

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭТИЛЕН-*α*-ОЛЕФИНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Н. И. Сейдов, М. А. Далин

Большинство работ, имеющихся в литературе по синтезу эластомеров на основе олефинов, относится к изучению сополимеризации этилена с пропиленом и выявлению свойств их вулканизатов [1–6]. Это прежде всего связано с наличием доступного и дешевого сырья — этилена и пропилена. Получение других этилен-*α*-олефиновых эластомеров и их широкое применение ограничивается прежде всего отсутствием легкодоступных методов получения высших *α*-олефинов.

Результаты исследования сополимеризации этилена с пропиленом, *α*-бутиленом, *α*-амиленом в присутствии металлоорганических катализаторов показывают, что эти процессы аналогичны друг другу [7–9]. Однако имеется ряд отличительных особенностей как в процессе сополимеризации, так и в свойствах полученных сополимеров.

В настоящей работе изучена сополимеризация этилена с указанными *α*-олефинами в среде жидких сомономеров в присутствии каталитической системы, состоящей из соединений ванадия и дизизобутилалюминийхлорида (ДИБАХ).

В табл. 1 приведены значения относительных активностей этилена и *α*-олефинов в реакции сополимеризации на двух каталитических системах.

Из таблицы видно, что с увеличением молекулярного веса сомономера увеличиваются значения относительных активностей этилена и снижаются относительные активности сомономеров с более высоким молекулярным весом.

Скорость сополимеризации (рисунок) снижается с увеличением молекулярного веса сомономера, при этом снижается молекулярный вес полученного сополимера.

В то же время сополимеры примерно одинаковой твердости и характеристической вязкости лучше перерабатываются в резину с увеличением молекулярного веса применяемых сомономеров.

Характерной особенностью указанных сополимеров является фактически наличие в их основе полиэтиленовой цепи с различными боковыми алкильными заместителями.

Рассматривая свойства этилен-*α*-олефиновых сополимеров и сравнивая их свойства с полиэтиленом, можно заметить, что полиэтилен обладает

Таблица 1
Относительные активности мономеров

Система мономеров	$VCl_4 + (C_4H_9)_2AlCl$		$Ac_3V + (изо-C_4H_9)_2AlCl$	
	r_1	r_2	r_1	r_2
Этилен — пропилен	20,0	0,025	16	0,04
Этилен — бутен-1	32,5	0,0186	26	0,022
Этилен — пентен-1	42,1	0,015	32,2	0,014

большой жесткостью и содержит значительное количество кристаллической фазы (75—90%), прочность на разрыв полиэтилена лежит в пределах 250—300 кг/см², он имеет сравнительно низкую температуру стеклования. С введением боковых ответвлений происходят существенные изменения в свойствах продукта. В случае сополимера этилена с пропиленом с повышением количества метильных групп снижается содержание кристаллической фазы, при этом существенно уменьшается прочность на разрыв сополимера.

Результаты исследования показывают, что этиленпропиленовые сополимеры, содержащие одинаковые количества метильных групп в зависимости от применяемых каталитических систем при их синтезе, имеют различное содержание кристаллической фазы. Так сополимер, содержащий

Таблица 2

Относительные активности мономеров при сополимеризации

Кatalитическая система	Относительная активность мономеров			m , мол. %
	r_1	r_2	r_1/r_2	
VOCl ₃ + ДИБАХ	35,3	0,027	1280	33
Cl ₄ V + ДИБАХ	20,0	0,023	869	27
Ac ₃ V + ДИБАХ	16,0	0,04	400	24

* m — Количество пропилен для получения полностью аморфного сополимера.

20 мол. % пропилен, полученный на системе VOCl₃ + ДИБАХ, содержит 19% кристаллической фазы, для системы Cl₄V + ДИБАХ кристаллическая фаза сополимера составляет 13%, тогда как на системе Ac₃V + ДИБАХ сополимер содержит всего 8% кристаллической фазы. В табл. 2 показаны значения относительных активностей этилена и пропиленов, полученных на вышеуказанных каталитических системах.

Таблица 3

Влияние природы α -олефина на свойства сополимеров

Сополимер	m , мол. %
Полиэтилен	—
Этиленпропиленовый	27
Этиленбутиленовый	24
Этиленамиленовый	20
Этиленпропиленовый сополимер, содержащий 3% гексена	21

* m — Количество сомономера для получения аморфного сополимера.

