

УДК 541.64:547(313+344)

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА НЕКОТОРЫЕ
СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА,
ПРОПИЛЕНА И 5-ЭТИЛИДЕН-2-НОРБОРНЕНА**

*И. А. Лившиц, Л. М. Коробова, В. Н. Соколов,
В. А. Зябина, Ю. Г. Каменев, С. Г. Струнинский*

При сополимеризации этилена, пропилена и 5-этилиден-2-норборнена (ЭНБ) в присутствии катализитической системы $\text{VOCl}_3\text{--Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ с повышением температуры полимеризации от 20 до 50° и концентрации ЭНБ в реакционной среде возрастает возможность протекания вторичных реакций по двойной связи сополимера. Повышение температуры полимеризации приводит к расширению кривой МВР и увеличению кристалличности геля сополимеров. При введении водорода и повышении концентрации катализатора происходит дальнейшее расширение кривой МВР. Количество геля в сополимерах возрастает с увеличением длительности процесса полимеризации. Полимеры, полученные в интервале температур 20–50°, с непредельностью 1,0–1,5% практически полностью растворяются в толуоле при 80° и не содержат спиральных структур.

При сополимеризации этилена и пропилена с диеновыми углеводородами наряду с образованием звеньев, содержащих двойные связи, протекают, как известно, и другие процессы, характер которых зависит от природы диена и условий синтеза [1–5], как это наблюдали в случае гексадиенов — 1,4- и 1,5-, циклооктадиена и дициклопентадиена (ДЦП).

В настоящей работе рассматривается сополимеризация этилена, пропилена и 5-этилиден-2-норборнена (ЭНБ) в присутствии катализитической системы $\text{VOCl}_3\text{--Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$. Изучалось влияние температуры полимеризации, концентрации ЭНБ, регулятора молекулярного веса и времени пребывания полимера в реакционной смеси на протекание вторичных реакций по месту двойной связи диенового звена сополимеров, а также их МВР и кристалличность.

Применили ЭНБ, меченный C^{14} , хроматографически чистый. Характеристики этилена, пропилена, гептана, водорода, аргона и компонентов катализитической системы приведены в [4].

Смесь мономеров и водорода перед поступлением в реактор дополнительно очищали, пропуская через колонки с окисью алюминия, цеолитами и барботировали через Al (изо- $\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$.

Опыты проводили в атмосфере аргона в условиях тщательного удаления следов кислорода и влаги из реактора. Полимеризацию проводили в цилиндрических реакторах емкостью 750–1000 мл с впаянной пористой перегородкой, через которую вводили газообразные мономеры и водород.

Смесь этилена и пропилена в мольном соотношении 1,0 : 1,5 или 1,0 : 1,8 поступала со скоростью 60–90 л/час в реактор, содержащий 500 или 800 мл гептана соответственно. 20% от общего количества ЭНБ подавали до начала реакции, остальную часть — равномерно в течение всего опыта. Компоненты катализитической системы подавали непрерывно в течение опыта. В качестве регулятора молекулярного веса применяли водород. Полученный сополимер (СКЭПТ) три раза переосаждали из раствора в гептане этиловым спиртом и сушили при давлении 2–3 тор.

Характеристическую вязкость определяли при 135° в тетралине, содержание пропилена методом ИК-спектроскопии по соотношению интенсивности полос поглощения при 1150 и 722 cm^{-1} , непредельность — по способу Колтунова [6] и Галло [7], модифицированных нами [8]. Содержание ЭНБ в сополимере находилиadioхимическим

методом, а также методом ГЖХ по разности между взятым количеством ЭНБ и непрореагировавшим в полимеризате. Измерение радиоактивности проводили на жидкостном сцинтиляционном спектрометре LS-250 фирмы «Beckman».

Растворимость сополимеров определяли по методикам [9, 10] при перемешивании в течение 24 час. в гексане при 20° или 6 час. в толуоле при 80°. Определяли также содержание фракций нерастворимых в гексане в статических условиях при 20° после выдерживания в течение 72 час. (гель-фракция). Индекс набухания последней рассчитывали по весу набухшего в гексане геля и сухого полимера. Анализ МВР исследуемых каучуков СКЭПТ проводили на ультрацентрифуге «Spinco» по методике [11], разработанной для линейных двойных сополимеров, применение которой возможно, как будет видно из дальнейшего, к тройным сополимерам этилена, пропилена и ЭНБ при содержании последнего 1–1,5 мол. %.

