

лимеризации винилацетата в действительности более сложна, чем это описывается в работах [2,5] \*.

На рис. 4 даны зависимости  $q_n$ ,  $q_{w\pi}$  и  $q_{w\pi}/q_n$  от  $x$  для исследованных образцов. При малых конверсиях  $q_n$ ,  $q_{w\pi} \rightarrow 0$ , но  $q_{w\pi}/q_n \rightarrow 2$ . С ростом конверсии эти величины растут. Поскольку  $q_{w\pi}$  близко к  $q_w$ , а при  $x \rightarrow 0$  МВР близко к наиболее вероятному, то предельное значение 2 для отношения  $q_w/q_n$  свидетельствует о том, что  $q_i$  (число узлов ветвления в  $i$ -той молекуле) при малых конверсиях линейно растет с ростом молекулярного веса в полидисперсном образце. При увеличении  $x$  эта зависимость усиливается.

Научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
20 XII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Домарева, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., Б13, 506, 1971.
2. W. W. Graessley, R. D. Hartung, W. C. Uy, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1949, 1969.
3. F. Potat, J. A. Potchinkov, Makromolek. Chem., 23, 54, 1957.
4. Г. П. Гладышев, К. М. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, «Наука», 1968.
5. O. Saito, K. Nagasubramanian, W. W. Graessley, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1937, 1969.

---

УДК 541.64 : 547.313.2

### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 С ЭТИЛЕНОМ

*Н. М. Сеидов, С. М. Кязимов, Д. Ф. Гусейнова,  
Т. З. Эфендиева*

В настоящее время 4-метилпентен-1 (МП) широко используется для получения термостойких пластмасс.

Данная работа посвящена исследованию сополимеризации этилена с МП в присутствии металлоорганических катализаторов.

#### Экспериментальная часть

Используемый МП чистоты 99,8% синтезировали димеризацией пропилена в присутствии металлического натрия, нанесенного на поташ [1]; чистота этилена 99,9 об. %. Чистоту мономеров определяли хроматографически. Перед опытом МП предварительно сушили над молекулярными ситами и перегоняли над металлическим натрием в токе азота.

Сополимеризацию проводили при 30° в среде МП в присутствии катализитической системы, состоящей из триацетилацетоната ванадия (ТААВ) и диизобутилхлорида алюминия (ДИБАХ). Методика сополимеризации описана в работе [2].

Соотношение исходных мономеров определяли по количеству растворенного в МП этилена; характеристическую вязкость — в декалине при 135°.

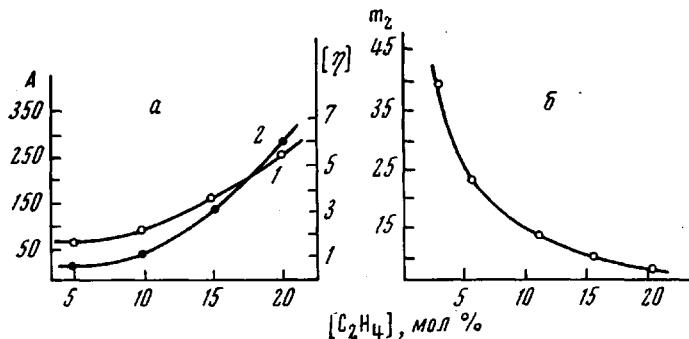
Вулканизацию сополимеров проводили при 160° в течение 60 мин.: на 100 вес. ч. сополимера брали 4 вес. ч. окиси цинка, 1,2 вес. каптакса, 45 вес. ч. сажи НАГ, 0,5 вес. ч. серы.

---

\* Рекуррентные соотношения для моментов МВР в работе [5] не точны. Хотя эта ошибка и не оказывается на зависимости  $M_w$  и  $M_n$  от  $x$ , она может привести кискажениям МВР.

## Обсуждение результатов

Содержание этилена в жидкой фазе изменяли от 3 до 15 мол.%; давление от 1 до 8 атм. Зависимости выхода сополимера, его характеристической вязкости и состава от концентрации этилена в жидкой фазе приведены на рисунке. С увеличением содержания этилена в сополимере растет его степень кристалличности. Так, кристалличность полимера, содержащего 0; 11,7; 15,3 и 22 мол.% МП, определенная рентгенографически, равна 72, 32, 15 и 0% соответственно. Сополимер, содержащий выше 20 мол.% МП, пред-



Зависимость характеристической вязкости (1); выхода сополимера (2) (а) и состава сополимера (б) от содержания этилена в жидкой фазе. А — выход, г сополимера / г катализатора в час

ставляет собой аморфный каучукоподобный материал и полностью растворяется в кипящем *n*-гептане.

