

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 9

УДК 678.01:53:678.742-13

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА

Н. М. Сеидов, Р. М. Алигулиев, А. И. Абасов

Известно, что свойства этиленпропиленовых сополимеров зависят от молекулярного веса, молекулярновесового распределения, состава, структуры и чередования мономерных звеньев в макромолекулярной цепи.

Результаты исследований показывают, что эти факторы в значительной степени зависят от природы применяемых катализитических систем [1—6].

Детальные исследования сополимеризации этилена и пропилена с использованием трех катализитических систем на основе соединений ванадия и дигибутилалюминийхлорида (ДИБАХ), таких как VCl_4 + ДИБАХ; $VOCl_3$ + ДИБАХ; триацетилацетоната ванадия (Ac_3V) + ДИБАХ показывают, что, несмотря на многие сходства в их действии, имеется ряд отличительных особенностей, рассматриваемых в настоящей работе. Так, в присутствии этих катализитических систем на соотношение количеств этилена и пропилена в сополимере не влияет продолжительность сополимеризации, концентрации катализатора, температура, мольное соотношение компонентов катализатора. Однако эти катализаторы заметно отличаются между собой значениями относительных активностей мономеров (табл. 1).

Таблица 1

Влияние различных катализитических систем на относительные активности этилена и пропилена

Катализитическая система	Относительные активности		Отношение относительных активностей r_1/r_2
	этилена (r_1)	пропилена (r_2)	
$VOCl_3$ + ДИБАХ	35,3	0,027	1283
VCl_4 + ДИБАХ	20,0	0,023	820
Ac_3V + ДИБАХ	16,0	0,04	400

Таблица 2

Влияние различных катализитических систем на состав сополимера

	Содержание этилена в жидкой фазе, мол. %	Содержание пропилена в сополимерной цепи, мол. %		
		Ac_3V + ДИБАХ	VCl_4 + ДИБАХ	$VOCl_3$ + ДИБАХ
	4	47	45	40
	7	39	35	33
	10	33	27	24
	15	23	20	18

Из приведенных данных видно, что наибольшее отношение относительных активностей мономеров наблюдается в присутствии катализатора на основе трихлорокси ванадия, наименьшее — в присутствии системы на основе триацетилацетоната ванадия; тетрахлорид ванадия занимает среднее положение.

Кроме того, при одинаковом содержании этилена в жидкой фазе состав сополимера зависит от типа применяемой катализитической системы (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что использование катализитической системы на основе Ac_3V + ДИБАХ приводит к образованию сополимеров, обогащен-

ных пропиленом. Напротив, сополимер, полученный на катализитической системе $\text{VOCl}_3 + \text{ДИБАХ}$, содержит больше этилена. Отметим, что содержание пропилена в сополимерной цепи определялось по методу, описанному в [7].

Известно, что для получения эластомеров с хорошими физико-механическими показателями сополимер должен обладать полностью аморфной структурой.

В этиленпропиленовых сополимерах кристаллические участки образуются из достаточно длинных микрополиэтиленовых участков. В случае хорошего распределения пропиленовых звеньев в макромолекулярной цепи длина микрополиэтиленовых участков укорачивается и тем самым нарушается кристаллическая структура сополимера. Подобные изменения в структуре, в конечном счете, отражаются на свойствах сополимера. В табл. 3 приведены расчетные данные о распределении этиленовых звеньев в сополимерах одинакового состава при использовании трех катализитических систем.

Таблица 3
Распределение мономерных звеньев в сополимерной цепи

Содержание этилена в сополимере, мол. %	Катализитическая система	Число этиленовых звеньев									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
~67	$\text{Ac}_3\text{V} + \text{ДИБАХ}$	36	23	14	9	6	3	2,5	1,6	1,06	0
~67	$\text{VCl}_4 + \text{ДИБАХ}$	34,4	21	13	10	7	4	3	1,9	2,5	2
~67	$\text{VOCl}_3 + \text{ДИБАХ}$	27	19	14	10	7	5	4	2	2	1,5

Распределение мономерных звеньев в сополимерной цепи рассчитывали по методу, описанному в работе [8].

Из табл. 3 видно, что при одинаковом составе сополимеров лучшее распределение этиленовых звеньев в макроцепи наблюдается при использовании катализитической системы на основе $\text{Ac}_3\text{V} + \text{ДИБАХ}$ и худшее — при $\text{VOCl}_3 + \text{ДИБАХ}$. Следовательно, вероятность образования длинных микрополиэтиленовых участков при использовании в качестве катализатора Ac_3V меньшая, чем в случае остальных систем.

