

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

№ 9

1974

УДК 541(64+24) : 547.313.1/2

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
НА МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ  
ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА

Ю. Г. Каменев, И. А. Лившиц, В. И. Степанова,  
В. А. Гречановский, Р. В. Калмыкова

Показано, что при сополимеризации этилена с пропиленом с помощью катализитической системы  $\text{VOCl}_3 + \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$  увеличение концентрации катализатора, регулятора – водорода и повышение температуры синтеза приводят к уменьшению молекулярного веса сополимера и увеличению индекса полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , определенного методом скоростной седиментации. Установлено, что регулирующее действие концентрации катализатора и водорода на МВР каучуков усиливается с повышением температуры полимеризации. Изменение изученных условий полимеризации приводит к изменению композиционной неоднородности сополимеров. В растворах некоторых сополимеров, синтезированных при 400°, отмечена ассоциация макромолекул, обусловленная присутствием фракций, обогащенных этиленом.

В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению МВР сополимеров этилена с пропиленом в связи с их физико-механическими и технологическими свойствами [1–4]. Однако влияние условий сополимеризации на МВР полимеров изучено недостаточно. В настоящей работе показано, в какой мере изменение температуры полимеризации, концентрации катализатора и концентрации регулятора оказывается на МВР образующихся сополимеров.

В качестве катализатора выбрана одна из наиболее часто применяемых при получении этилен-пропиленовых каучуков система  $\text{VOCl}_3 + \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ .

Экспериментальная часть

Этилен – нефтяного происхождения, содержание этилена не менее 99,9%, этана и метана не более 0,1%. Пропилен получен дегидратацией изопропилового спирта; после очистки содержал не менее 99,6% пропилена, этилена, этана и пропана не более 0,4%.

Содержание в этилене и пропилене эфтилена, кислорода и серосодержащих соединений не более 1 части на миллион (ч/м) каждого; содержание  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  не более 5, 10 и 2 ч/м соответственно.

Аргон марки «чистый», содержащий не более 0,02% кислорода, дополнительно сушили твердой щелочью, окисью алюминия и цеолитами 4а.

Водород – электролитический.

Гептан эталонный обрабатывался 20%-ным раствором щелочи, концентрированной серной кислотой, отмывали водой, 5%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и сушили последовательно над  $\text{CaCl}_2$  и свежепрокаленной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , перед опытом разгоняли над свежепрокаленной окисью алюминия в токе аргона.  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$  синтезировали из хлористого этила и металлического алюминия [5].  $\text{VOCl}_3$  получали взаимодействием ванадия с хлористым тионилом [6].

Сополимеризацию (в условиях, обеспечивающих тщательное удаление следов кислорода и влаги из реактора, мономеров и растворителя) проводили непрерывным способом при атмосферном давлении в стеклянном реакторе емкостью 400 мл, снабженном мешалкой, барботером, через который вводили смесь мономеров и водород, и дозаторами для подачи растворов компонентов катализатора. Соотношение  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3 : \text{VOCl}_3 = 9$  (мольное). Соотношение между этиленом и пропиленом в жидкой фазе поддерживали равным 1:30 (весовое), газовую смесь подавали со скоростью 60 л/час, время пребывания полимера в реакторе составляло 1 час. Растворитель, мономеры и компоненты каталитического комплекса подавали в реактор непрерывно. Раствор полимера самотеком поступал в емкость, куда вводили этиловый спирт в количестве 2% на полимер для обрыва процесса полимеризации, затем в приемник.

Полимер выделяли из раствора этиловым спиртом и сушили на вальцах в условиях, обеспечивающих отсутствие деструкции. В качестве антиоксиданта применяли фенил- $\beta$ -нафтиламина.

Содержание пропилена в образцах определяли методом ИК-спектроскопии по соотношению интенсивностей полос поглощения 1150 и 722  $\text{cm}^{-1}$ .

