

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VII

№ 10

УДК 541.64+678.01: 53+678: 742

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

*П. Е. Матковский, Н. Д. Заворожин, Н. М. Чирков,
Ю. В. Киссин, И. Д. Леонов*

В связи с отсутствием ненасыщенности в макромолекулах, серная вулканизация этилен-пропиленовых каучуков (ЭПК) невозможна, а перекись обладает целым рядом недостатков [1]. Для придания ЭПК ненасыщенности получают тройные сополимеры, состоящие из этилена, пропилена и какого-нибудь диена [2—5].

Нами исследовалась сополимеризация этилена и пропилена совместно с ацетиленом в присутствии каталитической системы, состоящей из хлорокиси ванадия и триизобутилалюминия.

Экспериментальная часть

Сополимеризацию этилена, пропилена и ацетиленова производили в термостатированном стальном реакторе при постоянном перемешивании в среде сжиженного пропилена. Установка и методика были такими же, как и в работах [6, 7]. Ацетилен получали из карбода кальция и очищали от посторонних примесей пропусканием его через колонки, заполненные серной кислотой, раствором щелочи, гранулированной окисью алюминия и очистительной массой, приготовленной по прописи Гранжона [8]. Ацетилен вводили в реактор совместно с этиленом из емкости, содержащей смесь газов с заданным молярным соотношением. Общее давление в процессе сополимеризации поддерживали постоянным. Сополимеризацию прерывали введением этанола при помощи специально приспособленного шприца. Полученные полимеры отмывали этанолом, сушили в вакууме при 50° и взвешивали.

В работе использовали пиролизный этилен и пропилен. Согласно контрольным анализам они имели следующие характеристики.

Этилен имел чистоту не менее 99,6 об. %. В этилене содержались примеси (об. %): метан $\leqslant 0,03$, этан $\leqslant 0,13$, пропан $\leqslant 0,07$, азот $\leqslant 0,052$, кислород $\leqslant 5$ частей на миллион, ацетилен $\leqslant 10$ частей на миллион; окись и двуокись углерода $\leqslant 30$ частей на миллион, серусодержащие соединения $\leqslant 1,5$ частей на миллион.

Пропилен содержал основного вещества не менее 99,2 об. %. В пропилене содержались примеси (об. %): пропан $\leqslant 0,4$, этан $\leqslant 0,3$, диены $\leqslant 0,03$, метан $\leqslant 60$ частей на миллион.

Содержание кислорода, ацетиlena, азота, окислов углерода и серусодержащих соединений не превышало в общей сумме 50 частей на миллион.

Содержание влаги в этилене и пропилене соответствовало точке росы -65° (не более 4 $\text{мг}/\text{м}^3$ при нормальных условиях).

Этилен и пропилен подвергали дополнительной очистке по методике, описанной в работе [15]. После дополнительной очистки содержание примесей в мономерах не превышало 0,1 об. %. Ацетилен имел чистоту не менее 99,9 об. %.

Результаты и обсуждение

В результате сополимеризации этилена, пропилена и ацетиленова получаются сополимеры с низкой степенью кристалличности.

Зависимость выхода сополимеров, полученных при -20° в сжиженном пропилене (170 мл), и их свойств от молярного соотношения этилена к ацетилену в исходной смеси приведена в таблице.

Зависимость выхода и свойств сополимеров от молярного соотношения этилена к ацетилену в исходной смеси

Парциальное давление смеси $C_2H_4 + C_2H_2$, atm	Молярное соотношение $C_2H_4 : C_2H_2$ в исходной смеси	Выход сополимера за 10 мин, г	$[\eta]^*$, дж/г	Содержание пропилена в сополимерах, мол. %	Окраска сополимера
1,8	17,7	0,78	0,63	--	Черная
1,8	38,5	0,93	1,5	--	Черно-фиолетовая
1,8	98,0	1,53	2,6	--	Фиолетовая
1,8	373,0	3,4	4,1	43	Сине-фиолетовая
3,6	17,7	0,87	1,8	33	Черно-фиолетовая
3,6	38,5	2,43	2,5	34	Фиолетовая
3,6	98,0	2,97	3,1	--	Сине-фиолетовая
3,6	373,0	4,70	4,9; 5,2	--	Фиолетово-голубая
3,6	930,0	6,6	--	23—25	Слабо-голубая
3,6	2472,0	15,54	5,4	--	Белая
3,6	5023,0	18,76	5,6	28—29	Белая

* Характеристическую вязкость ($[\eta]$) сополимеров определяли в тетралине при 135° . ** Содержание пропилена в тройных сополимерах определяли по ИК-спектрам образцов (UR-10) по методике Гесла [9].

