

УДК 678-13:541.24

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА И СТИРОЛА.
РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА СОПОЛИМЕРОВ

A. Данкович

Молекулярный вес полипропилена или сополимеров пропилена, полученных на системе $TiCl_3 - (C_2H_5)_3Al$, при достаточно высокой степени превращения очень большой, и его невозможно регулировать. С понижением концентрации катализатора или соотношения $Al : Ti$ вязкость полимеров понижается, однако при этом конверсия становится очень низкой. При введении в реакционную зону добавок (D) — $NaBH_4$, фурана, $Sn(C_2H_5)_4$, $Zn(C_4H_9)_2$ — происходит резкое повышение скорости сополимеризации до значения $D : Al = 1$; в дальнейшем происходит резкое понижение последней и молекулярного веса сополимеров.

Добавление бутилмеркаптана и ацетона [1] не приводит к понижению молекулярного веса. Изучено также модифицирующее действие фурана, пиррола, тиофена, 2,5-диметилфурана [1]. Показано, что при соотношении $Al : Ti = 1 : 1,5$ выход нерастворимой фракции увеличивается, но вязкость остается без изменений при соотношении мономеров стирол : пропилен = 1 : 1. Дальнейшее увеличение соотношения $Al : Ti$ от 1,5 до 4 приводит к уменьшению вязкости, понижение температуры реакции приводит к ее увеличению [2].

Молекулярный вес сополимеров пропилена и стирола можно регулировать и аминами [3, 4]: при мольном соотношении амин : $TiCl_3 < 1$ молекулярный вес увеличивается, при избытке амина последний, а также скорость реакции поникаются. Максимум молекулярного веса достигается при мольном соотношении $D : Ti = 1$.

Одновременно было показано, что осадок, полученный смешением амина, $TiCl_3$ и $(C_2H_5)_3Al$, не инициирует реакцию. При добавлении свободного тритиалюминия реакция происходила с образованием продукта высокого молекулярного веса.

Ашхикари [5] изучал сополимеризацию пропилена и стирола в присутствии катализатора $TiCl_4 - (C_2H_5)_3Al$ или $TiCl_3 - (C_2H_5)_3Al$. Продукт, полученный на первом катализаторе, обладал низким молекулярным весом и стереорегулярностью. Для изменения молекулярного веса сополимеров в реакционную зону были добавлены и различные комплексообразующие агенты. Вязкость в этом случае изменяется в широком интервале.

Привитые сополимеры пропилена и стирола изучали также Романов [6, 7] и Лат [8]; они установили, что вязкость этих сополимеров больше, чем у гомополимеров. Это явление они объясняют образованием сетчатой структуры согласно [9, 10].

Работы по регулированию молекулярного веса имеют большое значение, так как в последнее время из сополимеров пропилена и стирола получают пленки [11] и ионообменные мембранны [12].

Целью настоящей работы является модификация каталитической системы $TiCl_3 - (C_2H_5)_3$ аминами, эфирами, хлорированными углевородами, а также двойными системами алкилов металла для получения сополимеров с более низким молекулярным весом при высокой степени превращения.

Экспериментальная часть

Техника полимеризации. Сополимеризацию пропилена и стирола проводили в ампулах емкостью 80 см³ в инертной атмосфере в среде толуола. Порядок ввода компонентов: толуол и $TiCl_3$ — при комнатной температуре; стирол, пропилен, комплексообразующие добавки, $(C_2H_5)_3Al$ — при -80° . Мольное соотношение пропилен : стирол меняли

от 4 : 1 до 1 : 7; суммарное количество мономеров 20 г. Весовое соотношение между растворителем и суммарным количеством мономеров 1 : 1. Содержание $TiCl_3$ в системе составляло 1 вес. % в расчете на мономер; мольное соотношение $(C_2H_5)_3Al : TiCl_3 = 2 : 1$. Температура полимеризации 50—70°, продолжительность опытов 60 мин.

После окончания полимеризации продукты обрабатывали метанолом, содержащим HCl, затем промывали водой до полного удаления Cl из полимера, затем снова метанолом и сушили до постоянного веса.

Обсуждение результатов

Было показано [13, 14], что некоторые комплексообразующие соединения в зависимости от концентрации и химического строения сильно влияют на реакцию сополимеризации. Показано, что эти реакционноспособные соединения ингибируют реакцию, и степень ингибирования меняется. При этом скорость реакции высока, а равновесие достигается уже через 1 час.

