

УДК 541.64:547.313

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ
ЗВЕНЬЕВ НА СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-
БУТИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

*Н. М. Сеидов, Ф. О. Гусейнов, А. И. Абасов,
Х. Д. Ибрагимов, В. М. Аскеров*

Исследовано влияние состава и распределения мономерных звеньев на свойства тройных этилен-пропилен-бутиленовых сополимеров, синтезированных на каталитической системе Ac_3V — дизобутилалюминий-хлорид. Показано, что введение бутена-1 в состав двойного сополимера приводит к понижению температуры стеклования и улучшению физико-механических свойств тройных сополимеров. Изучено влияние распределения этиленовых звеньев на степень кристалличности тройного сополимера. Показано, что кристалличность полиэтиленового типа может проявиться при увеличении вероятности образования длинных этиленовых звеньев, содержащих не менее 10 членов. Исследовано влияние состава и вероятности образования структур $M_i - M_j$ при сополимеризации на температуру стеклования этилен- α -олефиновых сополимеров расчетным и экспериментальными путями. Показано, что экспериментальные и расчетные данные хорошо совпадают.

Имеется большое количество работ [1—5] об изменении свойств двойных сополимеров в зависимости от состава и распределения мономерных звеньев в сополимерной цепи. Было показано, что при введении в состав этилен-пропиленовых сополимеров небольших количеств других α -олефинов существенно улучшается ряд физико-механических свойств [6, 7]. Следует отметить, что в случае тройной сополимеризации состав сополимера можно изменять в широких пределах. Очевидно, изменение состава будет значительно влиять на свойства тройных сополимеров. Однако надо отметить, что каждому составу соответствуют различные варианты распределения звеньев в сополимерной цепи. В настоящей работе исследовано влияние состава и распределения мономерных звеньев на свойства тройных этилен-пропилен-бутиленовых сополимеров.

Тройные сополимеры были синтезированы в присутствии каталитической системы триацетилацетонат ванадия (Ac_3V) — дизобутилалюминий-хлорид.

В табл. 1 приведены значения относительных активностей этилена M_1 , пропилена M_2 и бутена-1 M_3 на данной каталитической системе. Расчет распределения мономерных звеньев был произведен на основе значений относительных активностей мономеров (табл. 1) по уравнениям, указанным в работе [8].

Результаты расчета по распределению этиленовых звеньев показаны в табл. 2, из которой видно, что увеличение содержания этилена и бутена-1 в реакционной зоне приводит к увеличению содержания этилена в составе сополимера и вероятности образования длинных последовательностей звеньев этилена. Длинные этиленовые звенья, содержащие не менее 10 членов, образуются при введении в состав сополимера 75 мол. % этилена, что, по данным [8], должно привести к получению в тройном этилен-пропилен-бутиленовом сополимере кристалличности полиэтиленового типа.

Таблица 1

Относительные активности мономеров при тройной сополимеризации

Система	r_{12}	r_{21}	r_{13}	r_{31}	r_{23}	r_{32}
M_1-M_2	16	0,04	—	—	—	—
M_1-M_3	—	—	26	0,022	—	—
M_2-M_3	—	—	—	—	1,87	0,52

Таблица 2

Распределение этиленовых звеньев в тройном сополимере этилена, пропилена и бутена-1

M_1	M_2	M_3	F	F_1	m_1^* , мол. %	$N(M_1)_n^{**}$											
						$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=9$	$n=10$	$\sum n_i$	
мол. %													n				
15	55	30	0,27	0,59	81,3	23,2	17,5	13,4	11,2	8,1	6,2	4,73	3,60	2,76	2,11	7,11	
15	35	50	0,43	0,30	83,5	20,5	15,7	12,0	12,6	8,4	6,5	5,17	4,45	3,26	2,60	9,32	
10	40	50	0,25	0,20	74,6	28,0	20,2	14,5	10,2	7,1	5,9	3,9	2,80	2,11	1,13	4,11	
3	47	50	0,19	0,16	68,6	36,2	23,1	14,7	9,4	5,8	3,8	2,4	1,50	—	—	—	
6	44	50	0,136	0,12	64,4	43,8	24,6	13,8	7,8	4,3	2,4	1,3	0,80	—	—	—	
4	56	10	0,046	0,40	47,8	59,2	24,1	9,94	4,0	1,67	0,68	—	—	—	—	—	
76	20	0,06	0,133	50,2	56,6	24,8	10,7	4,65	2,02	0,88	—	—	—	—	—	—	
46	50	0,087	0,08	52,9	53,5	25,3	11,7	5,50	2,50	1,06	0,5	—	—	—	—	—	

* Содержание этилена в составе тройного сополимера, мол. %.

** $N(M_1)_n$ — вероятность распределения этиленовых звеньев длиной n .Примечание. Методика проведения опытов описана в [9]. Условия синтеза сополимеров: 0°, концентрация Ac_2V в жидкой фазе $-2,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $Al:V = 8:1$, объем жидкой фазы — 0,5 л.