Из таблицы видно, что увеличение содержания ацетиленена в исходной смеси мономеров приводит к резкому понижению выхода сополимера и к уменьшению характеристической вязкости.

Полученные продукты являются сополимерами этилена, пропилена и ацетиленена, а не смесью гомополимеров, что подтверждается полной растворимостью их в тетралине при 135° (раствор окрашен), в то время как гомополимеры ацетиленена даже при этих условиях в тетралине нерастворимы. Образцы сополимеров не содержат парамагнитных частиц (сигнал ЭПР не наблюдается).

Увеличение содержания ацетиленена в исходной смеси мономеров (и в сополимере) приводят к увеличению жесткости сополимера не только за счет увеличения блоков, построенных из сопряженных ацетиленовых звеньев, но, возможно, и вследствие усиления межмолекулярного взаимодействия. Это подтверждается повышением температуры стеклования сополимеров (рис. 1), от -71° (молярное соотношение $C_2H_4 : C_2H_2 \approx 930$) до -30° (молярное соотношение $C_2H_4 : C_2H_2 = 17,7$).

По-видимому, вследствие того, что константа относительной активности ацетиленена выше констант относительной активности этилена и пропилена, получаемые сополимеры даже при малой концентрации ацетиленена в зоне реакции содержат блоки, построенные из ацетиленовых звеньев. Получаемые сополимеры окрашены, а окраска их может быть обусловлена в данном случае только наличием сопряженных двойных связей, образующихся при присоединении ацетиленена к ацетиленовым звеньям растущей макромолекулы. Наличие сопряженных двойных связей в макромолекулах сополимеров делает перспективной возможность их модификации по реакции Дильса — Альдера.

Для проверки этого предположения изучалось взаимодействие окрашенных тройных сополимеров с малеиновым ангидридом (МА) в расплаве

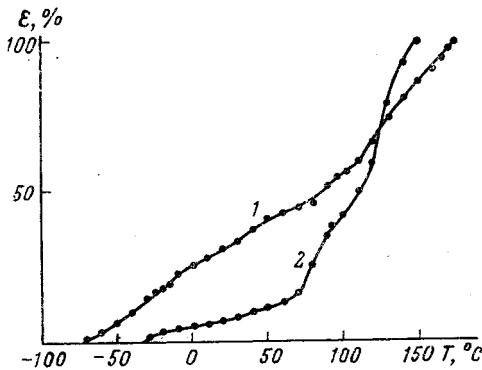


Рис. 1. Термомеханические кривые тройных этилен-пропилен-ацетилененовых сополимеров. Нагрузка 100 г

Сополимеры получены при молярном соотношении этилена к ацетилену в исходной смеси мономеров, равном 930 (1) и 17,7 (2)

и сополимера и с тетрацианэтиленом (ТЦЭ) в растворе в тетрагидрофуране при 100—130°. Уже после 5—20 мин. протекания реакции модификации интенсивная окраска сополимеров полностью исчезает и образуются бесцветные аддукты. Взаимодействие ТЦЭ с сополимером протекает через стадию образования π-комплекса [11], придающего раствору ярко-оранжевый цвет.

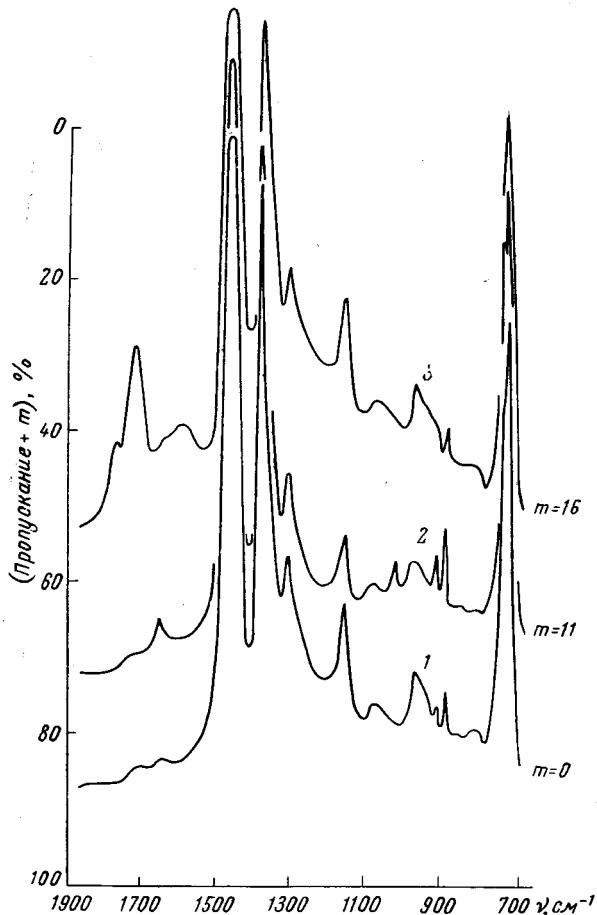
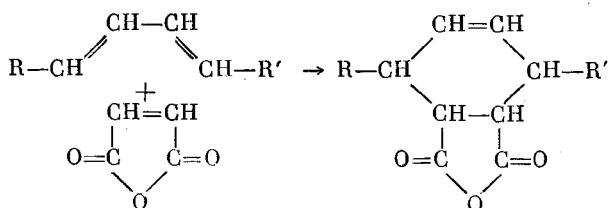