Полученные сополимеры кристалличны, в присутствии добавок различного химического строения состав сополимеров может быть различным при одинаковом исходном составе мономеров.

Из рис. 1 видно, что молекулярный вес сополимеров изменяется только при очень низком соотношении пропилен : стирол.

Рис. 1. Изменение вязкости в зависимости от состава (A) смеси пропилен — стирол: 1 — конверсия, 2 — $[\eta]$

Роль электронодонорных добавок, содержащих эфирную группу, была исследована в случае пяти- или шестичленных циклических соединений или алифатических соединений (рис. 2, а).

Как видно, их действие неодинаково и описывается в виде кривой, имеющей максимум. Было обнаружено, что наиболее существенное влияние на полимеризационную систему оказывает диоксан, а наименьшее — тетрагидрофуран. Диэтиловый эфир занимает среднее положение между этими двумя циклическими соединениями.

Очень важно и характерно, что этот максимум смещается в зависимости от химического строения добавок. Дальнейшее увеличение концентрации добавок нежелательно, так как при этом скорость реакции очень низка.

Добавки типа аминов очень близки по действию к эфирам (рис. 2, б). С повышением их концентрации вязкость сополимеров вначале повышается, потом уменьшается. Однако существенное изменение наблюдается только в случае дифениламина: максимум находится при концентрации амина 0,7 моль/моль Ti;

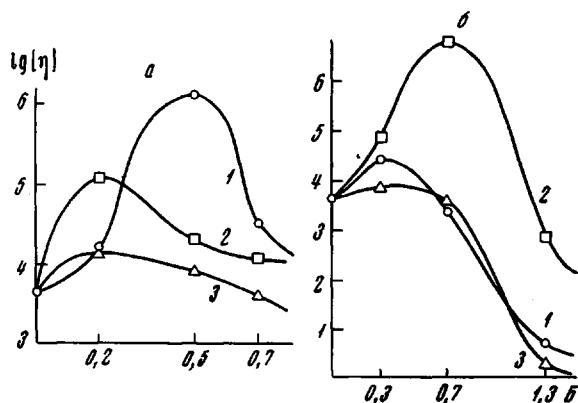


Рис. 2. Влияние добавок на вязкость сополимеров:
а: 1 — диоксан, 2 — диэтиловый эфир, 3 — тетрагидрофуран;
б: 1 — $(C_2H_5)_3N$, 2 — дифениламин, 3 — $(C_2H_5)_2NH$.
Б — мольное отношение добавка : Ti

влияние ди- и триэтиламина незначительно. В дальнейшем сильное понижение вязкости одновременно означает и сильное торможение скорости реакции.

Смещение максимума на кривых в зависимости от химического строения добавок обусловлено изменением степени их основности.

Известно, что при переходе от шестичленных циклических соединений к четырехчленным фронтальное напряжение, т. е. степень основности комплексообразующих повышается. По своему действию алифатический диэтиловый эфир занимает место между циклическими эфирами. Его положение определяется двумя большими радикалами CH_3 .

В случае аминов основность ароматических соединений ниже, чем у алифатических, так как свободные пары электронов азота в группе амина

Рис. 3. Влияние дихлорэтана на вязкость сополимеров:

1 — конверсия, 2 — $[\eta]$, 3 — мольное отношение дихлорэтан : Ti

Рис. 4. Зависимость конверсии (a) и $[\eta]$ (б) от мольного соотношения $\text{CCl}_4 : \text{Ti}$. Мольное соотношение пропилен : стирол 4 : 1 (1) и 1 : 5 (2)

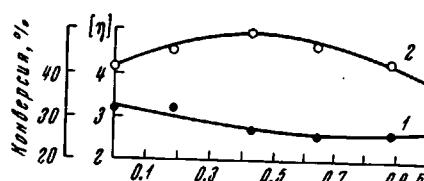


Рис. 3

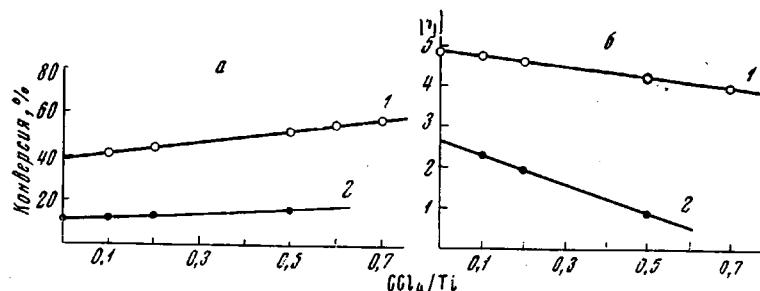


Рис. 4

вступают во взаимодействие с сопряженной системой электронов ароматического ядра.

