

УДК 66.095.26:678.742-13

ВТОРИЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА  
С ПРОПИЛЕНОМ И ЦИКЛООКТАДИЕНОМ-1,5  
ИЛИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМЭ. Р. Долинская, Л. М. Коробова, И. А. Лившиц,  
И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов

Сополимеризация этилена (Э) с пропиленом (П) и дициклопентадиеном (ДЦП) или циклооктадиеном-1,5 (ЦОД) в присутствии катализаторов Циглера — Натта изучалась рядом авторов [1—5]. Эти работы посвящены главным образом изучению свойств конечных сополимеров.

При исследовании сополимеризации Э и П и ДЦП или ЦОД нами было замечено, что условия полимеризации оказывают существенное влияние на свойства полученных сополимеров. В ряде случаев наблюдалось возрастание характеристической вязкости сополимера по ходу реакции, увеличение содержания нерастворимой формы и ухудшение физико-механических показателей вулканизатов. Можно было полагать, что двойная связь диенового звена растущей цепи сополимера не остается инертной в процессе сополимеризации, а принимает участие во вторичных реакциях под влиянием компонентов каталитической системы\*.

С целью выяснения влияния условий сополимеризации на протекание вторичных реакций при сополимеризации Э с П и ЦОД или ДЦП в настоящей работе проведены исследования по сополимеризации Э с П и 1,5-ЦОД- $C^{14}$ -1,3,5,7 и ДЦП, меченным тритием, в присутствии каталитической системы  $AlR_2Cl - VCl_4$ .

## Экспериментальная часть

Пропилен получали дегидратацией изопропилового спирта над окисью алюминия. После очистки содержание пропилена составляло 99,6—99,8%; сумма содержания этана, этилена и пропана — не более 0,4%; аллена и ацетиленистых соединений — до 2 частей на миллион (ч/м); кислорода и сернистых соединений — не более 1 ч/м.

Этилен нефтяного происхождения; содержание этилена — не менее 99,6%; этана — до 0,4%; ацетилена, кислорода, сероорганических соединений — не более 1 ч/м; содержание  $CO$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  — не более 5, 10 и 0,2 ч/м, соответственно.

Аргон — марки «чистый» дополнительно очищали на системе, состоящей из колонок с окисью алюминия, цеолитами 4а и хромовоникелевым катализатором.

Водород электролитический, содержание водорода не менее 99,7 об.%, кислород — отсутствует.

Гептан эталонный, обрабатывали 20%-ным раствором едкого калия, концентрированной серной кислотой, сушили хлористым кальцием, свежепрокаленными цеолитами и перегоняли над литийгидридом в токе аргона. Очищенный таким образом гептан содержал воды не более 2 ч/м.

1,5-ЦОД- $C^{14}$ -1,3,5,7 синтезировали димеризацией бутадиена- $C^{14}$ -1,3 с удельной активностью 0,158 мкюри/г в присутствии комплекса бис-акрилонитрила никеля

\* После окончания наших исследований была опубликована работа [5], в которой приведены некоторые сведения о вторичных реакциях при сополимеризации Э, П и ДЦП.

и трифенилфосфита [6]. После многократной обработки металлическим натрием и ректификации получали хроматографически чистый 1,5-ЦОД-С<sup>14</sup>-1,3,5,7 (хроматограф марки «Griffin», полиэтиленгликольадионат (20%) на инзенском кирпиче, длина колонки 1,74 м; 130°) со следующими константами:  $t_{\text{кп.}} 150,5^\circ$ ,  $d_4^{20} 0,8812$ ;  $n_D^{20} 1,4931$ .

1,3-Бутадиен-С<sup>14</sup>-1,3 получали из тетрабромида бутадиена-С<sup>14</sup>-1,3 [7].

ДЦП, меченный тритием. Синтез ДЦП, меченного радиоактивным изотопом углерода С<sup>14</sup>, очень громоздок. Мы разработали метод получения ДЦП, меченного тритием, пользуясь способностью всех шести атомов водорода в циклопентадиене-1,3 (ЦПД) к изотопному обмену в щелочной среде [8].

Методика получения ДЦП, меченного тритием. 100 г ЦПД 100 г тритиевой воды активностью 1,8 мкюри/моль и 5 г октадециламина энергично встряхивали в течение 24 час. при комнатной температуре. Затем ЦПД, меченный тритием, подвергали димеризации в запаянной ампуле при нагревании до 70—100° в течение 6 час. Специальным опытом было показано, что ДЦП в реакции изотопного обмена не участвует.