Рентгенограммы гель-фракции получали на установке фирмы Мюллер «Макро-100» с излучением железа при 24 кв и 10 ма. Применили плоские камеры с переменным расстоянием от образца до пленки и цилиндрическими диафрагмами 0,5 мм. Оценку содержания кристаллических и аморфных областей производили по [12].

Для выяснения условий, позволяющих получать полимеры, однородные по содержанию ЭНБ, последний вводили в один прием либо непрерывно по ходу процесса. Как видно из рис. 1, а, введение ЭНБ в один прием до

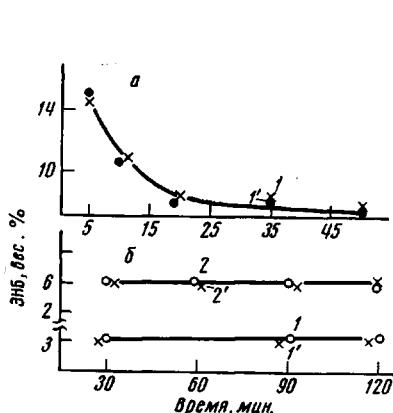


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость содержания ЭНБ в сополимере от продолжительности опыта:

а — ЭНБ подан в начале опыта, концентрация ЭНБ = 1,08 г/л. Количество VOCl_3 изменялось от 0,008 до 0,04 г/л в зависимости от длительности опыта; б — 20% от общего количества ЭНБ подано до начала опыта, оставшаяся часть — непрерывно в течение опыта. Общее количество поданного ЭНБ, г/л: 1 — 1,08; 2 — 2,16 г/л; 1, 2 — по непредельности, 1', 2' — по C^{14} .

Рис. 2. Влияние мольного соотношения Al:V на выход сополимера q при 20 (1); 40 (2) и 50° (3)

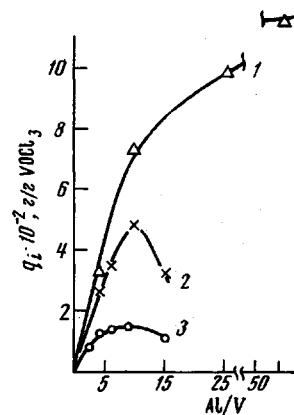


Рис. 2

начала процесса приводит к получению смеси сополимеров, неоднородных по содержанию ЭНБ, так как концентрация ЭНБ в реакционной среде изменяется по мере протекания процесса полимеризации. При введении части ЭНБ до начала и непрерывной подачи его по ходу процесса концентрация мономеров в полимеризационной среде остается постоянной, и образуются сополимеры однородного состава независимо от длительности опыта (рис. 1, б). Необходимо было также выяснить, в какой мере принятые нами методы определения ЭНБ позволяют судить как об общем содержании его в сополимере, так и звеньев, содержащих непредельные связи. Как видно из результатов, приведенных ниже, различие в содержании ЭНБ, найденное радиохимическим методом (I), по непредельности (II) и ГЖХ по разности между взятым количеством и непрореагировавшим ЭНБ (III) находится в пределах точности этих методов.

I	14,5	11,9	—	8,3	7,4	5,6	13,9	16,9
II	14,5	11,5	10,9	8,4	7,6	5,8	—	—
III	—	—	11,1	8,3	7,8	—	13,8	17,4

С целью выбора оптимального соотношения между компонентами катализатора исследована его эффективность при разных соотношениях $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3 : \text{VOCl}_3$. Из рис. 2 видно, что при 40 и 50° оптимальное соотношение $\text{Al} : \text{V} = 9 : 1$; при 20° эффективность катализатора резко повышается с увеличением $\text{Al} : \text{V}$ от 4 : 1 до 9 : 1 и далее растет медленнее. Поэтому все опыты проводили при $\text{Al} : \text{V} = 9 : 1$.

Результаты, полученные при изучении процесса сополимеризации этилена, пропилена и ЭНБ и структуры сополимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1
Сополимеризация этилена, пропилена и ЭНБ и характеристика сополимеров