Расторимость сополимеров (содержание гель-фракций) оценивали при выдергивании без перемещивания навески каучука 0,25 г, помещенной в батистовый мешочек (2×4 см), в «холодном» гексане ( $25^\circ$ ) в течение 3 суток. В кипящем гексане все исследованные образцы растворимы практически полностью.

Характеристическую вязкость измеряли в гексане при  $20^\circ$  в вискозиметре типа Уббелоде. Для сополимеров этого типа

$$[\eta] = 2,57 \cdot 10^{-4} M^{0.75} [2]$$

Анализ МВР проводили методом скоростной седиментации на ультрацентрифуге «Spinco» при  $20^\circ$  и скорости вращения ротора 44770 об/мин. В качестве растворителей использовали смесь гексан + метилэтилкетон (71 : 29), которая для изучаемых образцов является «псевдоидеальным» растворителем и обеспечивает повышение разрешающей способности ультрацентрифуги по сравнению с «хорошим» растворителем — гексаном. Концентрация анализируемых растворов составляла 0,1 г/дл, при этом использовали тридцатимиллиметровые измерительные кюветы. Индекс полидисперсности  $M_w/M_n$ , рассчитывали непосредственно из седиментационных диаграмм с помощью приближенной методики [7] на основании установленного соотношения, связывающего коэффициент седиментации  $S_{0,1}$  с молекулярным весом фракций в интервале составов 30–50 мол. % пропилена

$$S_{0,1} = 0,1 \cdot M_{SD}^{0,33} \quad (M > 10^4)$$

Следует отметить, что в принятых условиях анализа МВР нижний предел молекулярных весов, доступных измерению, составлял ~3000. Поэтому при расчете индексов полидисперсности, приводимых ниже, не учитывали фракции с молекулярным весом ниже 3000. Однако общее их содержание в полимерах не превышало 5%.

## Результаты и их обсуждение

Результаты исследований приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1–5. Средний состав сополимеров равен 43–48 мол. % пропилена; концентрация катализатора (количество  $\text{VOCl}_3$ ) изменялась в пределах 0,172–0,690 ммол/л, температура — 0–40°, содержание водорода в смеси мономеров в большинстве опытов — 0–6 об. %.

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 1, следует, что с увеличением концентрации катализатора происходит снижение его эффективности, уменьшение средневязкостного молекулярного веса сополимеров и расширение кривой МВР, т. е. возрастание  $M_w/M_n$ . Уменьшению молекулярного веса каучуков способствует повышение скорости дезактивации активных центров и возможности переноса кинетической цепи на алюминийорганическое соединение [4, 8, 9]. Эти факторы должны приводить к возрастанию в сополимере доли низкомолекулярных и соответственно к снижению доли высокомолекулярных фракций. Однако максимальный молекулярный вес последних остается практически неизменным. Так, из рис. 1 видно, что при повышении концентрации катализатора в три раза максимальный коэффициент седиментации  $S_{\max}$  остается равным 14,5 ед. сведберга. Известно также, что, несмотря на быстрое падение в ходе реакции активности комплекса на основе  $\text{VOCl}_3 + \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ , выход полимера и его характеристическая вязкость возрастают по мере уве-

Таблица 1

Влияние условий полимеризации на эффективность использования катализатора, растворимость, средневязкостный молекулярный вес и МВР сополимеров этилена с пропиленом