Методика сополимеризации. Опыты проводили в атмосфере аргона, в условиях тщательного удаления следов кислорода и влаги из реактора, мономеров и растворителя. Полимеризацию вели в цилиндрических стеклянных реакторах емкостью 100—250 мл с впаянной пористой перегородкой. При сополимеризации смесь Э и П в мольном соотношении 1:1,5 поступала со скоростью 30 л/час в реактор, содержащий 250 мл гептана. Подача третьего мономера определялась активностью диенового компонента. Так, ЦОД подавали весь в начале опыта, а ДЦП равномерно в течение всего опыта. В ряде опытов в качестве регулятора молекулярного веса применяли водород. По ходу реакции отбирали пробы раствора сополимера. Полученный полимер пересаждали три раза и сушили при остаточном давлении 2—3 мм.

В полученном сополимере определяли содержание третьего мономера (ЦОД или ДЦП) по неопределенности и радиометрическим методом по С<sup>14</sup> или по тритию.

Полициклооктадиен-С<sup>14</sup>-1,3,5,7 получали по способу [9].

Полидициклопентадиен, меченный тритием, синтезировали полимеризацией ДЦП при комнатной температуре на каталитической системе:  $\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , соотношение  $\text{Al} : \text{V} = 1 : 3$ . Полученные сополимеры 1,5-ЦОД-С<sup>14</sup>-1,3,5,7 и ДЦП дважды пересаждали из раствора в толуоле. Горячий раствор отфильтровывали от остатков катализатора и из полученных растворов готовили эталонные образцы нанесением раствора полимера на алюминиевую чашечку диаметром 2 см с последующим высушиванием в термостате до постоянного веса.

Методы характеристики сополимеров. Характеристическую вязкость сополимеров определяли в тетралине при 130°.

Неопределенность тройных сополимеров определяли по радиометрическому методу [10].

Содержание 1,5-ЦОД-С<sup>14</sup>-1,3,5,7 и ДЦП, меченного тритием, в сополимере вычисляли по формуле:  $A/B \cdot 100 = \text{вес. \%}$ , где  $A$  — радиоактивность тройного сополимера, импульсы/100 сек;  $B$  — радиоактивность гомополимера, импульсы/100 сек.

Радиоактивность гомополимеров и соответствующих сополимеров определяли по методике [11].

## Результаты и их обсуждение

Тройные сополимеры этилена, пропилена и 1,5-циклооктадиена-С<sup>14</sup>-1,3,5,7. Сравнение данных о содержании 1,5-ЦОД в сополимере, найденном по неопределенности и по радиометрии, показало, что в то время как содержание 1,5-ЦОД-С<sup>14</sup>-1,3,5,7 в сополимере остается

Таблица 1

Влияние продолжительности реакции на свойства тройных сополимеров Э, П и 1,5-ЦОД

(Условия проведения опыта:  $\text{Al} : \text{V} = 3 : 1$  (мольное),  $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1,5 : 1$ , концентрация ЦОД = 1,4 г в 100 мл; температура полимеризации 20°)

Продолжительность полимеризации, мин.	Характеристическая вязкость $[\eta]$ , дл/г	Жесткость, г/см <sup>2</sup>	Содержание ЦОД в сополимере, вес. %	Содержание С <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , мол. %	Физико-механические показатели			
					динамический модуль, кг/см <sup>2</sup>	прочность при растяжении, кг/см <sup>2</sup>	относительное удлинение, %	остаточное удлинение, %
20	1,2	2800	2,2	35	166	240	430	38
60	2,0	4050	1,55	37	132	188	420	28
20	1,4	3400	2,6	36	117	234	515	26
60	2,2	4000	1,7	37	88	172	465	30

одним и тем же, количество двойных связей по мере увеличения продолжительности сополимеризации уменьшается (рис. 1). Характеристическая вязкость сополимеров Э, П и ЦОД при этом возрастает. Особенно значительное повышение вязкости тройных сополимеров с увеличением продолжительности полимеризации наблюдали при высокой концентрации ЦОД в реакционном растворе. В случае же двойных сополимеров Э и П, полученных в аналогичных условиях, характеристическая вязкость остается неизменной, независимо от продолжительности полимеризации (рис. 2). Уменьшение неопределенности, а также повышение