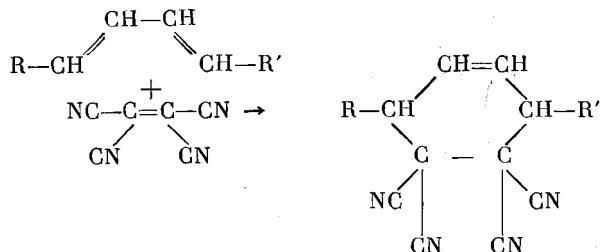
Рис. 2. Типичные ИК-спектры двойных, тройных и модифицированных малеиновым ангидридом сополимеров:

1 — этилен-пропиленовый сополимер; 2 — этилен-пропилен-акрилонитриловый сополимер, полученный при молярном отношении этилена к акрилонитрилу в исходной смеси, равном 17,7; 3 — этилен-пропилен-акрилонитриловый сополимер, модифицированный малеиновым ангидридом

Аддукты сополимеров, независимо от природы диенофила, были бесцветными, что свидетельствует об исчезновении непрерывного сопряжения в блоках, построенных из сопряженных двойных связей.

Диенофилы с сополимером взаимодействуют, по-видимому, обычным образом [11, 12]:





На рис. 2 приведены ИК-спектры сополимеров и ИК-спектр аддукта тройного сополимера с малеиновым ангидридом. ИК-спектры полимеров снимали на приборах UR-10 и ИКС-14 в области $2000 - 700 \text{ см}^{-1}$.

В ИК-спектре тройного сополимера, в отличие от спектра этилен-пропиленового сополимера, содержится полоса 1015 см^{-1} , как и в спектре полиацетилен [10] (рис. 2), которая, по-видимому, соответствует $-\text{CH}=\text{CH-транс-сопряженным двойным связям}$ [13]. По мере увеличения содержания ацетилена в сополимерах наблюдается увеличение количества винилиденовых (полоса 890 см^{-1}) и винильных связей (полосы 910 и 1645 см^{-1}) в результате ограничения роста цепи ацетиленом, что соответствует понижению характеристической вязкости (таблица и рис. 3).

Рис. 3. ИК-спектры этилен-пропилен-акриловых сополимеров, полученных при различных молярных соотношениях этилена к ацетилену (n) в исходной смеси мономеров:
 1— $n = 17.7$; 2— $n = 38.5$; 3— $n = 930$; 4— $n = 5023.0$

Сопоставление спектра аддукта со спектром тройного сополимера показывает, что в результате модификации тройного сополимера исчезает непрерывная сопряженность в блоках, построенных из *транс*-сопряженных двойных связей (исчезает полоса 1015 см^{-1}). В спектре аддукта появляется полоса средней интенсивности в области 1718 см^{-1} , которую можно отнести к карбонильным группам. В процессе отмыки полимера от избыточного МА, по-видимому, происходит гидролиз ангидридных групп с образованием двух карбоксильных групп. Это подтверждается отсутствием поглощения в области $1200-1300 \text{ см}^{-1}$, характерного для валентных колебаний С—О—С в циклических ангидридах [14], а также низким значением частоты карбонила и наличием слабой полосы у 1767 см^{-1} . Следует отметить, что в спектре аддукта сохраняется полоса 890 см^{-1} , характеризующая винилиденовую иенасыщенность.

Исходя из схемы реакции Дильса — Альдера следует ожидать наличия в полимере $-\text{CH}=\text{CH}-$ -транс-одиночной ненасыщенности. Однако однозначных доказательств этого получить не удалось. Хотя в спектре и существует полоса 970 см^{-1} , характерная для таких структур [[14], стр. 69], но поглощение в этой области характерно и для этилен-пропиленового сополимера (рис. 2, кривая 1).