Опыт, №	$T, ^\circ\text{C}$	$\text{H}_2, \text{ об. \%}$	$\text{VOCl}_3, \text{ г/д}$	Выход полиме-ра, г/г VOCl_3	Введено ЭНБ, г/д	Найдено ЭНБ в полимере, вес. % от введенного	$M_1, \text{ г/д}$	Непредельность, мол. %	Раствори-мость полимера		Гель-фракция, %	Индекс набуха-ния	Кристаллическость геля, %	$S, \text{ г/своб. дара}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
									в гексане	в толуоле (80°)					
1	20	0	0,02	800	0,70	85	4,0	1,0	98	99	10	53	--	8,04	1,6
2	20	0	0,025	1000	1,35	87	3,6	1,3	100	--	9	36	7	6,79	2,0
3	20	10	0,025	910	0,95	82	3,1	0,9	99	--	--	--	--	6,13	3,4
4	20	20	0,040	1045	2,16	87	1,9	1,3	99	--	0	--	--	--	--
5	20	20	0,040	510	4,30	89	1,9	5,3	98	--	--	--	--	--	--
6	20	20	0,040	239	8,64	41	2,3	10,0	94	--	--	--	--	--	--
7	40	0	0,025	445	0,53	79	1,5	1,0	96	99	8	40	15	4,91	2,8
8	40	0	0,025	350	2,00	55	1,5	3,5	93	99	11	24	--	5,5	3,2
9	50	0	0,025	350	0,50	81	2,0	1,3	91	99	7	10	20	4,84	3,0
10	50	0	0,07	260	1,08	80	1,7	1,3	86	95	--	--	--	4,96	5,0
11	50	0	0,075	83	2,90	21	1,4	2,7	72	92	33	6	--	--	--
12	45	-	--	--	--	--	1,8	2,0	89	100	11	19	20	--	--

С повышением температуры реакции понижается выход сополимера, уменьшается молекулярный вес и расширяется МВР (опыты 2, 7, 9). При увеличении концентрации катализатора и введении в полимеризуемую смесь мономеров водорода происходит дальнейшее расширение кривой МВР (опыты 1, 3; 9, 10), как это наблюдалось ранее при сополимеризации этилена и пропилена [13].

Понижение выхода полимера может быть обусловлено как пониженной концентрацией этилена и пропилена, так и меньшей устойчивостью катализитического комплекса при повышенной температуре. Причиной изменения параметров кривой МВР исследованных образцов является, по-видимому, возрастание скоростей реакции обрыва и передачи цепи с повышением температуры процесса.

Для качественной оценки изменений молекулярной структуры каучука СКЭПТ при изменении условий полимеризации могут быть использованы данные по его растворимости в разных условиях. Можно было полагать, что при принятой нами методике, различие в растворимости в гексане при 20° и толуоле при 80° свидетельствует о присутствии кристаллизующихся фракций в сополимере. Данные, приведенные в табл. 1, для сополимеров с непредельностью 1,0—1,3 мол. %, синтезированных в интервале температур 20—50°, показывают, что по растворимости в толуоле при 80° и содержанию геля они заметно не различаются между собой. Однако структура геля не одинакова. Чем выше температура полимеризации, тем выше его кристаллическость (опыты 2, 7, 9, рис. 3) и тем в меньшей степени сказывается перемешивание в гексане при 20° на разрушение геля.

Наличие слабокристаллического геля в сополимерах, полученных при 20° в отсутствие регулятора, связано, по-видимому, с их высоким молеку-

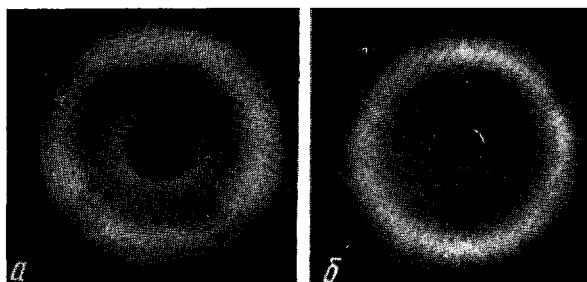


Рис. 3. Рентгенограммы гелей сополимеров этилена, пропилена и ЭНБ при температурах полимеризации 50 (а) и 20° (б)

лярным весом ($[\eta] = 3,6-3,9 \text{ дл/г}$). Действительно, когда полимеризация проводится при 20° в присутствии водорода, синтезированные сополимеры, имеющие меньший молекулярный вес ($[\eta] = 1,7-1,9 \text{ дл/г}$; опыт 4), не содержат геля. В то же время с повышением температуры полимеризации до 40 и 50° степень кристалличности каучуков возрастает, несмотря на происходящее при этом снижение их молекулярного веса.

