 1,33–1,8%, т. е. с такой же непредельностью, как препараты бутилкаучука, степень непредельности которого составляет 1,4–1,5%. Для вулканизации сополимера были использованы методы, применяемые для вулканизации различных типов каучука и, в частности, бутилкаучука.

Таблица 2

Влияние количества изопрена, применяемого при полимеризации, на непредельность получаемого сополимера

Концентрация изопрена в растворе гептана	Непредельность сополимера, мол. %	
	I	II
1,0	0,375	—
2,5	0,455	0,510
5,0	0,974	1,260
7,5	—	1,840
10,0	1,33–1,54	—

Примечание. Сополимер I получен на катализаторе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$; сополимер II на катализаторе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_3$.

Таблица 3

Степень непредельности кристаллической и аморфной фракций сополимера пропилена с изопреном

Название препарата	Концентрация изопрена в растворе гептана, вес. %	Количество продукта, % от веса сополимера	Непредельность, %	Применение
1. Нефракционированный сополимер:	5	100	0,974	Полимеризацию проводили в присутствии катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$
	—	62,4	0,124	
	—	29,82	2,11	
2. Нефракционированный сополимер:	10	100	1,34—1,54	То же
	—	68,6	0,28—0,37	
	—	26,6	4,2—4,75	
3. Нефракционированный сополимер:	2,5	100	0,506	Полимеризацию проводили в присутствии катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$
	—	87,4	0,0	
	—	10,2	1,3	
4. Нефракционированный сополимер:	7,5	100	1,81	То же
	—	87,2	0,422	
	—	11,0	6,05	

Приложение. Фракционирование проводили методом фракционного растворения в толуоле при 20°. В этих условиях растворяется аморфная фракция [3]. Введение большего или меньшего числа звеньев изопрена в макромолекулу сополимера (при добавлении при сополимеризации от 1 до 10 % изопрена) не влияет на характер термомеханических кривых этих сополимеров и, следовательно, на изменение текучести сополимера (рис. 1).

а) Вулканизация серой в присутствии ускорителей (по методике, применяемой для вулканизации бутилкаучука).

Состав вулканизующей смеси (в г на 100 г полимера): сера — 2,0, туурат — 1,3, каптакс — 0,65, окись цинка — 5,0, стеарин — 3,0; температура вулканизации 100—145°; длительность 30—120 мин. Вулканизацию осуществляли на прессах.

Так как стереорегулярный полипропилен малоустойчив к процессам окис-

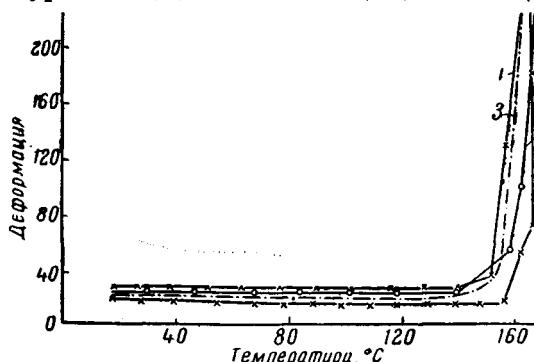


Рис. 1. Термомеханические свойства:
1 — полипропилен, 2 — сополимер 1%, 3 — с 5%, 4 — с 10% изопрена

литерной деструкции при повышенных температурах, то для устранения побочного процесса окислительной деструкции смеси сополимера и вулканизующих реагентов, полученной на вальцах, прогрев смеси осуществляли параллельно на воздухе и в вакууме в запаянных ампулах, из которых предварительно был откачен воздух при разряжении 10^{-6} м.м.

б) М е т о д у л ь т р а б ы с т р о й вулканизации обработкой сополимера полуухлористой серой (как парами S_2Cl_2 , так и 5%-ным раствором S_2Cl_2 в бензole). Длительность обработки 15—60 мин., температура 20°.

Раствором полуухлористой серы в бензole обрабатывали для обеспечения некоторого набухания сополимера в бензole и повышения тем самым возможности диффузии вулканизующего реагента в полимер.