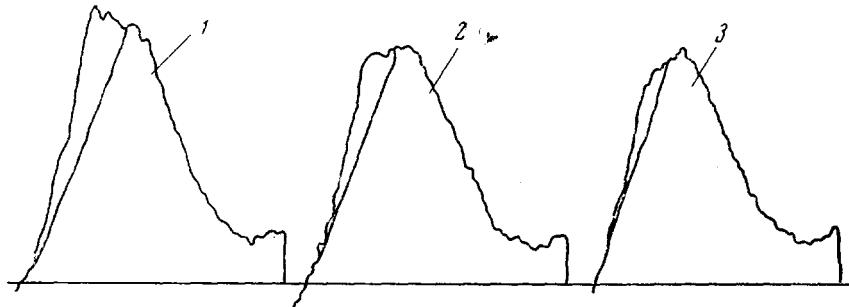
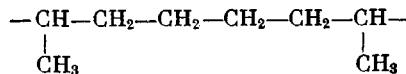


Рис. 1. Кристалличность этиленпропиленового сополимера, содержащего 20 мол. % пропилена, полученного на различных катализитических системах:
1 — $\text{VOCl}_3 + \text{ДИБАХ}$, кристалличность 19,3%; 2 — $\text{VCl}_4 + \text{ДИБАХ}$, кристалличность 13%; 3 — $\text{Ac}_3\text{V} + \text{ДИБАХ}$, кристалличность 8%

Дополнительным подтверждением этому являются данные рентгеноструктурного анализа, представленные на рис. 1. Отсюда следует, что сополимер, полученный на основе $\text{VOCl}_3 + \text{ДИБАХ}$, содержит 19,3% кристаллической фазы, на $\text{VCl}_4 + \text{ДИБАХ}$ — 13%, тогда как на $\text{Ac}_3\text{V} +$

+ ДИБАХ — только 8% кристаллической фазы, несмотря на то, что образцы были синтезированы в идентичных условиях и содержали одинаковое количество пропилена в сополимерной цепи (20 мол. %). Степень кристалличности сополимеров определяли рентгенографическим способом на приборах УРС-50М и УРС-60. В ИК-спектрах этиленпропиленовых сополимеров, полученных на указанных выше катализитических системах, имеется широкая полоса поглощения в области 700—900 cm^{-1} с максимальными поглощениями при 722, 726, 733, 752, 815 cm^{-1} (рис. 2). Указанные полосы определяются колебаниями последовательно расположенных групп ($-\text{CH}_2-$)_n, где n равно соответственно 1, 2, 3, 4 и 5 или более. Интересно отметить, что поглощение при 726 cm^{-1} , соответствующее некоторому аномальному присоединению мономеров с образованием четырех метиленовых групп ($-\text{CH}_2-$)₄, наблюдалось лишь у сополимеров, полученных на основе катализитической системы $\text{Ac}_3\text{V} + \text{ДИБАХ}$.

Сополимер, содержащий последовательно присоединенные четыре метиленовые группы ($-\text{CH}_2-$)₄, может возникнуть в случае, когда одна молекула этилена находится между пропиленовыми группами, присоединенными к этилену по типу «хвост к хвосту», или же две молекулы этилена между пропиленовыми радикалами, присоединенными по типу «голова к голове»



Характер распределения мономерных звеньев в сополимерной цепи, помимо расчетного метода, был также определен по методу ИК-спектроскопии [9].

Влияние различных катализитических систем на физико-механические свойства сополимера

Содержание пропилена в сополимерной цепи, мол. %	Характеристическая вязкость, дл/г	Свойства вулканизатов							
		VCl ₄ + ДИБАХ				Ac ₃ V + ДИБАХ			
		прочность на разрыв, кГ/см ²	относительное удлинение, %	остаточное удлинение, %	эластичность по отскоку, %	прочность на разрыв, кГ/см ²	относительное удлинение, %	остаточное удлинение, %	эластичность по отскоку, %
45	1,8	230	600	8	50	260	550	8	50
35	2,0	220	650	10	52	240	500	8	48
23	2,2	170	430	40	44	210	480	12	48

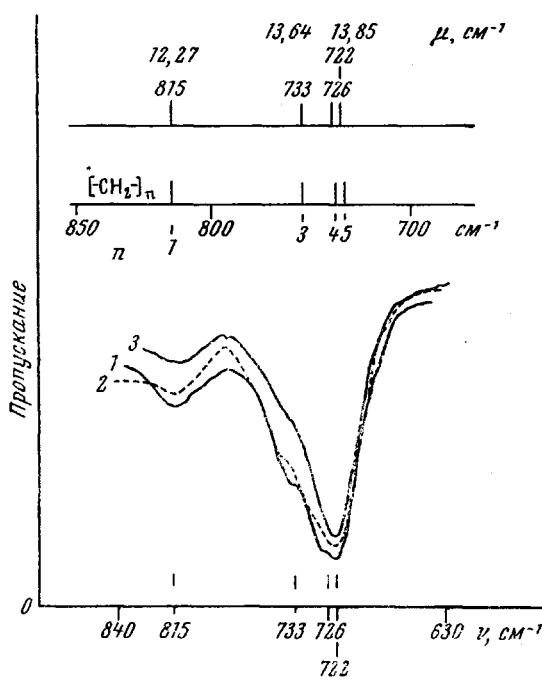


Рис. 2. ИК-спектры поглощения этиленпропиленовых сополимеров, полученных на катализитических системах:

1 — $\text{VCl}_4 + \text{ДИБАХ}$; 2 — $\text{VCl}_4 + \text{ДИБАХ}$; 3 — $\text{Ac}_3\text{V} + \text{ДИБАХ}$

1 — $\text{VCl}_4 + \text{ДИБАХ}$; 2 — $\text{VCl}_4 + \text{ДИБАХ}$; 3 — $\text{Ac}_3\text{V} + \text{ДИБАХ}$

Таблица 4

На рис. 3 показано отношение

$$R \frac{(-\text{CH}_2-)_n}{(-\text{CH}_2-)_3},$$

(где $n \geq 5$) для сополимеров различного состава, полученных на трех катализитических системах. Из рис. 3 видно, что при одинаковых составах сополимеры, полученные на основе Ac_3V , всегда имеют меньшее значение R и, следовательно, лучшее распределение мономерных звеньев.

