

Показано также, что с увеличением глубины реакции сетка становится все более регулярной.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
5 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. D. M. F r e n c h, Rubber Chem. and Technol., 42, 70, 1969.
2. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 3091, 1941.
3. G. R. Dobson, M. Gordon, J. Chem. Rhys., 43, 705, 1965.

УДК 541.64 : 542.952 : 547.313

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ГЕКСЕНОМ-1 И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛУЧЕННОГО СОПОЛИМЕРА

*Н. М. Сеидов, Т. И. Гусейнов, А. И. Абасов, К. Г. Касумов,
Г. Н. Юрьева, В. М. Мамедова*

Большинство работ по синтезу этилена — α -олефиновых эластомеров относится в основном к получению полимеров с использованием в качестве сомономеров пропилена, бутена-1 и пентена-1.

Установлено, что с увеличением молекулярного веса α -олефинов улучшаются эластомерные свойства сополимеров [1, 2].

Продолжением указанных работ является изучение сополимеризации этилена с гексеном-1 и свойств образующихся эластомеров.

Методика эксперимента

Исходные вещества. Применяемый гексен-1 имел 99,9% чистоты. Характеристика используемого этилена описана в [3]. В качестве катализатора использовали металлоорганическую систему, состоящую из триацетилацетоната ванадия ($C_5H_7O_2$)₃V и дизобутилалюминийхлорида (ДИБАХ).

Сополимеризацию проводили под давлением путем растворения определенного количества этилена в гексене-1 (рис. 1). Характеристическую вязкость сополимеров определяли в декалине при 135°. Образцы для снятия ИК-спектров были изготовлены в специальной пресс-форме при 40° и давлении 100–150 кГ/см². Толщина пленки, полученной таким образом, составляла ~ 70–80 мк. Спектры были сняты на спектрометре UR-20, а дифрактограммы — на приборе УРС-50-ИМ.

Результаты и их обсуждение

Показано, что при сополимеризации этилена с гексеном-1 на указанной катализитической системе гомополимеры не образуются [4].

Результаты сополимеризации этилена с гексеном-1 сведены в табл. 1, из которой следует, что с повышением концентрации этилена в жидкой фазе выход и характеристическая вязкость сополимера увеличиваются.

Для определения состава сополимера был использован метод ИК-спектроскопии, основанный на определении оптических плотностей аналитических полос. За меру содержания связанного гексена-1 в сополимере была принята оптическая плотность полосы 1378 см⁻¹, интенсивность которой пропорциональна количеству бутильных ответвлений и, следовательно, числу звеньев гексена-1 (рис. 2).

В качестве стандарта толщины выбрана полоса 4310 см⁻¹, которая является комбинацией полос 2926 и 1465 см⁻¹, принадлежащих колебаниям связей C—H [5, 6].

Далее определяли оптическую плотность полос 1378 и 4310 см^{-1} и находили их соотношение $D_{1378}/D_{4310} = D_{\text{отн}}$. Обозначив весовое содержание гексеновых звеньев через c (вес. %), установили следующую эмпирическую формулу

$$c = 15,225 D_{\text{отн}} - 1,26$$

Рис. 1. Изотермы жидкой фазы:

$1 = -20, 2 = -10, 3 = 0, 4 = 10^\circ;$
 P — давление паров реакционной смеси

Рис. 2. ИК-спектры:

a — этилен-гексенового сополимера, содержащего 28% гексена-1; b — полоса 4310 см^{-1} , использованная в качестве эталона толщиной образца, c — аналитическая полоса 1380 см^{-1} до и после компенсации полиэтиленом

