

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРОЙНОЙ СМЕСИ  
МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНА,  
ПРОПИЛЕНА И БУТЕНА-1**

***Н. М. Сеидов, А. И. Абасов, Ф. О. Гусейнов,  
М. Я. Агакишиева, В. М. Аскеров***

В связи с некоторыми недостатками этилен-пропиленового каучука (низкая клейкость, несовместимость с другими эластомерами и др.) представляет интерес модификация свойств этилен-пропиленовых сополимеров  $\alpha$ -олефинами, в частности бутеном-1.

При тройной сополимеризации пропилен ( $M_2$ ) и бутен-1 ( $M_3$ ) в реакционную зону вводили в сжиженном состоянии и в них растворяли необходимое количество этилена ( $M_1$ ). В качестве катализатора применяли триацетилацетонат ванадия ( $Ac_3V$ ) в сочетании с дизобутилалюминийхлоридом (ДИБАХ).

Бутен-1 получали дегидратацией  $n$ -бутилового спирта над катализатором окисью алюминия, отравленной KOH [1]. Чистота полученного бутена-1 составляла 98,5%. Процесс проводили в автоклаве бессальникового типа, объемом 0,6 л. Катализатор и сокатализатор были использованы в виде раствора 1–3 вес.%. Методика проведения опытов описана в [2].

Результаты опытов показывают, что с увеличением концентрации бутена-1 в реакционной зоне состав и характеристическая вязкость тройного сополимера изменяются (табл. 1). Фракционирование и ИК-спектральный анализ каждой фракции показали полное отсутствие гомополимеров и двойных сополимеров. Полученные тройные сополимеры однородны по составу.

На основе экспериментальных данных по относительным активностям двух пар мономеров: этилен – пропилен, этилен –  $\alpha$ -бутилен [3] были рассчитаны относительные активности пропилена и бутена-1 при тройной сополимеризации по методике, описанной в [4, 5]. Результаты сведены в табл. 2.

Для проверки расчетных значений относительных активностей пропилена и бутена-1 проведена их сополимеризация в жидкой смеси на вышеуказанной катализитической системе. Содержание бутена-1 в жидкой фазе изменялось от 20 до 80 мол.%. Состав сополимера определен по методике, описанной в [6]. На основе полученных данных были подсчитаны относительные активности пропилена и бутена-1 по методу Майо – Льюиса и Файнемана – Росса (табл. 2). Как видно, экспериментальные данные хорошо совпадают с расчетными.

Изучены некоторые кинетические закономерности тройной сополимеризации. Показано, что с увеличением содержания бутена-1 в жидкой

Таблица 1

**Влияние состава жидкой фазы на состав и свойства тройного сополимера**

Опыт, №	Состав смеси мономеров в жидкой фазе, $M_1 : M_2 : M_3$ , мол. %	Состав тройного сополимера, $m_1 : m_2 : m_3$ , мол. %	Продолжительность сополимеризации, мин.	Выход сополимера, г/г $Ac_3V$	$[n]_{135^\circ}$ в декалине, д.л./г
1	4 : 86 : 10	47,0 : 49,6 : 3,4	40	1200	5,1
2	4 : 76 : 20	48,1 : 44,9 : 7,0	50	980	5,4
3	4 : 66 : 30	49,2 : 40,1 : 10,7	55	800	4,5
4	4 : 56 : 40	50,0 : 35,0 : 14,7	60	640	3,8
5	4 : 46 : 50	51,6 : 29,3 : 19,1	60	600	3,2
6	4 : 36 : 60	52,9 : 23,7 : 23,4	60	540	2,7

Условия опытов: 0°; соотношение  $Ac_3V$  : ДИБАХ = 8 : 1; концентрация  $Ac_3V$  в жидкой фазе  $2,87 \cdot 10^{-4}$  г.моль/л; объем жидкой фазы — 0,5 л.

Таблица 2

Константы относительных активностей мономеров при тройной сополимеризации

Система	$r_{12}$	$r_{21}$	$r_{13}$	$r_{31}$	Расчетные данные		Экспериментальные данные	
					$r_{23}$	$r_{32}$	$r_{23}$	$r_{32}$
Этилен — пропилен	16	0,04	—	—	—	—	—	—
Этилен — бутен-1	—	—	26	0,022	—	—	—	—
Пропилен — бутен-1	—	—	—	—	1,725	0,57	1,87	0,52