У алифатических аминов степень основности значительно меняется в зависимости от увеличения числа членов этильных групп. Одновременно надо обратить внимание на тот факт, что основность аминов является и функцией стерических факторов. Поэтому роль вторичных аминов значительно третичных.

Регулирование молекулярного веса сополимера с помощью ацетальдегида показало, что для нужного эффекта необходима большая концентрация данного соединения.

Понижение вязкости начинается только при концентрации альдегида выше, чем 8 моль/моль Ti. Поэтому результаты нельзя рассматривать как положительные, поскольку в этой области концентраций альдегид уже является сильным ингибитором (скорость реакции понижается до нуля).

Применение в качестве добавок к каталитической системе хлорированных углеводородов привело к неожиданным результатам. Оказалось, что их ингибирующее действие зависит от строения молекул: симметричные хлоруглеводороды почти не влияют на процесс, а несимметричные — сильно тормозят сополимеризацию.

Из симметрично построенных хлорированных углеводородов нами было изучено действие 1,2-дихлорэтана и CCl_4 .

1,2-дихлорэтан не нарушает существенно равновесие роста и обрыва цепи, полученное на системе катализатора Циглера — Натта, и модификация

катализатора при наших условиях неэффективна (рис. 3). Изменение вязкости продуктов в зависимости от концентрации добавки описывается довольно монотонной кривой, где максимум находится при мольном соотношении дихлорэтан : титан = 0,5. Изменение степени превращения также незначительно и составляет всего $\sim 4-5\%$.

Увеличение числа атомов хлора в молекуле не означает увеличения степени ингибирования реакции, однако равновесие может сильно смещаться. Этим объясняется тот факт, что в присутствии CCl_4 в зависимости от его концентрации степень превращения практически постоянна (рис. 4, а), а молекулярный вес полимеров меняется в довольно широком интервале. Понижение вязкости растворов полимера обратно пропорционально увеличению концентрации хлорированного углеводорода (рис. 4, б). Следует обратить внимание еще на тот факт, что с увеличением содержания стирола в сополимере молекулярно-регулирующее действие CCl_4 увеличивается (рис. 4, б). Так, при исходном мольном соотношении пропилен : стирол ≥ 1 изменение в вязкости полимеров составляет приблизительно 25% и может достигать 80—90% при дальнейшем понижении этого соотношения (пропилен : стирол ~ 1 моль/моль). Хорошо видно также (рис. 4, а), что в присутствии CCl_4 сополимеризация не тормозится, конверсия практически постоянна независимо от концентрации добавки и от исходного соотношения мономеров.

Асимметричный трихлорэтан ведет себя по-другому. Понижение вязкости сополимеров достигается уже при очень низкой его концентрации (рис. 5). Увеличение концентрации нежелательно, так как при этом мо-

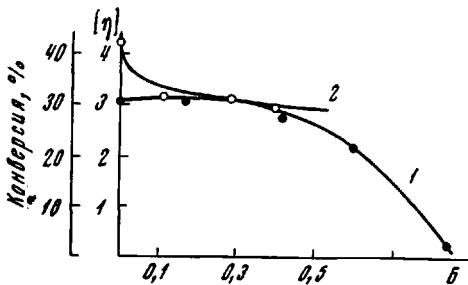


Рис. 5

Рис. 5. Регулирование молекулярного веса в присутствии трихлорэтана:
1 — конверсия, 2 — $[\eta]$. Б — мольное отношение трихлорэтан : Ti

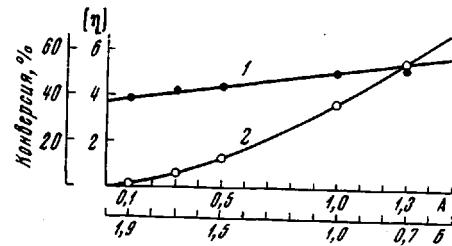


Рис. 6

Рис. 6. Изменение вязкости в присутствии катализатора $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} - \text{TiCl}_3$:
1 — конверсия, 2 — $[\eta]$. А — мольное отношение $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} : \text{Ti}$; Б — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} : \text{Ti}$

