

УДК 541.64:547

**ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА,  
ПРОПИЛЕНА И ГЕКСЕНА-1**

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

Исследован процесс трехкомпонентной сополимеризации этилена, пропилена и гексена-1 на каталитической системе триацетилацетонат ванадия – диизобутилалюминийхлорид. Показано, что введение гексена-1 в состав этилен-пропиленового сopolимера приводит к уменьшению выхода и изменению состава тройного сopolимера. Изучены некоторые кинетические закономерности процесса. Показано, что при введении гексена-1 в жидкую фазу скорость процесса и ММР полученного сopolимера имеют бимодальный характер.

При введении в состав этилен-пропиленового эластомера от 3 до 12 мол.% звеньев гексена-1 улучшаются некоторые его свойства. В литературе [1–6] показано, что при введении в состав этилен-пропиленовых сopolимеров небольших количеств бутена-1 существенно улучшается ряд физико-механических свойств. В настоящей работе в качестве третьего сомномера использован гексен-1 и исследованы некоторые закономерности процесса трехкомпонентной сополимеризации этилена, пропилена и гексена-1.

Сополимеризацию тройной смеси мономеров проводили под давлением путем растворения определенного количества этилена в жидкой смеси пропилена  $M_2$  и гексена-1  $M_3$ . В качестве катализатора использовали триацетилацетонат ванадия в сочетании с диизобутилалюминийхлоридом. Применяемый гексен-1 имел чистоту 99,9%. Методика проведения сополимеризации описана в [7]. Состав этилен-гексенового сopolимера определили по методике [8].

Образцы пропилен-гексеновых сopolимеров для снятия ИК-спектров были изготовлены в специальной пресс-форме при 50–60° и давлении 150 кГ/см<sup>2</sup>. Толщина пленки, полученной таким образом, составляла 50–100 мк. Съемку калибровочных образцов производили в области 700–800 и 4100–4500 см<sup>-1</sup>; спектры сняты на спектрометре UR-20.

Как видно из табл. 1, с увеличением концентрации гексена-1 в жидкой фазе уменьшается выход и характеристическая вязкость полученных сopolимеров.

Таблица 1

**Влияние состава жидкой фазы на состав и свойства тройного сopolимера**  
(Температура, 0°, Al:V=8:1, концентрация триацетилацетоната V в жидкой фазе  $2,87 \cdot 10^{-4}$  моль/л, объем жидкой фазы 0,5 л)

Состав смеси мономеров в жидкой фазе $M_1:M_2:M_3$ , мол. %	Состав тройного сopolимера $m_1:m_2:m_3$ , мол. %	Продолжительность реакции, мин.	Выход сopolимера г/ацетил-ацетоната V	[η] в декалине при 135°, д.л/г
4:76:20	49,5:44,3:6,2	40	1060	3,5
4:66:30	51,2:39,7:9,1	60	980	2,9
4:56:40	53,8:35,0:11,2	80	960	2,1
4:46:50	55,1:30,6:14,3	80	860	1,8

Уменьшение выхода и  $[\eta]$  сополимера показывает, что гексен-1 при тройной сополимеризации выполняет роль регулятора скорости процесса и молекулярной массы тройного сополимера.

Для определения относительных активностей мономеров при сополимеризации трехкомпонентной смеси мономеров аналогично с работой [4] нами изучен процесс сополимеризации бинарных систем этилен — гексен-1 и пропилен — гексен-1 на использованной катализитической системе; содержание гексена-1 в жидкой фазе изменяли от 20 до 96 мол. %.

Состав пропилен-гексенового сополимера определен нами ИК-спектроскопически. За меру содержания связанного гексена-1 в сополимере была принята оптическая плотность полосы при  $740 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой пропорциональна количеству звеньев гексена-1. В качестве стандарта толщины выбрана полоса  $4310 \text{ см}^{-1}$ , которая является комбинацией полос  $2926$  и  $1465 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащих колебаниям связей C—H [9].

Далее определяли оптическую плотность полос  $740$  и  $4310 \text{ см}^{-1}$  и их соотношение  $D_{740}/D_{4310}=D_{\text{отн.}}$ . Обозначив весовое содержание гексеновых звеньев через  $C$ , вес. %, установили следующую эмпирическую формулу:

$$C=25D_{\text{отн.}}$$

Относительная средняя квадратичная ошибка по этому уравнению составляет 7,2 отн. %.