Наличие в полимерах ненасыщенности делает вероятной серную вулканизацию этих каучуков, а наличие карбоксильных групп — спивку при

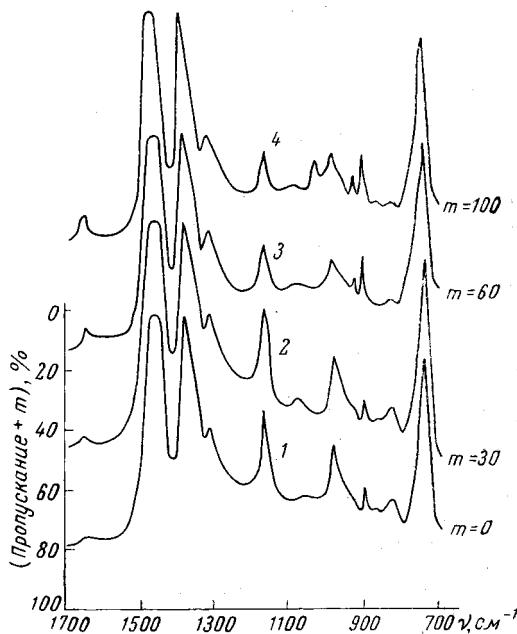


Рис. 3. ИК-спектры этилен-пропилен-ацетиленовых сополимеров, полученных при различных молярных соотношениях этилена к ацетилену (n) в исходной смеси мономеров:
 $1 - n = 17,7; \quad 2 - n = 38,5; \quad 3 - n = 930; \quad 4 - n = 5023,0$

помощи окислов металлов, а также использование их в качестве ионообменных смол.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить И. Н. Мусаелян за снятие термомеханических кривых.

Выводы

1. Изучена тройная сополимеризация этилена, пропилена и ацетиленов в сжиженном пропилене в присутствии $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$.

Установлено, что повышение содержания ацетиленов в исходной смеси мономеров приводит к понижению выхода продукта, уменьшению характеристической вязкости и углублению интенсивности окраски сополимеров.

2. Показана возможность модификации тройных сополимеров по реакции Дильса — Альдера.

3. Описаны ИК-спектры полученных полимеров.

Институт химии нефти
и природных солей АН КазССР
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schmidt, Kautschuk und Gummi, **17**, 8, 1964.
2. J. D. Roche, Rubber Age, **93**, 921, 1963.
3. H. E. Haxo, W. R. Bingham, W. G. Whitehouse, Rubber Age, **94**, 255, 1963.
4. G. Natta, G. Crespi, J. Polymer Sci., **61**, 83, 1962.
5. G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi, A. Valvassori, G. Sartori, Rubber Chem. and Technol., 1963, 988.
6. О. Н. Пирогов, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **5**, 715, 1963.
7. И. Н. Мешкова, Г. П. Белов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков. Пласт. массы, 1963, № 7, 9.
8. М. Гранлон, франц. пат. 437137, 1913; пат. США 1074504, 1913; Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетиленов, Изд. иностр. лит., 1947, стр. 23, 63.
9. T. Gössl, Makromolek. Chem., **42**, 1, 1960.
10. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, Lincei, **25**, 3, 1958; Р. М. Асеева, Ю. Г. Асеев, А. А. Берлин, В. И. Касаточкин, Ж. структ. химия, **6**, 47, 1965.
11. Р. Ремон, Успехи химии, **31**, 1257, 1962.
12. А. С. Онищенко, Дienenовый синтез, Изд. АН СССР, 1963.
13. А. А. Берлин, А. М. Дубинская, Ю. П. Монковский, Высокомолек. соед., **6**, 1938, 1964.
14. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963, стр. 178, 243.
15. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **3**, 1161, 1961.

PREPARATION AND PROPERTIES OF COPOLYMERS OF ETHYLEN, PROPYLENE AND ACETYLENE

*P. E. Matkovskii, N. D. Zavorokhin, N. M. Chirkov,
Yu. V. Kissin, I. D. Leonov*

Summary

It has been studied copolymerization of ethylene and propylene with acetylene in presence of catalytic system vanadium chlorooxide — triisobutyl aluminium in liquid propylene. Increase of acetylene content in the monomer mixture brings about decrease of polymer yield, decrease of its intrinsic viscosity and deepening of color of the copolymers. It is shown the way of modification of the triple copolymers on Diels — Alder reaction. It have been described IR-spectra of the copolymers.