1 — конверсия, 2 — $[\eta]$. А — мольное отношение $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} : \text{Ti}$; Б — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} : \text{Ti}$

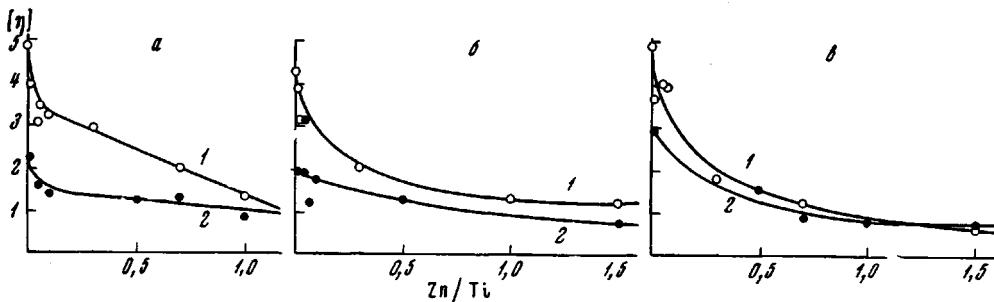


Рис. 7. Зависимость вязкости сополимера от мольного соотношения $\text{Zn} : \text{Ti}$. Мольное соотношение пропилен : стирол 4 : 1 (а), 1 : 1 (б) и 1 : 3 (в). Температура процесса:
1 — 50, 2 — 70°

молекулярный вес почти не меняется, а в этой области добавка является сильным ингибитором.

В дальнейшем нами была изучена возможность регулирования молекулярного веса сополимеров в присутствии системы двойной металла — металлохлорид.

Концентрацию $(C_2H_5)_3Al$ и $(C_2H_5)_2AlCl$ изменяли таким образом, чтобы суммарное мольное соотношение алкильных групп и Ti было равно 2.

При этих условиях молекулярный вес продуктов не меняется в широком интервале. Значения вязкости находятся в зависимости от состава катализатора в интервале 3,5—4,5 (рис. 6).

Можно сказать, что с увеличением концентрации $(C_2H_5)_2AlCl$ молекулярный вес сополимеров увеличивается. К сожалению, высокая степень превращения обеспечивается только при большой концентрации $(C_2H_5)_2AlCl$ (рис. 6).

Таким образом, в данной тройной системе катализатора более важную роль играет диэтилалюминийхлорид. Возможно, что последний мешает образованию комплекса $TiCl_3 - (C_2H_5)_3Al$, и вместе с тем сам он адсорбируется на поверхность твердой фазы катализатора легче, чем $(C_2H_5)_3Al$. Адсорбция $(C_2H_5)_3Al$ прежде всего мешает, вероятно, наличие в нем трех этиленовых групп.

В присутствии системы $TiCl_3 - (C_2H_5)_3Al - (C_2H_5)_2Zn$ реакцию проводили при 50—70°. Соотношение Al и Ti было постоянным, а соотношение пропилен : стирол, а также концентрацию $(C_2H_5)_2Zn$ меняли в определенных интервалах.

Из опытных данных можно сделать вывод о том, что молекулярный вес сополимеров является функцией концентрации и изменяется в довольно широком интервале (рис. 7).

Молекулярный вес продуктов, полученных при 50°, всегда выше молекулярного веса сополимеров, полученных при 70°. Это соответствует кинетическому представлению о механизме реакции. Необходимо заметить, что при более низкой температуре регулирование молекулярных весов возможно в довольно широком интервале (рис. 7). В зависимости от температуры реакции и от содержания стирола в продукте при постоянной концентрации диэтилцинка можно понизить молекулярный вес сополимеров приблизительно на одинаковый уровень.

Присутствие диэтилцинка обеспечивает возможность регулирования молекулярных весов и высокую степень превращения.

