

УДК 541 (64+24):547 (313.3+315.2):546.821

**ИЗУЧЕНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ  
ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА С БУТАДИЕНОМ,  
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
СИСТЕМЫ  $TiCl_4 - CH_3COC_6H_5 - Al(iso-C_4H_9)_3$**

*Казарян Л. А., Кропачева Е. Н., Каменев Ю. Г.*

Изучено влияние концентрации катализатора, мольного соотношения компонентов катализатора, концентрации мономеров и температуры полимеризации на молекулярную массу сополимеров. Предложена кинетическая схема процесса, определены соотношения констант ограничения и роста цепи. Подобраны условия для получения высокомолекулярных сополимеров, изучено их молекулярно-массовое распределение.

В работах, посвященных синтезу чередующихся сополимеров пропилена с бутадиеном под влиянием комплексных соединений титана и ванадия, отмечается, что получение высокомолекулярных соединений представляет существенные трудности [1–4]. Для получения сополимеров с высокой молекулярной массой катализаторы модифицировали карбонильными соединениями, однако детального изучения влияния условий сополимеризации на молекулярную массу сополимера не проводили.

*Таблица I*

Зависимость молекулярной массы сополимеров от концентрации катализатора  
 $c^*_M = 1,8$  моль/л (из расчета  $C_4 : C_3 = 1 : 1$ )  
 $(Ti : Al = 1 : 3, -35^\circ)$

$[TiCl_4] \cdot 10^2$ , моль/л	$\overline{M}_n \cdot 10^{-2}$	[η], дл/г	Конвер- сия, %	Содержание диад бута- диен — про- пилен, %	Относительное содержа- ние звеньев бутадиена, %		
					1,2-	1,4-транс	1,4-цик
0,36	302	1,20	15,0	88	4	84	12
0,56	230	0,98	13,5	92	3	91	6
0,85	175	0,80	16,0	93	4	88	8
1,10	116	0,68	25,0	90	1	96	3

\*  $c_M$  — суммарная концентрация мономеров.

В настоящей работе исследовали зависимость молекулярных масс чередующихся сополимеров пропилена с бутадиеном, образующихся под влиянием каталитической системы  $TiCl_4 - CH_3COC_6H_5 - Al(iso-C_4H_9)_3$ , от концентрации компонентов катализатора, мономеров и температуры.

Сополимеризацию пропилена с бутадиеном проводили в атмосфере очищенного сухого аргона в толуольном растворе при избытке пропилена, мольное соотношение бутадиен : пропилен ( $C_4 : C_3 = 1 : 4$ ). Каталитический комплекс формировали в сосу-

дах Шленка при  $-78^\circ$  и загружали в реактор после подачи мономеров. Процесс осуществляли в металлическом реакторе с мешалкой и с сифоном для отбора проб в интервале температур  $-20^\circ - -78^\circ$ .

Сополимеры осаждали из раствора и отмывали этиловым спиртом, а затем сушили в вакууме при комнатной температуре.

Структуру сополимеров изучали методами ЯМР на приборе «Bruker-270» по методике работы [3] и ИК-спектроскопии на спектрометре UR-10 по методике работ [4, 5]. Характеристическую вязкость сополимера измеряли в толуоле при  $25^\circ$ .  $M_n$  определяли методом осмоса.

Таблица 2

**Влияние концентрации  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  на характеристическую вязкость**

**сополимеров**

( $[\text{TiCl}_4] = 0,0056$  моль/л;  $c_m = 1,8$  моль/л,  $-35^\circ$ )

$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ , моль/л	Ti : Al	$[\eta]$ , дл/г	Конвер- сия, %	Содержание диад бута- диен — про- пилен, %	Относительное содержание звеньев бутадиена, %		
					1,2-	1,4-транс	1,4-час
0,0168	1 : 3	1,0	35	95	2	91	7
0,0224	1 : 4	1,0	35	90	3	87	10
0,0280	1 : 5	0,95	30	86	2	89	9

Таблица 3

**Характеристическая вязкость и структура сополимеров при различных**

**исходных концентрациях пропилена в растворе**

( $[\text{TiCl}_4] = 0,0056$  моль/л;  $[\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3] = 0,0168$  моль/л;  $-35^\circ$ )