Из данных зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси были определены относительные активности этилена ( $r_1 = 47$ ) и МП ( $r_2 = 0,015$ ).

Известно, что МП в присутствии различных катализаторов претерпевает изомеризацию [3]. Основным продуктом изомеризации является

### Физико-механические показатели вулканизатов

Содержание МП в сополимере, мол. %	Степень кристалличности, %	Прочность на разрыв, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Эластичность по отскоку, %	Твердость по ТИРу, усл. ед.
38,0	0	240	370	16	36	62
22,0	0	330	320	12	40	80
15,3	15	150	280	59	45	86
11,7	32	140	270	190	48	92

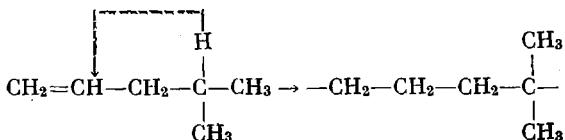
4-метилпентен-2. Так, в состав непрореагированного МП при 0° входят при разных мольных отношениях ТААВ : ДИБАХ нижеприведенные продукты.

ДИБАХ : ТААВ	8 : 1	12 : 1	15 : 1
МП	98,86	92,30	83,50
4-Метилпентен-2	1,14	6,50	14,00
2-Метилпентен-2	0,0	1,2	2,5

Полоса поглощения 1170–1150  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре сополимера свидетельствует о наличии изопропильной группы, полоса поглощения 810  $\text{cm}^{-1}$  — одной метиленовой группы; это свидетельствует о том, что МП вступает в реакцию сополимеризации в положении 1,2.

Кроме того, в спектре сополимера имеются полосы поглощения при 1230, 920/950 и дублет 1370/1380  $\text{cm}^{-1}$ , которые можно отнести к группе

$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ . Это значит, что в процессе сополимеризации МП претерпевает изомеризацию путем перехода водородного атома от третичного углеродного атома двойной связи с последующей полимеризацией



Полученные сополимеры на основе МП и этилена были вулканизованы перекисью дикумила; свойства вулканизатов приведены в таблице, из которой видно, что физико-механические показатели вулканизатов зависят, главным образом, от состава сополимера и степени кристалличности.

ВНИИОлефин

Поступила в редакцию  
21 XII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Письмен, М. А. Далин, В. Р. Аишес, Г. В. Васильковская, Докл. АН СССР, 179, 608, 1971.
2. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, Ю. Г. Камбаров, И. А. Арутюнов, А. М. Бахшизаде, Азерб. химич. ж. 1965, № 3, 73.
3. Х. О. Уилем, Ю. Я. Гольфарб, Е. А. Вренцепль. Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1391.

УДК 541.64 : 547.458.82 : 539.2

## КОЭФФИЦЕНТЫ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Б. В. Васильев*

В ранних работах Герцога [1], Нараи-Сабо и Сузича [2], Гесса и Трогоса [3, 4], а также в более поздних Долмечи [5, 6], Спрэга с сотр. [7], Крили и Конрада [8] и Ватанабе [9] было показано, что триацетат целлюлозы существует в двух полиморфных кристаллических модификациях.

Как видно из табл. 1, расчет размеров элементарной ячейки, проведенный Спрэгом и др. [7] для триацетата II, отличается от данных Долмечи [6]. Кроме того, если Долмечем предлагается ромбическая ячейка для триацетата II, то в [7] дается моноклинная. Существенное различие наблюдается также и в плотностях этих образцов.

Зная размер элементарной ячейки, число повторяющихся звеньев, приходящихся на ячейку, а также объем повторяющегося звена, можно вычислить коэффициент упаковки  $K$  молекул в кристалле [10], который косвенно свидетельствует о той или иной структуре.

Расчет  $K$  обеих модификаций триацетата, проведенный нами по размерам элементарной ячейки, способом, предложенным Спрэгом и Долмечем (табл. 1), показывает, что плотности упаковки триацетата I и II, исходя из данных Спрэга, имеют близкие значения. Плотность упаковки триацетата II, рассчитанная по данным Долмечи, существенно ниже. Для полиморфных модификаций должна наблюдаться, по всей видимости, близость  $K$  [10]. На это указывает также проведенный нами расчет  $K$  различных форм целлюлозы по данным разных авторов, который оказался, как видно из табл. 2, практически одинаковым для различных модификаций.