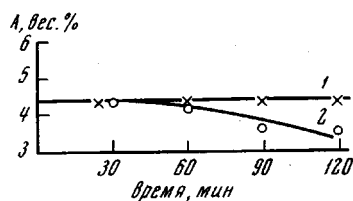


Рис. 1

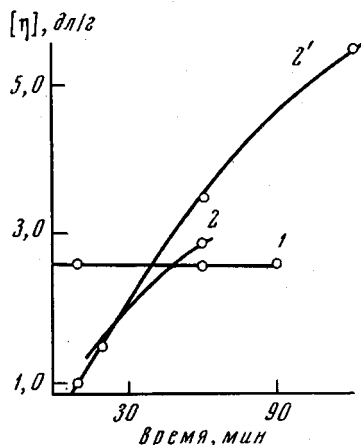


Рис. 2

Рис. 1. Изменение содержания (А) 1,5-ЦОД в сополимере Э, П и 1,5-ЦОД в зависимости от продолжительности полимеризации по  $C^{14}$  (1) и по неопределенности (2)

Рис. 2. Изменение характеристической вязкости сополимера в зависимости от продолжительности полимеризации:

1 — сополимеры Э и П; 2, 2' — сополимеры Э, П и 1,5-ЦОД. Содержание ЦОД в реакционном растворе (г/100 мл): 2 — 1,4, 2' — 17,6

ние вязкости тройных сополимеров Э, П и ЦОД при увеличении продолжительности реакции указывает на протекание побочных процессов, в результате которых происходит значительное увеличение молекулярного веса полимера, что, по-видимому, связано с образованием разветвленных или сшитых сополимеров. Наличие побочных реакций приводит к заметному ухудшению физико-механических свойств вулканизатов, полученных на основе этих сополимеров (табл. 1). С целью определения спивок была исследована растворимость тройных сополимеров в толуоле, которую опре-

Таблица 2

Влияние условий реакции на растворимость сополимеров Э, П и 1,5-ЦОД  
(Условия опыта: гептан — 100 мл; каталитическая система:  $Al(C_2H_5)_2Cl - VCl_4$ ;  $Al : V = 5 : 1$  (мольное);  $C_3H_6 : C_2H_4 = 1,5$  (мольное); скорость газа — 12 л за время, указанное в таблице)

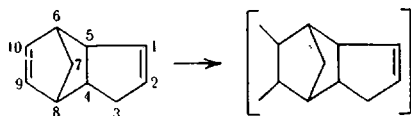
Опыт. №	Температура полимеризации, °С	Продолжительность полимеризации, мин.	Содержание ЦОД в реакционном растворе, г/100 мл	Содержание водорода в газе, мол. %	Характеристическая вязкость [η], дл/г	Растворимость сополимера в толуоле при экстрагировании в течение 40 час., вес. %	Содержание геля в гептане, вес. %
1	-20	40	8,5	4,0	3,1	100	—
2	-20	60	22,8	10	1,4	95	—
3	20	60	8,0	10	1,18	97,5	—
4	20	120	8,8	0	2,6	100	76,8
5	20	20	17,6	0	1,0	100	0
6	20	60	17,6	0	3,5	97,5	74,0
7	20	120	17,6	0	5,5	100	75,4

деляли экстрагированием растворимой части полимера в аппарате Сокслета.

В некоторых образцах было определено содержание геля в гептане по методике [12].

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, при растворении полимера в гептане (опыт 5) образование геля не наблюдается лишь при сравнительно малой продолжительности процесса полимеризации. Однако все полимеры независимо от продолжительности процесса, температуры реакции, молекулярного веса тройного сополимера и содержания звеньев ЦОД в нем растворялись практически полностью при экстрагировании толуолом в течение 40 час. Практически полная растворимость сополимеров Э, П и ЦОД при экстрагировании толуолом указывает на то, что вторичные реакции по двойной связи сополимера протекают, по-видимому, только до стадии разветвления без образования сшитого полимера.

Тройные сополимеры этилена, пропилена и дидициклопентадиена. В случае сополимеризации Э, П и ДЦП полагают [2], что последний входит в растущую цепь полимера по схеме:



т. е. в сополимеризации принимает участие только двойная связь 9,10. Однако наши исследования по сополимеризации Э, П и ДЦП, меченного тритием, показали, что в ДЦП, так же как и в 1,5-ЦОД обе двойные связи являются реакционноспособными в процессе сополимеризации.

