

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА,
ПРОПИЛЕНА И 5-ЭТИЛИДЕН-2-НОРБОРНЕНА
НА СОСТАВ СОПОЛИМЕРОВ**

Ю. Б. Подольный, К. В. Кисин

Эластомеры на основе этилена, пропилена и 5-этилиден-2-норборнена (ЭНБ) приобретают все большее значение в промышленности синтетического каучука [1]. Однако работ по исследованию закономерностей сополимеризации этих мономеров на циглеровских катализитических системах крайне мало, к тому же они носят, в основном, качественный характер [2–4].

Цель данной работы — определение констант сополимеризации этилена, пропилена и ЭНБ на катализитической системе $\text{VOCl}_3\text{—Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$.

Экспериментальная часть

Мономеры имели чистоту выше 99,9%. VOCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$ после разгонки содержали более 99,5% основного продукта. В качестве растворителя использовали гептан (эталонный), предварительно обработанный серной кислотой, натрием, разогнанный и высушенный.

Сополимеризацию проводили в реакторах периодического и непрерывного действия. Мономеры вводили в зону реакции непрерывно: этилен и пропилен барботированием газовой смеси постоянного, заданного состава через раствор, а ЭНБ в виде раствора заданной концентрации. Постоянство концентрации мономеров в зоне реакции достигали поддерживанием постоянных давления ($\pm 1 \text{ tor}$) и температуры ($\pm 0,1^\circ$) в зоне реакции и низкой степенью конверсии (менее 1%) и контролировали определением состава входящей и выходящей из реактора газовой смеси хроматографически. Часть опытов проводили под давлением в аппарате непрерывного действия. Концентрацию мономеров в зоне реакции в этом случае определяли хроматографическим методом.

Характеристическую вязкость сополимера определяли при 135° в растворе тетрагидрофурана; состав сополимера — методом ИК-спектроскопии [5, 6] и контролировали иодометрическим методом [7].

Результаты и их обсуждение

Известно [8], что максимальная скорость сополимеризации этилена и пропилена на катализитической системе $\text{VOCl}_3\text{—Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$ достигается при мольном отношении $\text{Al}/V=9$ и не меняется по крайней мере до $\text{Al}/V=20$. При тройной сополимеризации нами обнаружена такая же зависимость, поэтому для проведения опытов в условиях максимальной активности выбрано мольное соотношение $\text{Al}/V=18$ и лишь в некоторых случаях $\text{Al}/V=9$.

В связи с трудностью решения уравнения состава тройного сополимера [9], константы сополимеризации обычно определяют из уравнений состава соответствующих двойных сополимеров. Поскольку наличие ЭНБ может оказывать влияние на природу активных центров, сополимеризацию этилена и пропилена проводили в присутствии эквимольных к поданному катализатору количествах ЭНБ.

Кривые на рис. 1 и 2 типичны для сополимеризации, когда один из мономеров (в данном случае пропилен) характеризуется низкой реакционной способностью при гомополимеризации [9]. Тогда уравнение состава двойного сополимера приобретает более простой вид (при $k_{22} \rightarrow 0$)

$$m_1/m_2 = r_{12} \frac{M_1}{M_2} + 1, \quad (1)$$

где m_1 и m_2 — мольные доли этилена и пропилена в сополимере, M_1 и M_2 — то же в зоне реакции. Решение уравнения (1) дало возможность опреде-

лиять $r_{12}=6,7 \pm 0,3$. На рис. 2 приведены данные по составу двойного сополимера. Расчетные и экспериментальные данные хорошо совпадают. В тройной сополимеризации общее число активных центров $n_0=n_1+n_2+n_3$, где n_1, n_2, n_3 — концентрации активных полимерных молекул, заканчивающих-

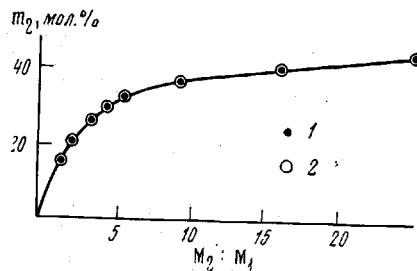


Рис. 1. Кривые состава двойного (1) и тройного сополимеров (2). Здесь и на рис. 2 $A_1 : V = 18; 19^\circ$

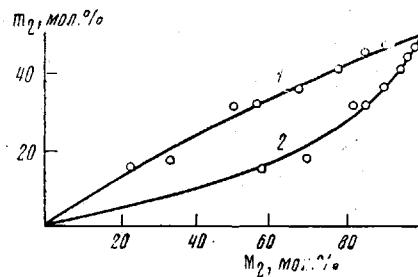


Рис. 2. Зависимость m_2 от содержания пропилена в исходной газовой смеси (1) и в зоне реакции (2). Точки — экспериментальные данные

ся соответствующим мономерным звеном. Каждый акт присоединения мономеров ко всем активным центрам можно рассматривать как сумму параллельных реакций образования центров сополимеризации

$$\begin{aligned} \frac{dn_2}{d\tau_1} &= k''n_1M_2; & \frac{dn_3}{d\tau_1} &= k'''n_1M_3; & \frac{dn_1}{d\tau_2} &= k'_1n_2M_1 \\ \frac{dn_3}{d\tau_2} &= k_1'''n_2M_3; & \frac{dn_1}{d\tau_3} &= k_2'n_3M_1; & \frac{dn_2}{d\tau_3} &= k_2''n_3M_2 \end{aligned}$$

Исключая $d\tau$ и интегрируя, получим

$$n_1k_2''M_2 = n_2k_2'M_1; \quad n_1k_1'''M_3 = n_3k_1'M_1; \quad n_2k_2'''M_3 = n_3k_2''M_2,$$

где $k_2'' = k_{12}$, $k_2' = k_{21}$, $k_1''' = k_{13}$, $k_1' = k_{31}$, $k''' = k_{23}$, $k'' = k_{32}$, τ — время взаимодействия центров n_1, n_2, n_3 соответственно; m_3 и M_3 — мольные доли ЭНБ в сополимере и в зоне реакции.