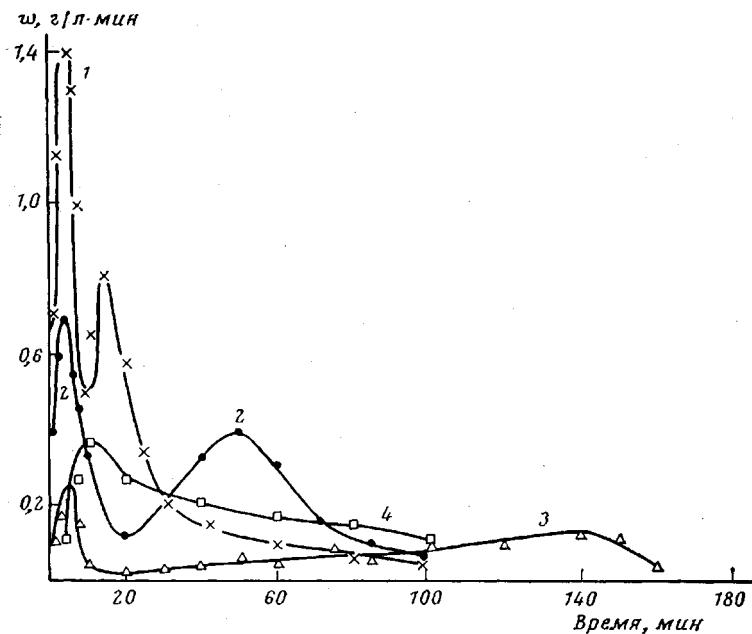


Рис. 1. Влияние температуры на скорость поглощения этилена при тройной сополимеризации

$M_1:M_2:M_3=4:76:20$  (мол. %); температура, °С: 1 — 0; 2, 4 — 10; 3 — 30; 4 — сополимеризация этилена, пропилены и бутена-1 при  $M_1:M_2:M_3=4:46:50$ . Здесь и на рис. 2 остальные условия сополимеризации, как в табл. 1

На основе данных составов сополимера и жидкой фазы методами Файнемана — Росса и Майо — Льюиса были рассчитаны относительные активности двух пар мономеров: этилен — гексен-1 ( $r_{13}, r_{31}$ ) и пропилен — гексен-1 ( $r_{23}, r_{32}$ ) (табл. 2).

Для проверки экспериментальных значений относительных активностей пропилена и гексена-1 на основе методики, описанной в [10], проведены расчеты по определению их значений, которые показаны в табл. 2.

Таблица 2

## Константы сополимеризации этилена, пропилена и гексена-1

Система	$r_{12}$	$r_{21}$	$r_{13}$	$r_{31}$	Вычислено		Найдено	
					$r_{23}$	$r_{32}$	$r_{23}$	$r_{32}$
Этилен – пропилен	16	0,04	–	–	–	–	–	–
Этилен – гексен-1	–	–	41,2	0,0355	–	–	–	–
Пропилен – гексен-1	–	–	–	–	2,45	0,8	2,5	0,88

Таблица 3

## Чередование мономерных звеньев в тройных этилен-пропилен-гексеновых сополимерах

$M_1 : M_2 : M_3$ , мол. %	$m_1 : m_2 : m_3$ , мол. %	$F$	$F_1$	Вероятности образования структур $\sim m_i \sim m_j \sim$							
				$f_{11}$	$f_{12}$	$f_{21}$	$f_{22}$	$f_{13}$	$f_{31}$	$f_{23}$	$f_{32}$
4 : 76 : 20	50 : 45,3 : 4,7	0,053	0,20	21,34	25,17	25,17	18,9	2,6	2,6	2,00	2,00
4 : 66 : 30	52,5 : 40,1 : 7,4	0,061	0,133	23,04	23,61	23,61	15,48	4,20	4,20	2,84	2,84
4 : 56 : 40	54,6 : 36,3 : 9,1	0,071	0,10	24,80	21,83	21,83	12,3	6,0	6,0	3,5	3,5
6 : 74 : 20	65,5 : 30,4 : 4,6	0,081	0,30	31,53	24,38	24,38	12,01	2,55	2,55	1,29	1,29
8 : 72 : 20	68,7 : 27,7 : 3,6	0,111	0,40	40,03	22,54	22,54	8,11	2,43	2,43	0,90	0,90
10 : 70 : 20	72,8 : 24,9 : 3,3	0,143	0,50	47,12	20,58	20,58	5,75	2,28	2,28	0,65	0,65
15 : 65 : 20	76,9 : 21,3 : 1,9	0,231	0,75	60,05	10,24	16,24	2,81	1,94	1,94	0,35	0,35
20 : 60 : 20	83,33 : 15,7 : 0,97	0,33	1,0	68,80	12,91	12,91	1,40	1,40	1,67	0,20	0,05

Таблица 4

Сравнительные физико-механические показатели этилен –  $\alpha$ -олефиновых эластомеров  
(Вулканизация при 160°)