Опыт, №	T, °C	Концентрация водорода, об. %	Концентрация $VOCl_3$ , м.моль/л	Содержание пропилена, мол. %	Выход полимера, г/час	$\eta_{VOCl_3}$	Содержание геля при 25° С, вес. %	$S_{0,1}, \text{ед. свеберга}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$[\eta], \text{dl/g}$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$
195	0	0,5	0,215	45	5,5	400	1,2	5,36	2,8	3,0	265
172	20	0	0,215	44	5,1	370	—	5,15	3,2	2,22	179
182	40	0,5	0,215	45	2,5	170	11,0	4,55	4,8*	1,58	113
192	0	5,5	0,215	48	5,3	375	1,5	5,02	3,7	2,11	162
270	0	40	0,430	43	11,5	380	—	4,39	5,7	1,10	70
188	20	0	0,430	44	7,0	260	—	4,41	3,8	1,80	134
187	20	3,0	0,430	46	7,5	270	1,8	3,91	6,6	1,48	103
186	20	3,0	0,172	45	4,1	370	—	4,14	4,0	1,58	113
184	40	5,5	0,215	43	2,0	140	9,0	3,38	~20	0,94	56
181	40	0,5	0,645	46	2,7	70	5,1	3,39	>20	1,02	63

\* Истинное значение, определенное при седиментационном анализе растворимой в холодном гексане золь-фракции сополимера.

Таблица 2

Влияние условий растворения на молекулярные параметры сополимеров, синтезированных при 40°

Опыт, №	Содержание пропилена, мол. %		$[\eta], \text{dl/g}$			$S_{0,1}, \text{ед. свеберга}$			$\bar{M}_w/\bar{M}_n$			Дефектплощади при седиментации сополимером, %	
	в сополимере		в геле			1	2	3	1	2	3		
	ИК-спектры	ЯМР	ЯМР	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
182	45	46	20	1,69	1,54	1,58	4,55	3,90	4,01	7,2	5,7	4,8	10
184	43	43	34	0,93	0,94	0,86	3,38	3,61	3,40	~20	~20	~20	0

Приложение 1. 1 — Относится к сополимерам, исследованным непосредственно после кипячения в гексане; 2 — через 1 месяц после кипячения; 3 — к золь-фракции сополимеров, растворимой в холодном гексане.

личения времени пребывания в реакторе [9]. Таким образом, существует некоторое количество долгоживущих активных центров, рост молекулярных цепей на которых в условиях равновесия ограничивается только продолжительностью сополимеризации.

Увеличение в смеси мономеров концентрации водорода, который является агентом переноса цепи, не изменяя эффективности использования катализатора, приводит к снижению молекулярного веса сополимеров и расширению кривой МВР (табл. 1). Степень этого влияния определяется температурой полимеризации и концентрацией катализатора. Так, при 0° введение до 5,5% водорода в газовую смесь, приводящее к смещению всей кривой МВР в сторону меньших молекулярных весов (рис. 2), неизначительно изменяет  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , в то время как при повышении температуры регулирующее действие концентрации водорода и катализатора на МВР сополимеров усиливается.

С повышением температуры полимеризации при прочих постоянных условиях снижается эффективность использования катализатора, падает молекулярный вес сополимеров, увеличивается  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  и ухудшается растворимость в холодном гексане. Особенно резко это наблюдается при переходе от 20 к 40°. Снижение выхода полимеров обусловлено тем, что с увеличением температуры происходит более быстрое падение активности

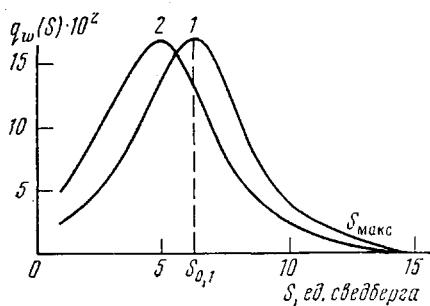


Рис. 1. Влияние  $[VOCl_3]=0,215$  (1) и  $0,645$  моль/л (2) на распределение по коэффициентам седиментации образцов сополимеров, 178 (1) и 193 (2), синтезированных при  $0^\circ$  и концентрации водорода в смеси мономеров  $0,5$  об.%;  $M_w/M_n=2,5$  (1) и  $3,5$  (2)