Таблица 3

Влияние бутена-1 на чередование мономерных звеньев в тройном сополимере

Опыт, №	$F$	$F_1$	$f_{11}$	$f_{12}$	$f_{21}$	$f_{22}$	$f_{13}$	$f_{31}$	$f_{23}$	$f_{32}$	$f_{33}$
1	0,046	0,40	49,3	25,8	25,8	22,25	1,85	1,85	1,55	1,55	0,04
2	0,052	0,20	20,2	24,0	24,0	18,2	3,94	3,94	2,82	2,82	0,08
3	0,064	0,13	21,4	22,0	22,0	14,5	6,2	6,2	3,8	3,8	0,13
4	0,0715	0,10	22,62	20,0	20,0	11,0	8,65	8,65	4,65	4,65	0,2
5	0,087	0,08	24,0	17,3	17,3	7,92	11,64	11,64	5,0	5,0	0,25
6	0,110	0,067	25,7	14,5	14,5	5,32	14,8	14,8	5,3	5,3	0,3

Примечание. Значения  $M_1 - M_3$  и состав тройного сополимера, см. табл. 1; значения даны в процентах.

фазе скорость поглощения этилена уменьшается, т. е. бутен-1 выполняет функцию регулятора скорости тройной сополимеризации.

Очевидно, введение бутена-1 в сополимерную цепь окажет влияние на чередование мономерных звеньев в цепи сополимера. Чередование мономерных звеньев в сополимерной цепи было подсчитано по уравнениям, выведенным нами для трехкомпонентной системы

$$f_{11} = r_{12}F/A; f_{12} = f_{21} = 1/A; f_{13} = f_{31} = \left( \frac{r_{12}}{r_{13}} \frac{F}{F_1} \right) / A; f_{22} = (r_{21}/F)/A$$

$$f_{23} = f_{32} = \left( \frac{r_{21}}{r_{23}} \frac{1}{F_1} \right) / A; f_{33} = \left( r_{31} \frac{r_{12}}{r_{13}} \frac{F}{F_1} \right) / A,$$

где

$$A = r_{12}F + 2 + 2 \frac{r_{12}}{r_{13}} \frac{F}{F_1} + 2 \frac{r_{21}}{r_{23}} \frac{1}{F_1} + \frac{r_{21}}{F} + r_{31} \frac{r_{12}}{r_{13}} \frac{F}{F_1}$$

( $f_{11}, f_{12}, f_{21}, f_{22}, f_{23}, f_{32}, f_{33}$  — вероятности образования структур  $M_1-M_1$ ,  $M_1-M_2$ ,  $M_2-M_1$ ,  $M_1-M_3$ ,  $M_3-M_1$ ,  $M_2-M_3$ ,  $M_3-M_2$ ;  $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ ;  $F_1 = \frac{[M_1]}{[M_3]}$ ).

Уравнения справедливы при выполнении следующих допущений, указанных в работе [7]:

$$k_{12}[M_1][M_2] = k_{21}[M_2][M_1]$$

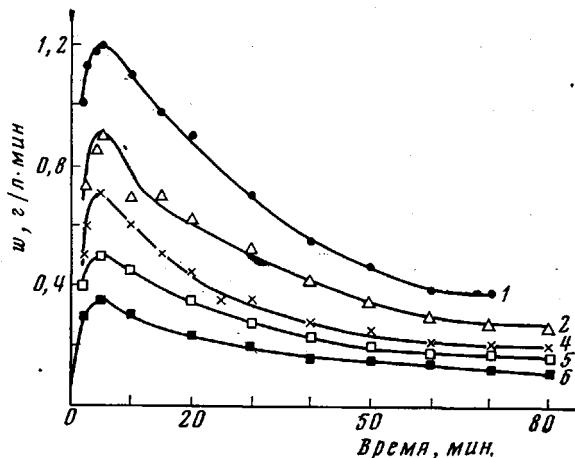
$$k_{13}[M_1][M_3] = k_{31}[M_3][M_1]$$

$$k_{23}[M_2][M_3] = k_{32}[M_3][M_2]$$

$$r_{12}r_{23}r_{31} = r_{21}r_{13}r_{32}, \quad (1)$$

где  $k_{12}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{13}$ ,  $k_{31}$ ,  $k_{23}$ ,  $k_{32}$  — константы скорости элементарных реакций при тройной сополимеризации.

Уравнение (1) хорошо выполняется при тройной сополимеризации, проведенной нами ( $16,0 \cdot 1,725 \cdot 0,022 \approx 26,0 \cdot 0,57 \cdot 0,04$ ).



Изменение скорости поглощения этилена в зависимости от содержания бутена-1 в жидкой фазе. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1

Расчеты по чередованию мономерных звеньев (табл. 3) показывают, что с увеличением содержания бутена-1 в жидкой фазе уменьшается вероятность присоединения этилена к пропилену и увеличивается вероятность присоединения этилена к бутену и, ввиду низкой реакционной спо-

Таблица 4  
Сравнительные физико-механические показатели  
этилен-пропиленовых и этилен-пропилен-бутиленовых  
эластомеров

Полимер	Прочность на разрыв, кг/см <sup>2</sup>	Удлинение, %		Модуль при 200%-ном удлинении, кг/см <sup>2</sup>
		относительное	остаточное	
Этилен-пропиленовый каучук *	216	480	12	123
Этилен-пропилен-бутиленовые эластомеры:				
опыт 1	240	460	12	108
опыт 5	236	580	12	98

\* Содержание пропиленена в сополимере 48 мол.%.  
Примечание. Резиновые смеси приготовлены по общепринятой рецептуре [8].