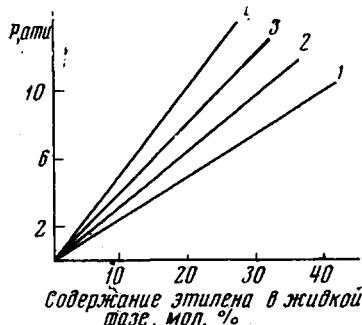


Рис. 1

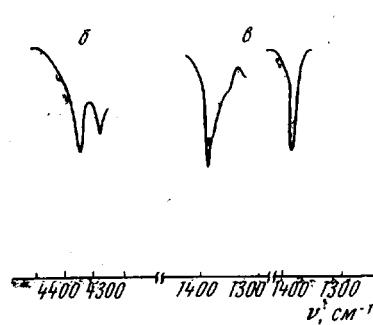
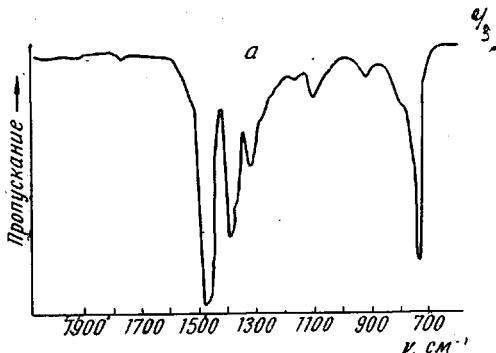


Рис. 2

Это уравнение было получено методом прямой минимизации Q — остаточной суммы квадратов относительных ошибок на ЭВМ «Наира». Средняя относительная квадратичная ошибка составляла ~ 3 отн. %.

Таблица I

Влияние концентрации этилена в жидкой фазе на выход сополимера и его вязкость
 $(0^\circ, \text{ соотношение Al : V} = 8 : 1)$

Содержание этилена в жидкой фазе, мол. %	Давление в системе, атм	Время сополимеризации, мин.	Выход сополимера, $\frac{\text{г}}{2} (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_3\text{V}$	Содержание гексена-1 в сополимере, мол. %	$[\eta]$, $\frac{\text{дл}}{\text{с}}$	Концентрация $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_3\text{V}$ в реакционной зоне $\sim 10^{-4}$, мол/л
3,5	0,6	180	660	35	0,9	7,0
5	1,1	120	720	28	2,7	7,0
7	1,8	90	1075	23	4,2	5,75
10	3,0	70	1400	15	5,6	3,6
15	5,0	60	1600	12	Не растворим	3,6
20	7,0	20	2000	8	»	2,5

По полученным экспериментальным данным была построена зависимость $D_{\text{отн}}$ от числа бутильных ответвлений гексеновых звеньев (рис. 3). Видно, что с увеличением числа бутильных ответвлений $D_{\text{отн}}$ линейно возрастает. Для определения числа бутильных ответвлений можно поль-

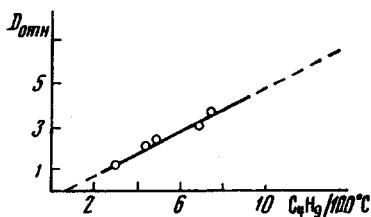


Рис. 3

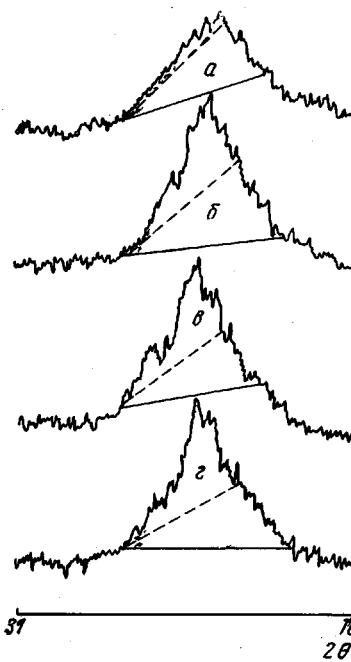


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $D_{\text{отн}}$ от числа бутильных ответвлений на 100 атомов углерода

Рис. 4. Дифрактограммы сополимеров, содержащих 23 (а); 15 (б); 12 (в) и 8 мол. % гексена-1 (г)

Рис. 5. Зависимость степени кристалличности сополимера α от содержания гексена-1 (m_2)

зоваться следующей формулой:

$$\frac{C_4H_9}{100c} = 2D_{\text{отн}} + 0,5$$

Используя данные состава сополимера и состава исходных мономеров, были определены относительные активности мономеров, которые составили $r_{C_4H_9} = 46$; $r_{C_2H_4} = 0,0125$.