Сополимеры	Время вулканизации, мин.	Прочность на разрыв, $\text{kG}/\text{cm}^2$	Удлинение, %		Модуль при 300-%-ном удлинении, $\text{kG}/\text{cm}^2$
			относительное	остаточное	
Этилен – пропилен ( $m_1 = 48$ мол. %)	60	216	480	12	108
Этилен – пропилен – бутен-1 ( $m_1 = 50,2$ , $m_3 = 9,8$ мол. %)	10	250	530	12	98
15					
Этилен – пропилен – гексен-1	3–5	260	480	8	112
Этилен – пропилен – гексен-1	3–5	250	525	12	106

Как видно из табл. 2, экспериментальные данные хорошо совпадают с расчетными, что дает возможность рассмотреть трехкомпонентную систему как сумму трех бинарных систем.

В отличие от процесса сополимеризации этилена, пропилена и бутена-1 в исследуемом в настоящей работе процессе с изменением температуры и концентрации гексена-1 в жидкой фазе скорость процесса (рис. 1 и 2) и ММР полученного сополимера имеют бимодальный характер (рис. 3).

С увеличением концентрации гексена-1 и уменьшением температуры процесса от 0 до –30 расстояние между первым и вторым максимумами увеличивается. Появление двух максимумов можно объяснить образованием двух типов потенциально активных центров в ходе процесса [11].

Для изучения влияния гексена-1 на чередование мономерных звеньев были подсчитаны вероятности образования структур  $\sim m_i \sim m_j \sim$  ( $i, j = 1–3$ ) по уравнениям, приведенным в работе [4]; результаты приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, с увеличением содержания гексена-1 в жидкой фазе возрастает вероятность образования структур  $\sim m_i \sim m_j \sim$  (этилен –

гексен-1), что приводит к уменьшению скорости процесса и повышению содержания этилена в составе сополимера ввиду низкой реакционной способности гексена-1. Увеличение концентрации этилена в реакционной зоне более 10 мол. % способствует резкому повышению вероятности образования структуры  $\sim m_1 \sim m_1 \sim$ , что должно было привести к появлению в сополимерах кристалличности полиэтиленового типа. С целью подтверждения этого образцы сополимеров подвергали рентгеноспектральному анализу. Полученные данные показывают, что кристалличность полиэтилено-

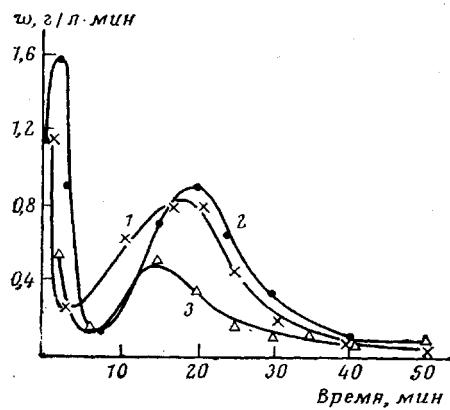


Рис. 2

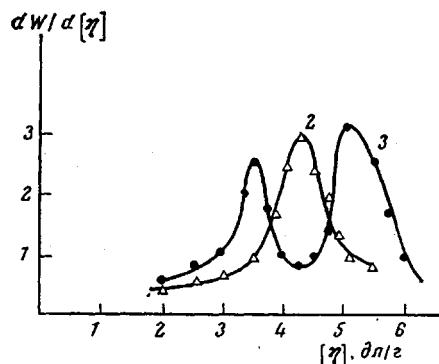


Рис. 3

Рис. 2. Влияние концентрации мономеров на скорость поглощения этилена в процессе сополимеризации при 0°

Состав жидкой фазы М<sub>1</sub>:М<sub>2</sub>:М<sub>3</sub>, мол. %: 1 — 5:75:20; 2 — 4:66:30; 3 — 4:56:40

Рис. 3. Дифференциальные кривые ММР этилен —  $\alpha$ -олефиновых сополимеров:  
2 — этилен — пропилен — бутен-1 (содержание бутена-1 — 9,8, этилена — 50 мол. %), 3 — этилен — пропилен — гексен-1 ( $m_1:m_2:m_3=49,5:44,3:6,2$ )

Рис. 4. Дифрактограммы трехкомпонентных сополимеров

Состав сополимеров  $m_1:m_2:m_3$ , мол. %: а — 67,0:29,1:3,9; б — 72,8:24,9:3,3; в — 76,9:21,3:1,9; г — 83,33:15,7:0,97

вого типа образуется при введении в состав сополимера более 76 мол. % этилена (рис. 4).

Введение в состав сополимеров определенного количества звеньев гексена-1 приводит к улучшению некоторых их свойств (табл. 4).

Физико-механические испытания вулканизатов показывают, что при содержании гексена-1 в составе полученных сополимеров от 3 до 12 мол. % они быстрее подвергаются перекисной вулканизации и имеют сравнительно высокие физико-механические показатели (табл. 4).