С целью выяснения влияния метода проведения процесса полимеризации на структурные параметры сополимера нами исследован образец

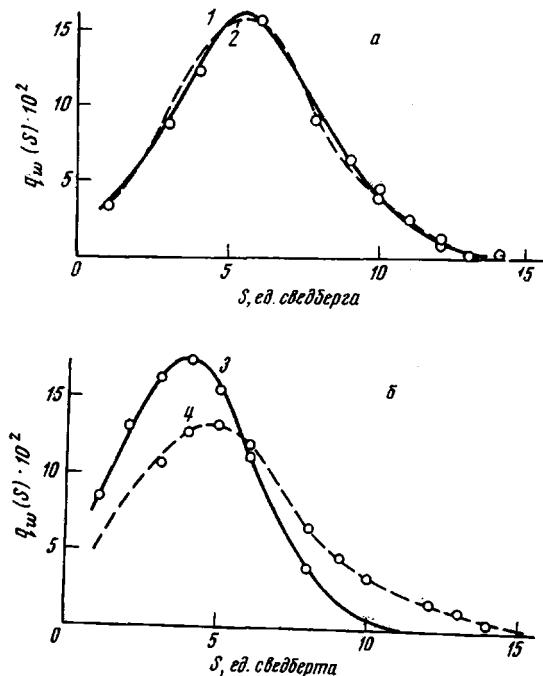


Рис. 4. Распределение по коэффициентам седиментации образцов, полученных при 20 (а) и 40° (б) в присутствии 10 об. % H_2 в мономерах:

$[\eta]$, дл/г : 2,83 (1), 3,1 (2), 1,5 (3), 1,23 (4); непредельность мол. %: 1,22 (1), 3,25 (2), 1,09 (3), 3,16 (4); S , ед. свеберга : 5,63 (1), 5,77 (2), 3,93 (3), 4,73 (4); M_w/M_n : 3,3 (1), 3,1 (2), 6,7 (3), 8,4 (4)

СКЭПТ, полученный на пилотной установке в полностью заполненных аппаратах при 45° и концентрации этилена 2,6 и пропилена 14,2% (в лабораторных условиях концентрация этилена 0,2; пропилена — 2%), $[\eta] = 1,8 \text{ дл/г}$ и непредельность 2 мол. %. Было найдено, что этот образец СКЭПТ по содержанию геля, растворимости в гексане и толуоле и кристалличности (табл. 1, опыт 12) не отличается от образцов, полученных в лабораторных условиях. По-видимому, наблюдаемые нами изменения в степени кристалличности полимеров показывают, что с повышением температуры происходят определенные изменения в механизме процесса полимеризации, обусловливающие увеличение размеров этиленовых блоков в молекулярных цепях сополимеров.

Из табл. 1 следует, что наличие водорода в полимеризуемой смеси не привело к заметному изменению эффективности катализатора (опыты 1—4) и, являясь агентом передачи цепи, водород в наших условиях не оказывает существенного ингибирующего действия на процесс полимеризации.

Влияние концентрации ЭНБ в полимеризуемой среде изучали при 20 , 40 и 50° . Как и следовало ожидать, с увеличением содержания ЭНБ в полимеризуемой среде непредельность сополимеров повышается. При этом

снижается эффективность катализатора (опыты 4—6; 10 и 11), что, вероятно, обусловлено образованием менее активного катализитического комплекса между компонентами катализитической системы и ЭНБ.

С увеличением содержания ЭНБ в сополимерах уменьшается их растворимость в гексане (опыты 4 и 6; 7 и 8) и толуоле (опыты 10 и 11), а при высоком содержании ЭНБ в сополимере количество его, найденное по радиометрии, выше, чем по непредельности (табл. 2), причем, с повышением температуры полимеризации это различие наблюдается при меньшем содержании ЭНБ в сополимере.

Таблица 2

Содержание ЭНБ в сополимерах, найденное радиохимическим методом по С¹⁴ и по непредельности

Опыт, №	T, °C	Содержание ЭНБ в сополимере, вес. %		Растворимость в гексане при 20°, вес. %	Опыт, №	T, °C	Содержание ЭНБ в сополимере, вес. %		Растворимость в гексане при 20°, вес. %
		по непредельности	по С ¹⁴				по непредельности	по С ¹⁴	
1	20	8,1	8,3	—	5	40	14,7	14,3	86
2	20	18,9	18,9	98	6	40	24,0	17,4	75
3	20	38,3	35,6	94	7	50	5,95	5,9	—
4	40	7,1	7,1	94	8	50	23,9	18,9	87