Дифрактограммы всех образцов (рис. 4) качественно подобны, и с увеличением содержания этилена в жидкой фазе наблюдается увеличение рефлексов $21^{\circ}30' 2\theta$ и $24^{\circ}45' 2\theta$, что связано с улучшением упорядочен-

Таблица 2

Физико-механические свойства вулканизованных сополимеров *

Содержание гексена-1 в сополимере, мол. %	Прочность на разрыв, кГ/см ²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Эластичность по отскоку, %	Твердость по Тиру, %
35	280	570	8	40	58
28	265	510	8	38	70
23	240	340	8	52	68
15	220	290	12	50	74
12	200	240	16	50	86

* Состав композиции (вес. ч): сополимер 100, сажа НАФ 50, сера 0,4; перекись дикумила 3; окись цинка 5. Температура вулканизации 160°, продолжительность 60 мин.

ности цепей за счет этиленовых звеньев. Поэтому можно предположить, что кристаллографическая решетка этилен-гексенового сополимера идентична кристаллической решетке полиэтилена.

С увеличением содержания гексена в сополимере степень кристалличности его уменьшается и сополимер, содержащий выше 25% гексена, становится полностью аморфным продуктом (рис. 5).

Синтезированные сополимеры были подвергнуты перекисной вулканизации (табл. 2). Результаты вулканизации показывают, что вулканизаты сополимеров, содержащих 15—35 мол.% гексена-1, характеризуются достаточно высокими физико-механическими показателями.

Выводы

1. Изучена сополимеризация этилена с гексеном-1 в среде жидкого гексена-1 на каталитической системе триацетилацетонат ванадия + диизобутилалюминийхлорид. Разработана методика определения состава этиленгексенового сополимера методом ИК-спектроскопии, определены значения относительных активностей $r_{C_2H_4} = 46$, $r_{C_6H_{14}} = 0,0125$.

2. Сополимер, содержащий выше 25 мол.% гексена-1, является аморфным, а продукты вулканизации, содержащие 15—35 мол.% гексена, обладают достаточно хорошими физико-механическими показателями.

ВНИИОлефин

Поступила в редакцию
19 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, Высокомолек. соед., Б13, 80, 1971.
2. А. Г. Сирота, Модификация структуры и свойства полиолефинов, изд-во «Химия», 1969.
3. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, А. И. Абасов и др., Докл. АН АзССР, 1968, № 4, 22.
4. Н. М. Сейдов, А. И. Абасов и др., Уч. записки Азерб. ун-та, серия химич., 1966, № 3.
5. D. H. Lomont, Analyt. Chem., 36, 192, 1964.
6. A. Wilbourn, J. Polymer Sci., 31, 569, 1959.

УДК 66.095.264 : 678 (744 + 745)-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,3-ДИ-(ДИЭТИЛФОСФОН)- 1,3-БУТАДИЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

*С. В. Шулгиндин, Х. Г. Санатуллин, Э. Ф. Губанов,
Б. Е. Иванов*

Получению полимеров, содержащих в своем составе различные функциональные группы, в последнее время уделяется большое внимание. Цель данной работы — исследование сополимеризации малеинового ангидрида (МА) с 2,3-ди-(диэтилфосфон)-1,3-бутадиеном (ДЭФБ) и изучение некоторых свойств полученных сополимеров.

Экспериментальная часть

МА очищали перегонкой в вакууме, т. пл. 54°. ДЭФБ получали по методике [1]. Полученный мономер очищали многократной фракционированной перегонкой. Отбирали фракцию, кипящую при 142—144°/5·10⁻² мм, n_D^{20} 1,4638, d_4^{20} 1,1402. По данным газожидкостной хроматографии, степень чистоты мономера составляла не менее 99%.