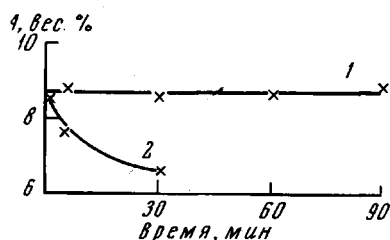


Рис. 3. Содержание (А) ДЦП в сополимере в зависимости от продолжительности полимеризации: 1 — по тритию; 2 — по неопределенности

Содержание ДЦП, рассчитанное из данных о неопределенности, обусловлено протеканием побочных реакций, которые имеют место почти в самом начале процесса вследствие высокой реакционноспособности обеих двойных связей ДЦП.

Зависимость жесткости сополимера и его растворимости от метода введения и концентрации ДЦП в реакционной среде также указывает на наличие вторичных реакций при его сополимеризации с Э и П (табл. 4). При равномерной подаче ДЦП в течение опыта, а также при подаче последнего в один прием и длительности опыта не более 10 мин. получали растворимые сополимеры с характеристической вязкостью порядка 1,7 дЛ/г и жесткостью около 1800 г/см<sup>2</sup> (опыты 1 и 2). При продолжительности опыта 60 мин. с подачей всего ДЦП в начале опыта получали сополимеры с высокой жесткостью (3300 г/см<sup>2</sup>), которые лишь частично растворялись в тетралине при 135° (таблица 4, опыт 3). Большое содержание нерастворимой формы в сополимере после экстрагирования толуолом в течение 40 час. наблюдалось также при высокой концентрации ДЦП в реакционном растворе (табл. 4, опыты 4 и 6). На активность двойной связи дидиди-

лопентадиенового звена сополимера указывают также опыты по обработке тройного сополимера в отсутствие ДЦП (полимеры дважды переосадили) компонентами каталитической системы (табл. 5).

Как следует из данных табл. 5, обработка полимера компонентами каталитической системы приводит к значительному понижению неопределенности и растворимости сополимера. Образование большого количества не-

Таблица 3

Сравнение данных о содержании ДЦП в сополимере, найденном химическим (по неопределенности) и радиометрическим (по тритию) методами при кратковременном проведении процесса

Температура полимеризации, °С	Содержание ДЦП в реакционном растворе, г/л	Продолжительность полимеризации, мин.	Содержание ДЦП в сополимере	
			по неопределенности, вес. %	по тритию, вес. %
20	0,32	3	2,8	2,9
0	0,48	3	2,8	3,4
-20	1,40	3	3,5	3,9
20	1,33	2	18,3	18,0
20	0,84	5	7,7	8,9
-20	3,2	5	11,4	14,3

Таблица 4

Влияние метода введения ДЦП и его концентрации в реакционной среде на свойства тройных сополимеров Э, П и ДЦП

Опыт, №	Метод введения ДЦП	Количество ДЦП, подаваемое в течение опыта, г/л	Продолжительность опыта, мин.	Жесткость сополимера, г/см <sup>2</sup>	Неопределенность сополимера, мол. %	Характеристическая вязкость $[\eta]$ , дл/г	Растворимость сополимера	
							при экстрагировании в толуоле, вес. %	при нагревании в тетралине до 135°, вес. %
1	Непрерывно в течение опыта	2	60	1850	0,68	1,74	—	100
2	Весь ДЦП введен в начале опыта	2	10	—	1,59	1,68	—	100
3	Весь ДЦП введен в начале опыта	2	60	3300	0,44	0,4 раствори- мой части	—	66
4	Непрерывно в течение опыта	6,0	60	—	—	—	98	—
5	То же	11,2	60	—	—	—	74	—
6	» »	39,0	60	—	—	—	32	—

растворимой формы после обработки сополимера компонентами каталитической системы указывает на межмолекулярную сшивку макромолекул тройного сополимера за счет двойных связей дициклопентадиеновых звеньев сополимера, не затронутых при сополимеризации.

Таким образом показано, что вторая двойная связь ДЦП не остается инертной в процессе сополимеризации и ее реакционность в значительной степени определяется условиями реакции. Протекание вторичных реакций по этой связи приводит к образованию разветвленных и сшитых сополимеров.