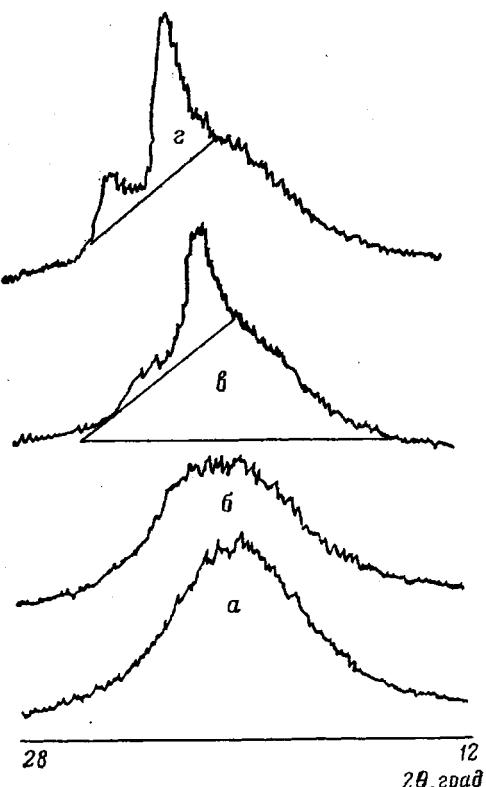


Рис. 4

Таблица 5

**Влияние состава этилен — пропилен —  $\alpha$ -олефиновых сополимеров на время вулканизации и физико-механические показатели**  
 (Температура вулканизации 160°. Резиновые смеси приготовлены по общепринятой методике [12])

Состав сополимеров, моль%	Время вулканизации, мин.	Прочность на разрыв, кГ/см <sup>2</sup>	Удлинение, %		Модуль при 300%-ном удлинении, кГ/см <sup>2</sup>	Эластичность отскоку, %	Твердость по ТМ-2, %
			относительное	остаточное			
50:45,3:4,7	3	256	460	8	106	57	58
	5	254	500	8	117	56	57
	10	212	350	4	165	54	60
52,5:40,1:7,4	3	237	460	8	102	52	56
	5	232	465	8	123	52	58
	10	218	360	2	137	56	58
55,3:32,5:12,2 *	10	234	425	8	130	52	56
	15	200	335	8	145	52	56
	20	175	280	4	—	54	58
52,0:48,0:0	30	181	530	12	84	48	65
	45	216	480	12	108	50	58

\* Сополимер с бутеном-1.

Как видно из табл. 5, оптимум вулканизации для данного тройного сополимера составляет 3—5 мин, что в 10—12 раз меньше, чем оптимальное время вулканизации двойных этилен —  $\alpha$ -олефиновых эластомеров.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно показать, что природа применяемого третьего мономера оказывает существенное влияние на свойства тройных этилен — пропилен —  $\alpha$ -олефиновых сополимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский институт по получению и переработке низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию  
16 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Valvassori, G. Sartori, Rend. Ist. Lombardo Sci. Letter, A96, 107, 1962.
2. H. M. Сеидов, М. А. Далин, А. И. Абасов. Докл. АН АзССР, 24, 22, 1968.
3. S. Davison, G. L. Taylor, Brit. Polymer J., 1972, № 4, 65.
4. Н. М. Сеидов, А. И. Абасов, Ф. О. Гусейнов, М. Я. Агакишиева, В. М. Аскеров, Высокомолек. соед., B16, 616, 1974.
5. Н. М. Сеидов, Ф. О. Гусейнов, А. И. Абасов, Х. Д. Ибрагимов, В. М. Аскеров, Высокомолек. соед., A17, 2076, 1975.
6. Н. М. Сеидов, А. И. Абасов, Ф. О. Гусейнов, М. Д. Гавян, З. К. Азизов, В. А. Оганян, Авт. свид. 521287; Бюлл. изобретений, 1976, № 26.
7. Н. М. Сеидов, М. А. Далин, И. А. Арутюнов, Азерб. химич. ж., 1965, № 3, 73.
8. Н. М. Сеидов, Т. И. Гусейнов, А. И. Абасов, К. Г. Касумов, Г. Н. Юрьева, В. М. Мамедова, Высокомолек. соед., B14, 641, 1972.
9. D. H. Lomont, Analyt. Chem., 36, 192, 1964.
10. G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, G. Pajaro, Chem. Ind., 42, 468, 1960.
11. И. Л. Дубникова, Н. М. Мешкова, Е. И. Визен, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A15, 1635, 1973.
12. Вулканизация эластомеров, под ред. Аллигера, «Химия», 1967, стр. 323.