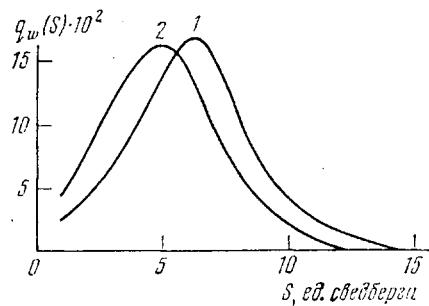


Рис. 2. Влияние концентрации водорода в мономерной смеси на МВР образцов 178 (1) и 192 (2), синтезированных при  $0^\circ$  и  $[VOCl_3]=0,215$  моль/л;  $0,5$  (1) и  $5,5$  об. % водорода (2),  $M_w/M_n=2,5$  (1) и  $3,7$  (2)

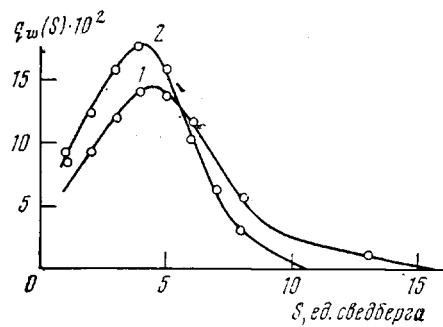


Рис. 3. Распределение по коэффициентам седиментации образцов 182 (1) и 186 (2) близкого средневязкостного молекулярного веса, полученных при различных температурах полимеризации

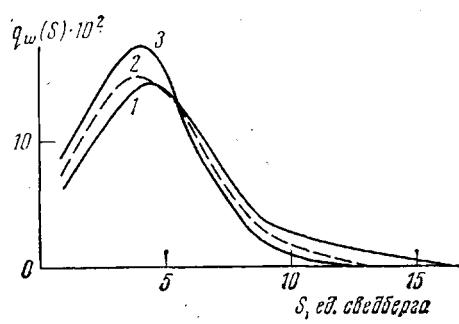


Рис. 4. Влияние условий растворения на результаты седиментационного анализа сополимера 182:

1 — непосредственно после кипячения в гексане, 2 — через месяц после кипячения, 3 — золь-фракция, растворимая в гексане при  $20^\circ$

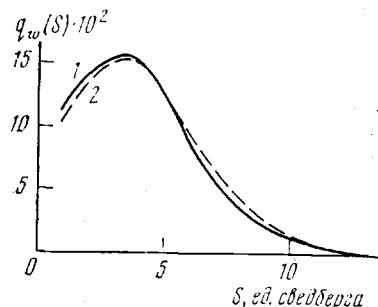


Рис. 5. Распределение по коэффициентам седиментации образца 184:

1 — непосредственно после кипячения в гексане, 2 — золь-фракция, растворимая в гексане при  $20^\circ$

катализатора и, кроме того, уменьшается концентрация мономеров в реакционной среде вследствие ухудшения их растворимости. Уменьшение концентрации эффективных активных центров и вызванное повышением температуры увеличение скорости роста молекулярных цепей на этих центрах должны способствовать возрастанию доли молекул с высоким молекулярным весом. С другой стороны, при повышении температуры полимеризации возрастает роль реакций ограничения цепи, температурный коэффициент которых выше, чем у реакций роста цепи. Вследствие этого должна увеличиваться в сополимере доля низкомолекулярных фракций. В конечном итоге МВР становится очень широким: при близких

значениях  $[\eta] \bar{M}_w/\bar{M}_n$  высокотемпературных образцов ( $40^\circ$ ) намного больше, чем в случае сополимеров, полученных при более низкой температуре (рис. 3).