$[\text{C}_3 : \text{C}_4]$	$\text{C}_4 = 0,45$ моль/л				$\text{C}_4 = 0,9$ моль/л							
	$[\text{C}_3]$ , моль/л	конверсия, %	$[\eta]$ , дл/г	относительное со- держание звеньев бутадиена, %	$[\text{C}_3]$ , моль/л	конверсия, %	$[\eta]$ , дл/г	относительное со- держание звеньев бутадиена, %				
				1,2- транс	1,4-транс	1,4-час			1,2- транс	1,4-транс	1,4-час	
1 : 2	0,9	43	0,8	3	82	15	1,8	55	1,1	1	86	13
1 : 4	1,8	45	0,9	2	90	8	3,6	50	1,3	4	88	8
1 : 10	4,5	—	—	—	—	—	9	63	1,2	3	90	7
1 : 15	6,75	56	0,9	2	89	9	—	—	—	—	—	—

ляли осмометрическим методом на модифицированном осмометре Фуосса и Мида по методике работы [6].  $M_w$  определяли методом светорассеяния на приборах «Fica» и «Sofica»<sup>1</sup>.

Седиментационный анализ проводили на ультрацентрифуге «Spinco model E» при скорости вращения ротора 42 040 об/мин, температуре  $20^\circ$  с использованием 30 мм ячеек. Растворителем служила смесь гексан : изопропиловый спирт (в объемном отношении 4 : 1), концентрация исследуемых растворов составила 0,15%. Оценку индекса полидисперсности проводили по методике работы [7].

При изучении сополимеризации было установлено, что повышение концентрации катализатора при неизменном мольном соотношении Ti : Al приводит к пропорциональному уменьшению молекулярной массы сополимера при температуре полимеризации  $-35^\circ$  (табл. 1). Изменение концентрации  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  в пределах соотношений Ti : Al от 1 : 3 до 1 : 5 практически не оказывает влияния на молекулярную массу сополимеров (табл. 2).

<sup>1</sup> Авторы благодарят Эренбург Е. Г. за помощь, оказанную при определении молекулярных масс.

В табл. 3 приведены значения характеристической вязкости сополимеров, полученных при различных начальных концентрациях пропилена в растворе. Как следует из этих данных, молекулярная масса не зависит от концентрации пропилена в интервале 0,9–6,75 моль/л.

С увеличением суммарной начальной концентрации мономеров в растворе (в расчет входили только полимеризующиеся мономеры, т. е. мольное

Таблица 4

**Зависимость молекулярной массы сополимеров от температуры сополимеризации**  
([ $TiCl_4$ ]=0,0056 моль/л, [ $Al(iso-C_4H_9)_3$ ]=0,168 моль/л,  $c_m$ =1,8 моль/л)

T°	Конверсия, %	[η], дл/г	$\bar{M}_n$	Содержание диад бутадиен — пропилен, %	Относительное содержание звеньев бутадиена, %		
					1,2-	1,4-транс	1,4-цик
-20	15	0,7	18 000	90	2	80	18
-35	13,5	1	23 000	90	2	90	8
-50	15	1,4	44 500	98	2	87	11
-78	12	1,6	—	100	2	95	3

соотношение  $C_4 : C_3 = 1 : 1$  от 0,9 до 3,6 моль/л характеристическая вязкость возрастает (рис. 1). Зависимость ее от концентрации мономеров меняется с температурой, что свидетельствует о возможном протекании реакций переноса цепи на мономеры.

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 4, следует, что с повышением температуры от -78° до -20° молекулярная масса умень-

Таблица 5

**Изменение молекулярной массы сополимеров с конверсией при -50°**  
([ $TiCl_4$ ]=0,011 моль/л, [ $Al(iso-C_4H_9)_3$ ]=0,033 моль/л,  $c_m$ =1,8 моль/л)

Конверсия, %	[η], дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_{w} \cdot 10^{-1}$	Содержание диад бутадиен — пропилен, %	Содержание звеньев бутадиена, %			Число полимерных цепей $n \cdot 10^3$ , моль/л	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$ (из молекулярных масс)	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$ (седиментационный анализ)
					1,2-	1,4-транс	1,4-цик			
28	1,1	33	—	96	5	82	13	1,35	—	4
34	1,4	44	—	—	—	—	—	1,33	—	3,3
39	1,45	55	—	97	2	88	10	1,3	—	3,1
45	1,5	56	16	98	4	82	14	1,4	2,86	3,0
60	1,7	72	20	99	3	80	17	1,37	2,78	2,6
78	1,8	93	—	99	2	88	10	1,4	—	2,2

шается, что свидетельствует также о наличии спонтанного обрыва цепи при повышенных температурах.