Таблица 4

Температура стеклования сополимеров этилена в зависимости от строения α -олефина

Этилен- α -олефиновые эластомеры, содержащие 30 мол. % сомономера	Темпера-тура стек-лования, °C
Этиленпропиленовый	—52
Этиленбутиленовый	—61
Этиленамиленовый	—70
Этиленпропиленгексеновый (гексен — 3%)	—63

Как видно из таблицы, для получения полностью аморфного сополимера количество пропилен в сополимере различно. Указанный факт следует, по-видимому, объяснить различным распределением мономерных звеньев в макромолекулярной цепи.

Изменение кристалличности сополимера существенно меняется с увеличением длины боковых ответвлений.

Как видно из табл. 3, для получения полностью аморфного сополимера наличие пропилен в цепи должно быть выше 27 мол. % (всё сравни-

ваемые сополимеры были синтезированы на системе $\text{Cl}_4\text{V} + \text{ДИБАХ}$, тогда как для получения аморфного этиленбутиленового и этиленамиленового сополимеров количество сомономеров в цепи должно быть соответственно 24 и 20 мол. %, т. е. для получения полностью аморфного продукта с увеличением длины ответвлений требуется меньшее количество сомономера в макромолекулярной цепи. С другой стороны, с увеличением длины боковых ответвлений существенно улучшается перерабатываемость этих сополимеров (примерно одинаковой твердости) в резину. Этиленпропиленовый сополимер, содержащий 3 мол. % гексена-1, имеет лучшую перерабатываемость, и его вулканизат имеет высокие физико-механические показатели. Такой сополимер в макрочепи помимо метильных групп содержит бутильные ответвления, при этом сополимер, содержащий 21 мол. % пропилена (по сравнению с 27 мол. % без гексена-1), полностью аморфен.

Увеличение длины алкильной группы в боковом ответвлении способствует снижению температуры стеклования сополимеров T_c (табл. 4).

Таким образом, с увеличением молекулярного веса сомономера в этилен- α -олефиновых сополимерах улучшается ряд их характеристик. В табл. 5 показаны свойства вулканизатов этилен- α -олефиновых эластомеров, со-

Таблица 5

Свойства вулканизатов этилен- α -олефиновых сополимеров

Этилен- α -олефиновые сополимеры	Содержание сомономера в сополимере, мол. %	Свойства вулканизатов			
		прочность на разрыв, кГ/см ²	относительное удлинение, %	остаточное удлинение, %	эластичность по отскоку, %
Этиленпропиленовый	27	220	480	8	50
Этиленбутиленовый	24	260	500	4	52
Этиленамиленовый	20	275	400	10	50
Этиленпропиленгексеновый (гексен — 3%)	21	240	500	6	56

ддерживающих нужное количество α -олефинов, необходимых для получения полностью аморфных сополимеров. Физико-механические свойства вулканизатов улучшаются с увеличением молекулярного веса сомономера.

Выводы

Показано, что с увеличением молекулярного веса α -олефинов в этилен- α -олефиновых эластомерах улучшается ряд их свойств. Для получения полностью аморфного сополимера с увеличением длины боковых ответвлений требуется меньшее количество α -олефинов в молекулярной цепи.

Научно-исследовательский
институт олефинов

Поступила в редакцию
30 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, A. Valvassori, G. Рајаго, Chimica e industria, 39, 825, 1957.
2. G. Natta, G. Crespi, Rubber Age, 87, 459, 1960.
3. И. А. Лившиц, В. Н. Рейх, К. П. Рязанцев, К. Ю. Салник и др., Каучук и резина, 1960, № 11, 1, 7.
4. И. А. Лившиц, В. Н. Рейх, К. Ю. Салник, Ф. М. Сорокина, Каучук и резина, 1963, № 5, 11.
5. Н. И. Сейдов, М. А. Далин, Ю. Г. Камбаров, И. А. Арутюнов, Р. Д. Абдуллаев, Каучук и резина, 1966, № 6, 3.
6. G. Bieg, A. Gumboldt, G. Schleitzer, Makromolek. Chem., 58, 43, 1962.
7. Н. И. Сейдов, М. А. Далин, С. М. Кязимов, Докл. АН СССР, 164, 876, 1965.
8. Н. И. Сейдов, М. А. Далин, А. И. Абасов, Докл. АН СССР, 166, 1376, 1966.
9. Н. И. Сейдов, М. А. Далин, Д. А. Коптев, Докл. АН СССР, 170, 396, 1966.