Таблица 3

Влияние продолжительности полимеризации на образование геля

Продолжительность опыта, мин.	Температура опыта, °C	VOCl ₃ , г/г	Выход полимера, г/г VOCl ₃	[η], дЛ/г	Непредельность, мол. %	Растворимость, вес. %		Содержание геля, %
						в гексане (20°)	в толуоле (80°)	
5	20	0,0025	500	2,95	1,4	99,6	—	1,9
10	20	0,005	750	3,57	1,3	99,7	—	2,4
60	20	0,025	1010	3,60	1,3	100,0	—	9,0
55*	20	0,005	325	3,73	1,5	99,6	—	13,0
15*	20	0,029	118	3,59	1,1	98,7	—	3,2
10	50	0,025	160	1,54	1,9	95,2	99,3	6,6
55	50	0,025	208	2,15	1,7	88,2	98,8	15,0

* Катализатор подавали в виде комплекса, который предварительно выдерживали в течение 20 мин.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе синтеза по двойной связи ЭНБ протекают вторичные реакции, скорость которых возрастает с повышением концентрации ЭНБ в полимеризуемой среде и ее температуры. Можно полагать, что эти процессы, как и в случае с ДЦП [2], приводят к образованию разветвленных сополимеров. Проведенные исследования показывают, что с увеличением содержания ЭНБ от 1,1 до 3,2 мол. % происходит существенное изменение гидродинамического поведения каучуков. Так, характеристическая вязкость образцов с повышенной непредельностью меньше, а распределения по коэффициентам седиментации *S*, в зависимости от температуры полимеризации, либо совпадают (рис. 4, а), либо даже сдвинуты в сторону больших *S* (рис. 4, б) по сравнению с образцами с обычно принятой непредельностью. Известно, что вследствие меньших невозмущенных размеров молекулярных цепей, $[\eta]$ разветвленных полимеров меньше, а *S* больше по сравнению с линейными

полимерами того же молекулярного веса. Таким образом, приведенные выше данные дают основание полагать, что с повышением содержания ЭНБ увеличивается степень разветвленности сополимеров и тем больше, чем выше температура полимеризации.

Для выяснения влияния длительности пребывания полимера в реакционной среде в процессе полимеризации были поставлены опыты продолжительностью от 5 до 60 мин. Из данных табл. 3 следует, что количество геля в сополимере возрастает с увеличением продолжительности опыта.

Структура полимера может претерпевать некоторые изменения под влиянием компонентов катализатора и продуктов их взаимодействия. Выдерживание полимеризата после окончания процесса полимеризации в течение 11 час. при 20° или 6 час. при 40° привело к небольшому повышению $[\eta]$ полимера, непредельность (1,7 мол. %) и растворимость его не изменились, что указывает на сравнительно высокую устойчивость двойной связи ЭНБ звена сополимера в этих условиях.

Выдерживание полимеризата в течение 3 час. при 90° привело к уменьшению растворимости сополимера в гексане при 20° от 97 до 62% и в толуоле при 80° от 98 до 75 %. Полученные результаты показывают, что вторичные процессы по двойной связи сополимера этилена, пропилена и ЭНБ протекают в значительно меньшей степени, чем в случае сополимеров этилена, пропилена и ДЦП [2].

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

Поступила в редакцию
20 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Gunningham, J. Polymer Sci., A3, 3157, 1965.
2. Э. Р. Долинская, Л. М. Коробова, И. А. Лившиц, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Высокомолек. соед., A11, 1349, 1969.
3. И. А. Лившиц, Л. М. Коробова, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Н. Н. Марасанова, В. А. Зябина, Высокомолек. соед., A12, 1794, 1970.
4. И. А. Лившиц, Л. М. Коробова, В. Н. Соколов, В. А. Зябина, Н. Н. Марасанова, Высокомолек. соед., B13, 304, 1971.
5. E. W. Duck, W. Cooper, Nuovo cimento, 48, 43, 1972.
6. A. I. Modalia, J. M. Kolthoff, J. Polymer Sci., 6, 433, 1951.
7. L. Giaffre, F. Cassoni, Chimica e industria, 45, 806, 1963.
8. В. М. Красикова, Л. М. Коробова, А. И. Никитина, В. А. Зябина, Ж. аналит. химии, 29, 143, 1974.
9. Р. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля качества синтетического каучука и латексов, Госхимиздат, 1951, стр. 131.
10. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A10, 1440, 1968.
11. Ю. Г. Каменев, В. А. Гречановский, Программы XVII конференции по высокомолекулярным соединениям, «Наука», 1969, стр. 102.
12. G. Natta, P. Corradini, M. Gesari, Atti Acad naz. Sor., 22, 11, 1957.
13. Ю. Г. Каменев, И. А. Лившиц, В. И. Степанова, В. А. Гречановский, Р. В. Калмыкова, Высокомолек. соед., A16, 2141, 1974.