Таким образом, в исследованной системе ограничение цепи может осуществляться следующими реакциями: переносом цепи на мономеры, на катализатор и спонтанным обрывом. Средняя степень полимеризации может быть выражена следующим уравнением:

$$P_n = \frac{k_p c^* c_m}{k_m c^* c_m + k_{cp} c^* + k_{Ti} c^* c_{Ti}} \quad (1)$$

где  $c^*$  — концентрация активных центров,  $c_{Ti}$  — концентрация  $TiCl_4$ ,  $c_m$  — суммарная концентрация мономеров в растворе,  $k_p$  — константа скорости роста,  $k_{Ti}$  и  $k_m$  — константы переноса цепи на  $TiCl_4$  и мономеры,  $k_{cp}$  — кон-

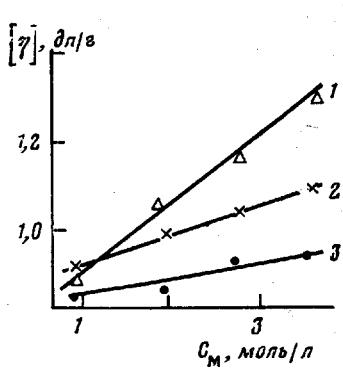


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости сополимеров от начальной суммарной концентрации мономеров.  $T^\circ = 50$  (1), 35 (2), 20° (3);  $[TiCl_4] = 0,011$  (1), 0,0056 моль/л (2, 3)

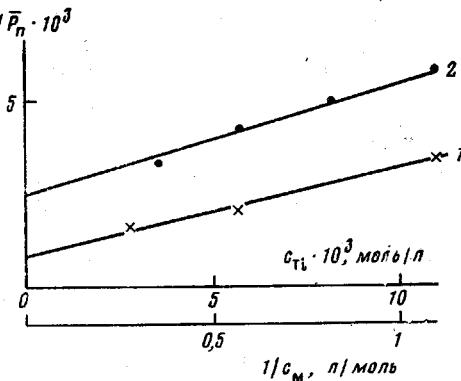


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины, обратной среднечисленной степени полимеризации, от концентрации мономеров (1) и концентрации  $TiCl_4$  (2) при  $-35^\circ$ ;  $[TiCl_4] = 0,0056$  моль/л (1);  $c_m = 1,8$  моль/л (2)

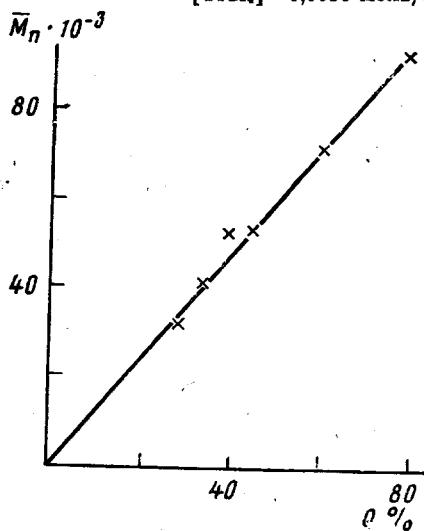


Рис. 3. Зависимость молекулярной массы сополимера от конверсии,  $-50^\circ$ ,  $[TiCl_4] = 0,011$  моль/л;  $c_m = 1,8$  моль/л

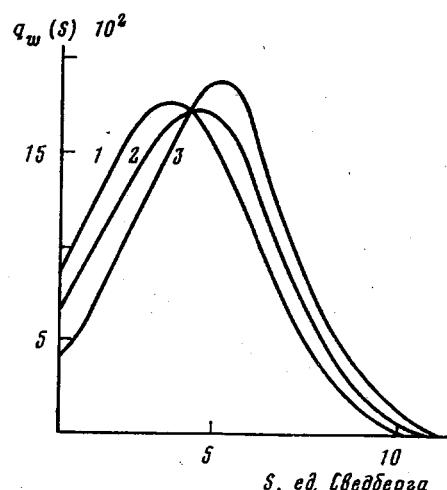


Рис. 4. Распределение по коэффициентам седиментации сополимеров, полученных при конверсиях 1 – 28, 2 – 39, 3 – 78%

станта спонтанного обрыва цепи. Преобразуем уравнение (1) следующим образом:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_m}{k_p} + \frac{k_{ca}}{k_p} \frac{1}{c_m} + \frac{k_{Ti} c_{Ti}}{k_p c_m} \quad (2)$$

В соответствии с уравнением (2) наблюдается линейная зависимость обратной степени полимеризации от  $1/c_m$  при постоянной концентрации катализатора и от концентрации  $TiCl_4$  при постоянной концентрации мономеров (рис. 2).