собности бутена-1, общая скорость тройной сополимеризации резко падает (рисунок). Наблюдается также увеличение вероятности присоединения этилена к этилену, что приводит к повышению содержания этилена в сополимере (табл. 1).

Полученные сополимеры хорошо перерабатываются и обладают лучшими физико-механическими показателями, чем этилен-пропиленовые эластомеры. Сравнительные данные (полученные при идентичных условиях) приведены в табл. 4.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Письман, М. А. Далин, В. В. Касьянов, Э. С. Мамедова, Азерб. химич. ж., 1963, № 1, 31.
2. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, И. А. Арутюнов, Азерб. химич. ж., 1965, № 3, 73.
3. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, Высокомолек. соед., Б13, 80, 1971.
4. G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, G. Pajaro, Chimica e industria, 42, 468, 1960.
5. Д. Хем, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 215.
6. A. Zambelli, A. Lity, G. Tosi, J. Pasquon, Makromolek. Chem., 115, 73, 1968.
7. A. Valvassori, C. Sartori, Chimica e industria, 44, 1091, 1962.
8. Вулканизация эластомеров, под ред. Аллигера, «Химия», 1967, стр. 323.

УДК 541.64:542.952

## ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА «СОСЕДА» НА СОЛЬВОЛИЗ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА

*К. В. Белогородская, Н. И. Селиверстова, А. Ф. Николаев*

Протекание реакций в цепях многих полимеров и сополимеров определяется не только первоначальным химическим строением макромолекул и их конфигурацией, но и в значительной степени зависит от природы растворителя, влияния соседних звеньев и от тех процессов, которые приводят к изменению конформации макромолекул по мере изменения их состава [1]. Имеющиеся в литературе данные недостаточны для полной оценки таких влияний, их сопоставления и количественной интерпретации, хотя в технике очень часто приходится сталкиваться с процессами превращения макромолекул.

Остается неясным поведение при сольволизе новых сополимеров винилацетата (ВА), содержащих в качестве второго компонента этилен [2, 3], стирол [4], метилметакрилат (ММА) [5, 6] и N-винилфталимид (ВФИ) [7], ставших доступными лишь в последние годы. В данной работе изучена кинетика сольволиза указанных сополимеров, отличающихся составом и природой второго звена.

### Экспериментальная часть

Сополимеры ВА со стиролом (ВА-Ст), ММА (ВА-ММА), ВФИ (ВА-ВФИ) и ПВА получали в массе в присутствии триацетилацетоната марганца (III) как инициатора [4]. Сополимеры ВА с этиленом (ВА-ЭТ) были предоставлены из НПО «Пластполимер». Сополимер ВА-ЭТ-10,7 (цифра указывает на содержание звеньев ВА в сополимере, мол. %) изготавливали при высоком давлении. Сополимер ВА-ЭТ-80 синтезировали полимеризацией компонентов в эмульсии при небольшом давлении. Все сополимеры подвергали тщательной очистке и сушке до постоянного веса.

Кислотный сольволиз сополимеров проводили в условиях полной гомогенности процесса на всех его стадиях. Так, кинетические закономерности кислотного алкоголиза сополимеров ВА изучали в растворе диоксан: метанол (4:1). Используемые растворители подвергали тщательной сушке и перегонке, при этом их характеристики соответствовали лит. данным.

Сольволиз изучали в разбавленных растворах при концентрации сополимеров, не превышающей 0,15 мол.%, и избытке  $H_2SO_4$  (0,2 моль/л). Процесс проводили в трехгорной колбе, снабженной обратным холодильником, и обрывали помещением пробы в большой объем воды, при этом продукты реакции осаждались в виде хлопьев. После отмычки от  $H_2SO_4$  сополимеры сушили при 50° (10 тор) и определяли состав по методике [8].

Каждую константу скорости гидролиза рассчитывали по интегральному уравнению скорости реакции первого порядка:  $k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}$ , где  $a$  — начальная концентрация звеньев ВА,  $x$  — концентрация звеньев ВА, прореагировавших в момент времени  $\tau$ . Начальную константу  $k_0$  и степень ускорения реакции  $m$  находили по формуле, выведенной Сакурада [9]:  $k = k_0 (1 + mx/a)$ .