С этой целью было изучено влияние состава тройного сополимера на его степень кристалличности α . Показано, что кристалличность полиэтиленового типа появляется при содержании этилена m_1 в составе тройного сополимера более 75 мол. %.

m_1 , мол. %	68,6	76,0	80,0	85,0
α , %	—	8,0	15,0	20,0
(дифрактограммы сняты на приборе УРС-50 ИМ)				

Изучено также влияние вероятности образования структуры M_i-M_j и состава на температуру стеклования тройных сополимеров экспериментальным и расчетным путями. Расчеты проводили на ЭЦВМ на основе уравнения, взятого из работы [10].

Температуры стеклования гомополимеров и двойных сополимеров α -олефинов (полиэтилен, этилен-пропилен, полипропилен, этилен-бутилен и др.) были взяты из работ [11, 12]. Вероятности образования структур M_i-M_j рассчитаны по уравнениям работы [13].

Как видно из табл. 3, экспериментальные и расчетные данные хорошо совпадают, что свидетельствует о применимости уравнения из работы [10] для случая тройной сополимеризации этилена с α -олефинами.

Из сравнения расчетных и экспериментальных значений температуры стеклования и оценки влияния на них состава сополимера и вероятности образования структур M_i-M_j видно, что увеличение вероятности присоединения этилена к этилену, уменьшение вероятности образования микрополипропиленовых блоков приводит к понижению температуры стеклования и улучшению эластических свойств тройных сополимеров по сравнению с двойными. Кроме того, видно, что замещение микрополипропиленовых

Таблица 3

**Влияние природы α -олефина на температуры стеклования
и эластичность этилен- α -олефиновых сополимеров**

Сополимеры	Состав сополимеров, мол. %	Температура стеклования		Эластичность по отскоку, %
		расчет	эксперимент	
C ₂ H ₄	52,0	-50	-52	48
C ₃ H ₆	48,0			
C ₂ H ₄	47,8	-60	-59	52
C ₃ H ₆	49,2			
C ₄ H ₈ -1	3,0			
C ₂ H ₄	50,2	-63	-61	56
C ₃ H ₆	40,0			
C ₄ H ₈ -1	9,8			
C ₂ H ₄	52,9	-68	-64	60
C ₃ H ₆	30,2			
C ₄ H ₈ -1	16,9			
C ₂ H ₄	68,6	-70	-66	44
C ₃ H ₆	20,1			
C ₄ H ₈ -1	11,3			
C ₂ H ₄	55,0	-66	-63	54
C ₃ H ₆	42,0			
C ₆ H ₁₂ -1	3,0			
C ₂ H ₄	60,0	-69	-65	56
C ₄ H ₈ -1	40,0			

Таблица 4

**Сравнительные физико-механические показатели
этилен- α -олефиновых сополимеров**

Сополимеры	Состав сополимеров, мол. %	Прочность на разрыв, кГ/см ²	Удлинение, %		Модуль при 300%-ном удлинении, кГ/см ²
			относительное	остаточное	
C ₂ H ₄	52,0	216	480	12	123
C ₃ H ₆	48,0				
C ₂ H ₄	68,6	183	646	20	55
C ₃ H ₆	20,1				
C ₄ H ₈ -1	11,3				
C ₂ H ₄	50,2	250	460	8	108
C ₃ H ₆	40,0				
C ₄ H ₈ -1	9,8				
C ₂ H ₄	52,9	236	580	12	95
C ₃ H ₆	30,2				
C ₄ H ₈ -1	16,9				
C ₂ H ₄	81,3	165	723	32	40
C ₃ H ₆	13,4				
C ₄ H ₈ -1	5,3				
C ₂ H ₄	60,0	230	500	8	112
C ₄ H ₈ -1	40,0				

звеньев на бутиленовые заметно не влияет на гибкость макромолекул. Указанное явление подтверждено экспериментально в работе [14].

Очевидно, изменение состава и распределения мономерных звеньев также влияет на физико-механические свойства тройных сополимеров. Сравнительные свойства этилен- α -олефиновых сополимеров приведены в табл. 4. Видно, что тройные сополимеры при широком варьировании состава и распределения этиленовых звеньев обладают свойствами эластомеров. Однако увеличение длины последовательности этиленовых звеньев более 10 членов приводит к появлению кристалличности полиэтиленового типа и ухудшению эластичности и прочности вулканизатов тройных сополимеров.

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

Поступила в редакцию
9 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, D. Morero, Chimica e industria, 42, 125, 1960.
2. H. Hawood, W. M. Ritchey, J. Polymer Sci., B2, 601, 1964.
3. J. Schooten, E. W. Duck, R. Berkenbosch, Polymer, 2, 357, 1961.
4. Н. М. Сейдов, Р. М. Алигулиев, А. И. Абасов, Высокомолек. соед., A11, 2107, 1969.
5. Н. М. Сейдов, Д. А. Конгев, Л. Т. Кукова, Уч. записки АзГУ, 1971, № 4, 66.
6. Англ. пат. 888986, 1962.
7. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, А. И. Абасов, Докл. АН АзССР, 24, 22, 1968.
8. S. Davison, G. L. Taylor, Brit. Polymer J., 1972, № 4, 65.
9. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, И. А. Арутюнов, Азерб. химич. ж., 1965, № 3, 73.
10. N. W. Johnston, Polymer Preprints, 14, 634, 1973.
11. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, Высокомолек. соед., B13, 80, 1971.
12. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 218.
13. Д. Хем, Сополимеризация, «Химия», 1971.
14. A. Valvassori, G. Sartori, Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere, A96, 107, 1962.