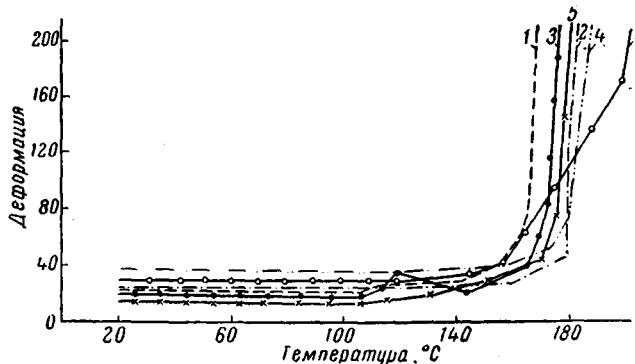


Рис. 2. Термомеханические свойства сополимера после вулканизации:

1 — сополимер прогрет при 100° 6 час., 2 — при 150° 2 час.,
на воздухе, 3 — сополимер прогрет при 150° 2 час., 4 — при
100° 6 час., 5 — сополимер прогрет при 150° 2 час., 6 —
при 100° 6 час., в вакууме

Для определения количества химических связей между макромолекулами сополимера в результате указанных обработок проводили следующие определения: а) количества связанной серы после процесса вулканизации; б) изменения степени непредельности сополимера; в) изменения характера термомеханических кривых сополимера до и после вулканизации.

Количество связанной серы в образцах после вулканизации определяли по методике, принятой в резиновой промышленности — экстракцией ацетоном свободной серы из образца, подвергнутого вулканизации, и последующим определением количества связанной (не экстрагируемой) серы обычными методами. Однако контрольные опыты показали, что из вальцованных плотных образцов как сополимера, так и полипропилена удалить свободную серу невозможно. Так, например, в провальцованным вместе с серой препарате полипропилена после экстракции ацетоном в течение 26—36 час. остается 0,9% связанной серы. Для повышения температуры экстракции растворителем серы вместо ацетона служил циклогексанон; но и этим растворителем не удалось полностью удалить серу из смеси ее с полипропиленом. Поэтому определение количества связанной серы для характеристики числа химических связей, образующихся между макромолекулами, в данном случае не может быть использовано.

Показателем изменения свойств полимера в результате образования химических связей между макромолекулами является характер термомеханических кривых (изменение текучести материала при повышении температуры), определяемый различными методами, в частности, на весах Каргина. При возникновении химических связей между макромолекулами текучесть материала должна резко снизиться, а при наличии большого числа связей полимер вообще не должен течь при повышении температуры. Характер термомеханических кривых тоже должен резко измениться. Испытания показали, что химические связи между макромолекулами сополимера при вулканизации в описанных выше условиях не образуются. Как видно из данных рис. 2, термомеханические кривые сополимера после вальцевания его с вулканизующей смесью и последую-

щего прогрева как на воздухе, так и в вакууме в течение различного времени и при различных температурах не изменяются. Не изменяется и степень непредельности сополимера.

Следовательно, химические связи между макромолекулами в указанных условиях проведения вулканизации не образовались; отрицательные результаты были получены и при вулканизации полухлористой серой в обоих вариантах.

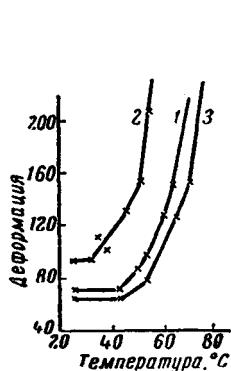


Рис. 3

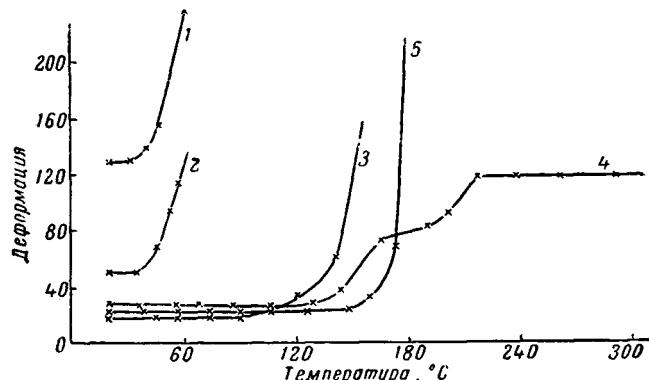


Рис. 4

Рис. 3. Термомеханические свойства:

1 — исходная фракция, 2 — аморфная фракция сополимера, вулканизированного на воздухе, 3 — то же, в вакууме