Из данных, приведенных на рис. 3, можно также заметить, что при седиментационном анализе высокотемпературного образца, синтезированного при малой концентрации регулятора, зарегистрирован аномальный высокомолекулярный хвост, не соответствующий величине его характеристической вязкости. Существование подобной аномалии, вообще говоря, может быть обусловлено либо появлением заметной разветвленности у двойных сополимеров, синтезированных при высокой температуре, либо явлениями ассоциации в исследуемых растворах [4]. Приводимые ниже экспериментальные данные показывают, что, в отличие от низкотемпературных образцов, высокотемпературные ( $40^\circ$ ) растворяются полностью лишь после нескольких часов кипячения в гексане. Кроме того, содержание геля в холодном гексане для низкотемпературных сополимеров незначительно, а при температуре полимеризации  $40^\circ$  сополимеры содержат до 11% геля (табл. 1). Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что содержание пропилена в геле значительно ниже, чем в растворимых фракциях\*. При этом сополимер, синтезированный при малой концентрации регулятора и проявляющий отмеченную аномалию, имеет гель с наименьшим содержанием пропилена.

Естественно предположить, что существование нерастворимого на ходу геля обусловлено присутствием в сополимере упорядоченных структур (способных к кристаллизации, например при растяжении). Дальнейший анализ подтвердил это предположение. Длительное выдерживание (около 1 месяца) раствора, полученного кипячением в гексане, при комнатной температуре приводит к тому, что величина  $[\eta]$ , коэффициент седиментации  $S_{9,1}$  и кривая МВР приближаются к значениям этих величин для золь-фракции сополимера (табл. 2, рис. 4). При этом происходит уменьшение площади под экспериментальной седиментационной диаграммой на 10%, что хорошо согласуется с количеством геля.

По-видимому, при охлаждении раствора, полученного кипячением в гексане, происходит ассоциация макромолекул. Длительное выдерживание приводит к образованию в растворе более крупных агрегатов, быстро седimentирующих и поэтому не регистрируемых при аналитическом ультрацентрифугировании. Приведенные данные позволяют считать, что высокомолекулярный «хвост» в образце, полученном в присутствии небольшого количества регулятора, обязан своим происхождением не только увеличению в сополимере содержания высокомолекулярных, обогащенных этиленом фракций, а главным образом обусловлен ассоциацией макромолекул, принадлежащих этим фракциям.

Увеличение концентрации водорода в мономерной смеси, незначительно уменьшая количество геля, приводит к увеличению содержания в нем пропилена и соответственно отсутствию в растворе заметно выраженных явлений ассоциации. При этом гидродинамические параметры растворов золь-фракции и брутто-образца почти совпадают (рис. 5, табл. 2).

Таким образом, приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при выбранном способе полимеризации повышение температуры приводит к значительному изменению композиционной неоднородности сополимеров. Влияние концентрации катализатора и водорода на этот молекулярный параметр сополимеров, по-видимому, проявляется в меньшей степени.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука

Поступила в редакцию  
9 IV 1973

\* Содержание пропилена в геле определяли по данным ЯМР-спектроскопии, полученным на приборе Bruker HX-90, в условиях, аналогичных описанным в работе [10].

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Л. А. Недойнова, Ю. Г. Каменев, Высокомолек. соед., A14, 2267, 1972.
2. Ю. Г. Каменев, В. П. Миронюк, В. А. Гречановский, И. А. Лившиц, Каучук и резина, 1973, № 6, 13.
3. Г. Баллинин, Л. Балди, Г. Педретти, Труды международной конференции по каучуку и резине, Москва, 1971, стр. 258.
4. F. P. Baldwin, G. Ver Strate, Rubber Chem. and Technol., 45, 709, 1972.
5. С. Крюков, А. Кутын, Химия и химич. технологии, 1, 86, 1958.
6. H. Hecht, J. Sander, Z. anorgan und allgem. Chem., 254, 255, 1947.
7. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A10, 1440, 1968.
8. E. Giachetti, P. Maresi, R. Lucchini, S. Bacciarelli, Chimica e industria, 48, 1037, 1966.
9. E. Junghanns, A. Gumboldt, G. Bier, Makromolek. Chem., 58, 18, 1962.
10. I. J. Gardner, C. Cozewith, G. Ver Strate, Rubber Chem. and Technol., 44, 1015, 1971.