На данной катализитической системе степень превращения увеличивается с повышением температуры реакции. При мольном соотношении про-

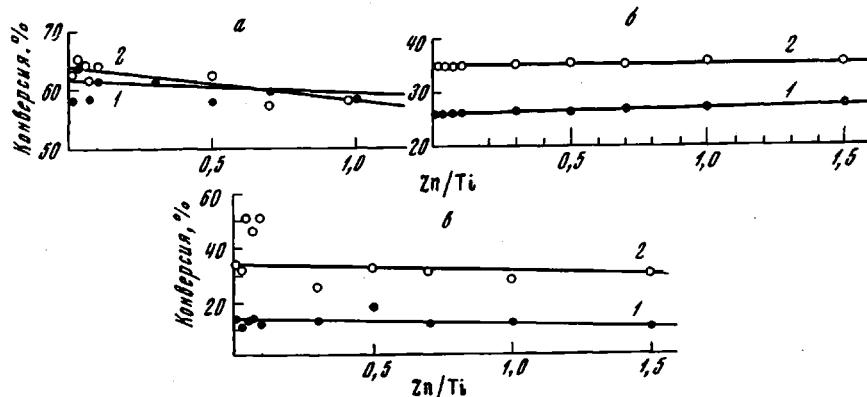


Рис. 8. Зависимость конверсии от мольного соотношения Zn : Ti. Мольное соотношение пропилен : стирол 4 : 1 (a), 1 : 1 (b) и 1 : 3 (c). Температура процесса: 1 — 50, 2 — 70°

пилен : стирол = 1 увеличение конверсии в зависимости от температуры незаметно (рис. 8, а). Однако при дальнейшем понижении этого соотношения конверсия становится функцией температуры (рис. 8, б, в).

Выводы

1. Регулирование молекулярного веса сополимеров пропилена и стирола осуществлено модифицированием катализитической системы $TiCl_3$ — $(C_2H_5)_3Al$.
2. Комплексообразующие добавки в зависимости от их концентрации и химического строения влияют на сополимеризацию таким образом, что изменяют равновесное состояние системы (реакции роста и обрыва цепи). В качестве комплексообразующих агентов были использованы амины, эфиры, альдегиды, хлорированные углеводороды и двойная система металлалкилов.
3. Показано, что для обеспечения возможности регулирования молекулярного веса при высокой степени превращения пригодны только CCl_4 и диэтилзинк.

Научно-исследовательский институт
пластамассовой промышленности
Венгрия

Поступила в редакцию
10 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Nishioka, Elektr. Commun. Lab. Techn. J., 13, 1403, 1764; РЖХим., 18C88, 1965.
2. J. Hayashi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 66, 1356, 1963.
3. Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., 1, 1691, 1959.
4. Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., 4, 1853, 1962.
5. N. Ashikari, J. Polymer Sci., A2, 3009, 1964.
6. А. Романов, М. Лазар, Высокомолек. соед., 4, 1867, 1962.
7. А. Н. Куриленко, Высокомолек. соед., 8, 2024, 1966.
8. D. Lath, Chem. zvesti, 21, 255, 1967.
9. А. Романов, Высокомолек. соед., Б9, 292, 1967.
10. L. H. Crogg, J. A. Maisel, J. Polymer Sci., 9, 265, 1952.
11. Пат. США 3230276, 1966; РЖХим., 8C495П, 1967.
12. А. С. Тевлина, Пласт. массы, 1968, № 1, 18.
13. A. Dankovics, Pécsi Vegyeszkonferencia anyaga, Pécs 1967.
14. A. Dankovics, The First Republican Conference on Macromolecular Chemistry, IASSY, 88, 85, 1968.

THE COPOLYMERIZATION OF PROPYLENE WITH STYRENE. REGULATION OF THE MOLECULAR WEIGHT OF THE COPOLYMERS

A. Dankovics

Summary

Complex forming additives influence the copolymerization process by changing the chain transfer and chain termination in the system. Amines, ethers, aldehydes as well as chlorinated hydrocarbons and organometallic systems were used. Such electron donors, as ethers and amines, in low concentrations increase the molecular weight. But the molecular weight of the copolymers may be decreased by the higher concentration of the latter as well as by asymmetric chlorinated hydrocarbons and aldehydes, though with increase of the concentration the polymerization rate considerably decreases. We pointed out that decrease of the molecular weight without much change in the rate is only possible by the addition of CCl_4 and diethylzink. The molecular weight of the copolymers may be changed in wide range without changing the copolymerization rate.