Прямые не проходят через начало координат, тангенс угла наклона отличен от нуля. Это свидетельствует о существовании в процессе сополимеризации актов ограничения полимерной цепи с участием мономеров, четыреххлористого титана и спонтанного ограничения.

Из данных рис. 2 были получены следующие значения отношений констант при  $-35^\circ$ :  $k_m/k_p=0,8 \cdot 10^{-3}$ ;  $k_{cn}/k_p=3,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $k_{Tl}/k_p=0,1$ . Если подставить полученные значения в выражение для среднечисленной степени полимеризации:  $1/\bar{P}_n=0,8 \cdot 10^{-3}+1,7 \cdot 10^{-3}+0,31 \cdot 10^{-3}$ , то оказывается, что при температуре  $-35^\circ$  реакция спонтанного обрыва является определяющей в ограничении роста материальной цепи.

Для того чтобы снизить долю реакций спонтанного обрыва или устранить их, мы изучили процесс сополимеризации при более низких температурах.

Было установлено, что при температуре сополимеризации  $-50^\circ$  среднечисленная молекулярная масса сополимеров линейно возрастает с конверсией (рис. 3). Число полимерных цепей в ходе процесса остается постоянным (табл. 5), что позволяет говорить о протекании процесса сополимеризации при низких температурах по механизму «живых» цепей. Об этом свидетельствует также сужение кривых ММР и сдвиг их в высокомолекулярную область с увеличением конверсии (рис. 4).

Однако измерение среднечисленных и средневесовых молекулярных масс показало, что индекс полидисперсности сополимеров в этих условиях составляет  $2,86 - 2,78$  (табл. 5). Такая величина индекса полидисперсности при протекании процесса по механизму «живых» цепей может быть обусловлена наличием нескольких типов активных центров, обладающих одинаковой стереоспецифичностью и различными константами роста за счет различного лигандного окружения. К дополнительному увеличению индекса полидисперсности может приводить ассоциация активных центров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Furukawa J. Alternating copolymerisation of butadiene and propylene.— Rubber Chem. and Technol., 1972, v. 45, № 6, p. 1532.
2. Mitsutani A. Alternating copolymer elastomers.— CEER, 1977, v. 9, № 1, p. 18.
3. Кропачева Е. Н., Ковалев Н. Ф., Марей А. И., Хачатуров А. С. Синтез, структура и свойства альтернантного сополимера бутадиена с пропиленом нового типа каучуков общего назначения.— Каучук и резина, 1976, № 3, с. 13.
4. Furukawa J., Hirai R., Nakaniwa M. Alternating copolymers of butadiene and propylene.— J. Polymer Sci. B, 1969, v. 7, № 9, p. 671.
5. Австрийская Е. Е., Нельсон К. В. Определение микроструктуры бутадиеновых каучуков методом инфракрасной спектроскопии.— Каучук и резина, 1968, № 9, с. 8.
6. Жуков И. И., Поддубный И. Я., Лебедев А. В. Физико-химическое исследование растворов синтетического каучука. I. Осмотическое давление растворов натрий-бутадиенового каучука.— Коллоидный ж., 1948, т. 10, № 6, с. 423.
7. Гречановский В. А., Поддубный И. Я. Статистический анализ экспериментальных седиментационных диаграмм.— Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, с. 1440.

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

Поступила в редакцию  
10.VI.1980

#### STUDY OF FACTORS AFFECTING THE MOLECULAR MASS OF ALTERNATING COPOLYMERS OF PROPYLENE WITH BUTADIENE BEING FORMED UNDER THE ACTION OF CATALYTIC SYSTEM $TiCl_4/CH_3COCH_2H_5/Al(iso-C_4H_9)_3$

*Kazaryan L. A., Kropatcheva Ye. N., Kamenev Yu. G.*

#### Summary

The influence of catalyst concentration, mole ratio of catalyst components, concentration of monomers and temperature of polymerization on molecular mass of copolymers has been studied. The kinetical scheme of the process is proposed, the ratios of rate constants of chain termination and propagation are determined. The conditions for the formation of high-molecular copolymers are found, their molecular mass distribution was studied.