Изменение свойств сополимера Э, П и ДЦП под влиянием компонентов каталитической системы

Таблица 5

Опыт, № и характеристика процесса	Температура, °С	Содержание ДЦП в исходной реакционной смеси, г/л	Каталитическая система	Продолжительность процесса, мин.		Характеристическая вязкость $[\eta]$ , дл/г	Содержание ДЦП в сополимере (вес. %), рассчитанное		Растворимость сополимера (вес. %) в		
				полимеризация	обработки сополимера компонентами каталитической системы		по непердельности	радиохимически	гептане при 20°	гептане при экстрагировании	толуоле при экстрагировании
41: а) полимеризация	-20	3,2	$Al(C_2H_5)_2Cl-VCl_4$	4	—	—	9,0	—	88,0	—	—
б) обработка раствора полимера компонентами каталитической системы	20	0	То же	—	60	—	—	—	65,5	—	—
	20	0	» »	—	120	—	—	—	55,5	—	—
80: а) полимеризация	20	0,32	» »	5	—	1,6	6,9	7,6	100	—	—
б) обработка раствора полимера компонентами каталитической системы	20	0	» »	—	60	1,2 (растворимой части)	5,8	7,6	86	—	—
139: а) полимеризация	20	6,0	$Al(C_4H_9-изо)_2Cl-VCl_4$	60	—	1,9	13,4	—	86	98,2	—
б) обработка раствора полимера компонентами каталитической системы	20	0	То же	—	60	3,9	10,8	—	11,0	50,9	56
143: а) полимеризация	20	1,33	» »	2	—	—	18,3	18,0	97,8	100	—
б) обработка раствора полимера компонентами каталитической системы	20	0	» »	—	60	—	7,85	—	61,2	68	73

## Выводы

Показано, что при сополимеризации этилена с пропиленом и диклооктадиеном-1,5 или дициклопентадиеном вторая двойная связь диенового компонента участвует во вторичных реакциях; в случае диклооктадиена-1,5 это приводит к образованию разветвленных, а в случае дициклопентадиена — разветвленных и сшитых сополимеров.

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

Поступила в редакцию  
31 V 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. K. Gladding, B. S. Fischer, J. W. Collette, *Industr. and Engng Chem., Prod. Res. Develop.*, **1**, 65, 1962.
2. G. Sartory, A. Valvassori, G. Faina, *Atti della Accad. Lincei*, **35**, 655, 1963.
3. R. E. Cunningham, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3197, 1965.
4. G. Natta, G. Mazzanti, G. Grespi, *Rubber Chem. and Technol.*, **36**, 988, 1963.
5. R. E. Cunningham, *J. Polymer Sci.*, **5**, A-1, 243, 1967.
6. Л. И. Захаркин, Г. Г. Жигарева, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1964, 168.
7. И. А. Волжинский, В. Н. Львов, В. О. Рейхсфельд, *Руководство к практическим занятиям в лаборатории синтетического каучука*, Госхимиздат, 1955, стр. 62.
8. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, *Докл. АН СССР*, **109**, 315, 1956.
9. B. Reichel, C. S. Marvel et al., *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2935, 1963.
10. L. Giaffre, F. Cassoni, *Chimica e Industria*, **45**, 806, 1963; В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, *Методы технического контроля синтетических каучуков и латексов*, Госхимиздат, 1951, стр. 152.
11. Л. С. Бреслер, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, *Докл. АН СССР*, **159**, 365, 1964.
12. A. I. Madalia, J. M. Kolthoff, *J. Polymer Sci.*, **6**, 433, 1951.

## SECONDARY REACTIONS AT COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH PROPYLENE AND CYCLOOCTADIENE-1,5 OR BICYCLOPENTADIENE

*E. R. Dolinskaya, L. M. Korobova, I. A. Litvshits,  
I. Ya. Poddubnyi, V. N. Sokolov*

### Summary

Activity of double bond in ethylene copolymers with propylene and dicyclopentadiene or cyclooctadiene-1.5 in secondary reactions has been studied. Labeled 1,5-cyclooctadiene-C<sup>14</sup>-1,3,5,7 and bicyclopentadiene labeled with tritium have been used. Copolymerization with catalytic system VCl<sub>4</sub>-AlR<sub>2</sub>Cl results in copolymers with double bonds taking part in secondary reactions (rising of branched polymers with cyclooctadiene as the third monomer and rising of branched and crosslinked polymers in case of bicyclopentadiene).