Из полученных уравнений очевидно, что стационарное состояние процесса можно описать следующей системой уравнений:

$$k_{12}n_1M_2 = k_{21}n_2M_1; \quad k_{13}n_1M_3 = k_{31}n_3M_1; \quad k_{23}n_2M_3 = k_{32}n_3M_2 \quad (2)$$

В результате изучения тройной сополимеризации оказалось (рис. 1), что присутствие ЭНБ не влияет на отношение $m_2 : m_3$ в сополимере. Следовательно, относительная активность ЭНБ не должна зависеть от последнего звена в сополимере [10]. В этом случае $r_{31} = r_{32} \cdot r_{21}$. Но так как $r_{21} \rightarrow 0$, поскольку $k_{21} \rightarrow 0$, то $r_{31} \rightarrow 0$.

С учетом сказанного, комбинируя систему (2) с выражением для скоростей исчезновения мономеров в процессе сополимеризации [9], получим уравнение состава тройного сополимера

$$m_1 : m_2 : m_3 = M_1(M_1 + M_2/r_{12} + M_3/r_{13}) : M_2(M_1 + RM_3)/r_{12} : M_3M_2R^I/r_{13} \quad (3)$$

$$(R = k_{23}/k_{21}; \quad R^I = k_{32}/k_{31})$$

Уравнение (3) позволило рассчитать константы сополимеризации $r_{12} = 6,7 \pm 0,3$; $r_{13} = 0,067 \pm 0,005$; $R = 3,5 \pm 0,5$; $R^I = 0,014 \pm 0,002$.

Из данных таблицы следует, что в достаточно широком диапазоне концентраций мономеров в зоне реакции состав сополимеров, определенный опытным путем, удовлетворительно совпадает с расчетным. Полученные результаты позволяют установить, что присутствие водорода не влияет на состав сополимеров, т. е. наблюдается хорошее совпадение эксперименталь-

Условия и результаты опытов по сополимеризации этилена, пропилена и ЭНБ

Давление, атм	T, °C	Al/V	Время кон- такта, мин.	Концентрация мономеров, моль/л				Состав сополимера, мол. %					
				[C ₂ H ₄]	[C ₃ H ₆]	[ЭНБ]	[H ₂] · 10 ³	найдено	вычислено	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	ЭНБ	
1	19	18	1	0,0498	0,485	0,0019	—	35,5	1,52	63,7	63,0	34,8	1,61
1	19	18	3	0,0498	0,485	0,0007	—	34,7	0,77	63,0	64,5	36,2	0,68
1	19	18	3	0,0347	0,557	0,0017	—	39,0	2,51	58,3	58,5	39,4	2,32
1	19	18	20	0,0347	0,557	0,0014	—	37,2	2,03	58,8	60,8	39,2	1,9
1	19	18	2	0,024	0,609	0,0003	—	42,7	5,04	51,9	52,2	42,9	5,19
1	19	18	8	0,024	0,609	0,0023	—	43,1	4,3	52,7	52,7	43,0	4,37
12	21,4	9	60	0,155	1,27	0,0099	6,4	36,0	2,6	66,0	61,4	31,5	2,61
12	36	9	60	0,256	2,83	0,0049	7,9	37,6	1,08	61,3	61,3	37,7	0,98
12	28,5	9	60	0,205	1,77	0,0045	4,35	34,6	1,15	64,2	64,3	34,7	1,1

но установленных и рассчитанных по уравнению (3) составов. Время контакта мономеров с катализатором не оказывает влияния на состав. Константы сополимеризации удовлетворяют уравнение (3) по крайней мере в диапазоне температур 19–36° (таблица).

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

Поступила в редакцию
11 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 1534575, 1967; Бельг. пат. 697049, 1967.
2. H. Schecko, R. Caspary, G. Degler, Angew. Macromolec. Chem., 20, 141, 1971.
3. D. L. Christman, G. J. Keim, Macromolecules, 1, 358, 1968.
4. E. W. Duck, W. Cooper, XXIII International Congress Pure and Appl. Chemistry, Boston, 1971.
5. P. E. Wei, Analyt. Chem., 33, 215, 1961.
6. В. А. Зябина, Л. М. Коробова, И. А. Лившиц, Н. Н. Новикова, Н. В. Нельсон, Ж. прикл. спектроскопии, 17, 1048, 1972.
7. T. S. Lee, J. Kolthoff, E. In. Johnson, Rubber Chem. and Technol., 24, 384, 1951.
8. R. J. Kelly, H. K. Garner, H. E. Naxo, W. R. Bingham, Industr. and Engng. Chem., Product. Res. and Development, 1, 210, 1961.
9. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
10. G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, G. Pajaro, Chimica e industria, 42, 468, 1960.

УДК 541(64+24):539.107

РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ДОЗИРОВКИ МОНОМЕРОВ НА МВР ПРОДУКТОВ ГОМОГЕННОЙ НЕОБРАТИМОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

C. И. Кучанов

Существенной трудностью, возникающей при синтезе высокомолекулярных продуктов методом гомогенной поликонденсации, является необходимость соблюдения строго эквимольного соотношения исходных мономеров [1, 2]. Однако в случае необратимой поликонденсации выполнение этого условия требуется только при одновременной загрузке обоих мономеров. Если подавать мономер, взятый в избытке, с достаточно малой скоростью, то, как показывают эксперименты [3–5], можно получить высокомолекулярные продукты даже при значительном отклонении соотношения моно-