Рис. 4. Термомеханические свойства до и после облучения

1 — аморфная фракция, облученная γ -лучами (50 млн. рентген), 2 — то же, необлученная, 3 — нефракционированный образец СПИ-12, облученный на воздухе (150 млн. рентген), 4 — то же в вакууме (150 млн. рентген), 5 — тот же образец; необлученный

Для выяснения принципиальной возможности вулканизации сополимера пропилена с изопреном серой была проведена вулканизация аморфной фракции сополимера, обладающей наиболее высокой степенью непредельности (6,11%). Эта фракция была смешана на вальцах с вулканизующей смесью и подвергнута прогреву в тех же условиях; но, как видно из данных рис. 3, характер термохимических кривых для этой фракции после вулканизации также не изменился. Поэтому для образования химических связей между макромолекулами сополимера мы попытались использовать не химические, а физические методы и, в частности, метод радиационного облучения γ -лучами.

Синтезированный нами стереорегулярный сополимер пропилена и изопрена был облучен γ -лучами различной интенсивности¹. Были применены дозы облучения от 15 до 150 млн. рентген, причем его проводили как на воздухе, так и в высоком вакууме. Для облученных образцов было определено изменение числа двойных связей и молекулярного веса (путем вискозиметрических измерений), а также сняты термохимические кривые. Полученные результаты приведены в табл. 4 и на рис. 4.

Как видно из этих данных, при облучении дозами различной интенсивности на воздухе происходит значительная деструкция сополимера, что приводит к снижению начальной температуры текучести этого материала после облучения. Химические связи между макромолекулами в этих условиях обработки не образуются и, соответственно, характер термомеханических кривых этих препаратов не изменяется. После облучения максимальной примененной нами дозой 150 млн. рентген в вакууме наблюдается образование химических связей между макромолекулами, что подтверждается резким изменением характера термомеханической кривой этого препарата. Данные рис. 4 показывают, что этот препарат не размяг-

¹ Облучение было осуществлено в Физико-химическом институте им. Карпова Ю. М. Малинским, которому мы выражаем благодарность.

Таблица 4

Изменение степени непредельности и значения удельной вязкости для препаратов сополимера, пропилена и изопрена после облучения

Условия облучения		Свойства препарата			
доза (млн. рентген)	Характер среды	степень непредельности, %		уд. вязкость 0,25%-ного раствора	
		до облучения	после облучения	до облучения	после облучения
15	воздух	1,8	0,47	0,4	0,07
15	вакуум	1,8	0,98	0,4	0,37
50	воздух	1,8	0,54	0,4	0,07
50	вакуум	1,8	0,97	0,4	нерасторим
150	воздух	1,8	0,71	0,4	0,014
150	вакуум	1,8	0,95	0,4	нерасторим

Приложение. Для облучения использовали сополимер пропилена с изопреном (7,5%), полученный на катализаторе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_3$.

чается при температурах, при которых исходный препарат полипропилена начинает течь (160°) и при дальнейшем повышении температуры даже до 280° такой материал не размягчается. По-видимому в этих условиях и может быть осуществлена радиационная вулканизация стереорегулярного сополимера пропилена и изопрена.

Выводы

1. Синтезирован стереорегулярный сополимер пропилена и изопрена, содержащий незначительные количества диеновых звеньев.
2. Исследована возможность вулканизации полученного сополимера. Показано, что образование химических связей между макромолекулами при использовании химических методов вулканизации не имеет места.
3. Вулканизация стереорегулярного сополимера пропилена и изопрена могла быть осуществлена только методом радиационного облучения лучами высокой интенсивности в вакууме.

Московский текстильный
институт
Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
1 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Нечаева, З. А. Роговин, Химические волокна, 1, № 6, 1959.
2. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, И. М. Толчинский, Г. В. Гарнишевская, Докл. АН СССР, 114, 113, 1957.
3. З. А. Роговин, Т. В. Дружинина, Научн. докл. высш. школы., 1, 139, 1958.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF STEREOREGULAR PROPYLENE-ISOPRENE COPOLYMERS

N. S. Volkova, G. V. Khutareva, B. A. Krentsel, Z. A. Rogovin,
A. V. Topchiev

Summary

A method has been developed for the synthesis of stereoregular propylene-isoprene copolymers. The possibility of vulcanizing the copolymers by various methods and the effect of various treatments on their thermal and mechanical properties have been investigated.