Результаты исследования показывают, что вулканизаты сополимеров, полученных при использовании катализитической системы на основе Ac_3V ,

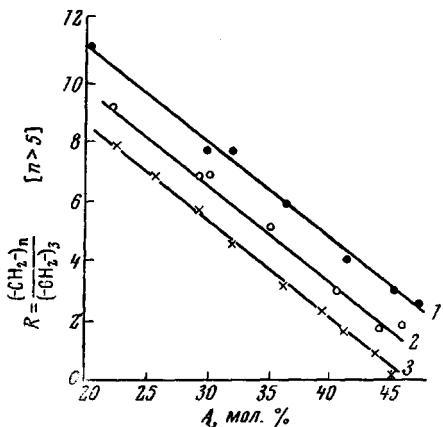


Рис. 3

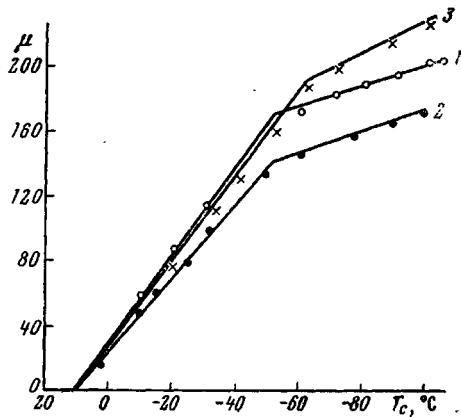


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость распределения этиленовых звеньев в сополимерной цепи от состава сополимеров, полученных на катализитических системах:

1 — VOCl_3 + ДИБАХ; 2 — VCl_4 + ДИБАХ; 3 — Ac_3V + ДИБАХ. A — содержание пропилена в сополимере

Рис. 4. Температура стеклования (T_c) этиленпропиленовых сополимеров, полученных на катализитических системах:

1 — VOCl_3 + ДИБАХ; 2 — VCl_4 + ДИБАХ; 3 — Ac_3V + ДИБАХ; μ — усадка образца, мк

имеют некоторые повышенные физико-механические показатели по сравнению с вулканизатами сополимеров, полученных на основе других систем (табл. 4).

Определение температуры стеклования показывает, что она также подчиняется следующей закономерности: температура стеклования эластомеров на основе $\text{VOCl}_3 > \text{VCl}_4 > \text{Ac}_3\text{V}$.

Низкая температура стеклования (рис. 4) у сополимеров, полученных при использовании катализитической системы $\text{Ac}_3\text{V} + \text{ДИБАХ}$, свидетельствует о высокой гибкости макромолекулярной цепи, что открывает широкие возможности в использовании указанной системы.

Выводы

Исследованы структура и свойства этиленпропиленовых сополимеров, полученных на трех катализитических системах. Показано, что катализитическая система на основе триацитилацетоната ванадия и диизобутилалюминийхлорида является лучшей системой для синтеза этиленпропиленовых сополимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт
по получению и переработке
низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию
28 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Сейдов, А. И. Абасов, Т. М. Алиева, Азерб. химич. ж., 1966, № 4, 80.
 2. Н. М. Сейдов, И. А. Арутюнов, А. И. Абасов, Уч. записки АГУ, 1966, № 3, 78.
 3. Н. М. Сейдов, Д. А. Коптев, Азерб. химич. ж., 1967, № 5, 101.
 4. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, А. И. Абасов, Докл. АН СССР, 166, 1376, 1966.
 5. И. А. Арутюнов, В. Л. Ходжаева, Н. М. Сейдов, Высокомолек. соед., Б9, 149, 1967.
 6. M. Roha, Adv. Polymer Sci., Fortschritte Hochpolymer-Forschung, 4, 353, 1965.
 7. G. Bucci, T. Simonazzi, J. Polymer Sci., C7, 203, 1964.
 8. G. Natto, G. Mazzanti, La chimica L'Industria, 42, 125, 1960.
 9. Г. Шнелл, Химия и технология полимеров, 1967, № 5, 53.
-

EFFECT OF DIFFERENT CATALYTIC SYSTEMS ON STRUCTURE AND BEHAVIOR OF ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMERS

N. M. Setdov, R. M. Altiguliev, A. I. Abasov

Summary

Structure and behavior of ethylene-propylene copolymers obtained with three catalysts have been studied. The best catalytic system is the one based on vanadium triacetylacetone and diisobutylaluminiumchloride.