

Вычисленные значения ΔV^* приведены в таблице; полученные значения ΔV^* для полифункциональных реакционноспособных олигомеров по порядку величин совпадают с известными данными [4] для мономерных соединений.

Ленинградский технологический
институт холодильной
промышленности

Поступила в редакцию
3 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Е. Ольховик, Э. С. Григорян, Высокомолек. соед., А16, 2155, 1974.
2. О. Е. Ольховик, Л. В. Сергеев, Высокомолек. соед., Б12, 60, 1970.
3. Л. Н. Седов, Л. Н. Зотов, Пласт. массы, 1967, № 7, 59.
4. М. Г. Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, Госхимиздат, 1953.

УДК 541.64 : 547.313.2

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ДИГЕКСИЛ- И ДИОКТИЛМАЛЕИНАТАМИ

В. С. Храпов, Р. А. Тертерян, Л. Б. Ициксон,
В. Н. Монастырский

Ранее нами сообщалось о радикальной сополимеризации этилена с диметиловым и диэтиловым эфирами малеиновой кислоты (ДММ и ДЭМ соответственно) при давлении 500—1500 кГ/см² и температуре 130° [1]. Настоящая работа посвящена исследованию некоторых закономерностей радикальной сополимеризации этилена с высшими эфирами малеиновой кислоты — с дигексил- и диоктилмалеинатами (ДГМ и ДОМ соответственно). В литературе практически отсутствуют сведения о сополимеризации этилена с указанными мономерами [1].

Сополимеризацию проводили при давлении 500—1500 кГ/см² и температуре 130° в растворе бензола (1,6 моль/л). В качестве инициатора использовали перекись третичного бутила (ПТБ), концентрацию которой изменяли в диапазоне от 0,66 до 3,3·10⁻³ моль/л. Содержание сопономеров этилена в реакционной смеси варьировали от 0,1 до 4 мол. %. Процесс вели до глубины 20% общей конверсии, при этом конверсия этилена достигала 6%, а малеинатов — от 5 до 50%.

Образование истинных сополимеров подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 1), согласно которым в образующихся продуктах присутствуют звенья эфиров ($\text{C}=\text{O}$ 1740 см⁻¹, —COOR 1200 см⁻¹) и этилена (1460 и 715 см⁻¹), и фракционирования методом дробного растворения. При фракционировании сополимеров этилена с ДГМ и ДОМ, содержащих 2 мол. % эфирных звеньев, не наблюдалось выделения гомополимеров какого-либо из мономеров, при этом состав полученных фракций изменялся от 1,3 до 4,0 мол. %. В изученном диапазоне соотношений мономеров сополимеры по сравнению с составом мономерной смеси значительно обогащены малеинатами (рис. 2). При этом зависимость состава сополимеров от концентрации малеинатов в мономерной смеси при давлении 1500 кГ/см² совпадает с аналогичной зависимостью, установленной при исследовании в тех же условиях сополимеризации этилена с ДММ и ДЭМ [1].

Для исследуемых пар мономеров были рассчитаны лишь относительные активности этилена r_1 , так как сополимеризацию осуществляли при сравнительно невысоких значениях концентраций сомономеров в реакционной смеси (0,1 — 4,0 мол. %). Расчет r_1 проводили по уравнению $m_2 = 100M_2/100r_1 + M_2 (2 - r_1)$ методом половинного деления [2] с определением среднеквадратичной ошибки. Установлены следующие константы:

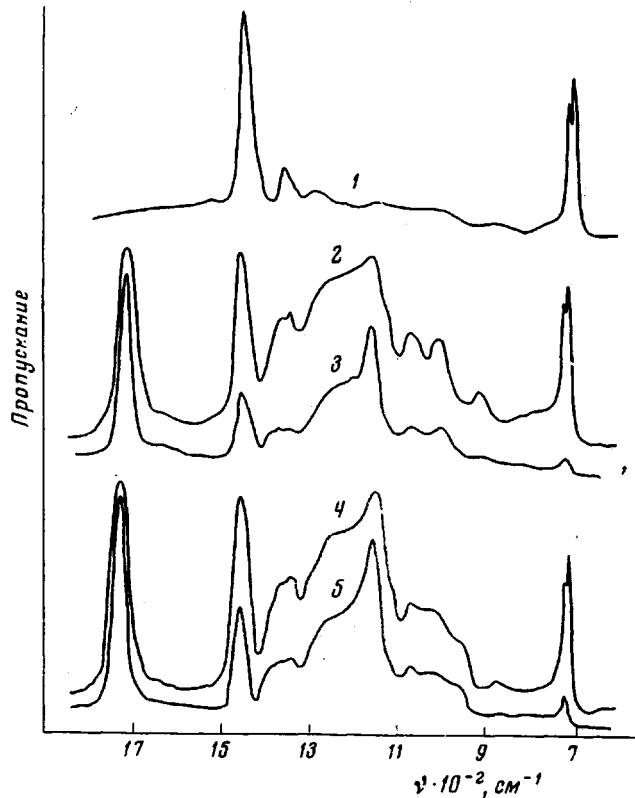


Рис. 1. ИК-спектры полиэтилена (1) и сополимеров этилена с ДГМ (2, 3) и ДОМ (4, 5)
Содержание сомономера, мол. %: 2 (2, 4), 18 (3), 17,5 (5)

для системы этилен — ДГМ $r_1 = 0,108 \pm 0,046$ и этилен — ДОМ $r_1 = 0,100 \pm 0,053$ при 1500 кГ/см^2 , при $500 \text{ кГ/см}^2 r_1 = 0,151 \pm 0,067$. Из сравнения последних со значениями r_1 для систем этилен — ДММ ($r_1 = 0,105 \pm 0,003$) и этилен — ДЭМ ($r_1 = 0,116 \pm 0,005$) [1] видно, что относительная активность этилена при сополимеризации с диалкилмалеинатами практически не меняется при переходе от низших эфиров к высшим. Зависимость состава сополимеров от концентрации сомономеров этилена в реакционной смеси в пределах до 4 мол. % для четырех типов диалкилмалеинатов (при 1500 кГ/см^2) описывается одной теоретической кривой, рассчитанной по указанному выше уравнению при $r_1 = 0,106 \pm 0,002$ (рис. 2). С теоретической кривой совпадают и экспериментальные данные, полученные при сополимеризации этилена с ДММ при давлении 500 кГ/см^2 .

С ростом содержания ДГМ и ДОМ в мономерной смеси, как и в случае сополимеризации этилена с ДММ, наблюдается снижение средней скорости сополимеризации и характеристической вязкости образующихся продуктов (рис. 3), что связано с протеканием реакций перекрестного обрыва и передачи цепи через сомономеры этилена.

Сополимеризацию осуществляли в автоклаве периодического действия объемом 620 мл. Методика проведения опытов и чистота исходных веществ были теми же, что в работах [3, 4]. Использовали эфиры с показателями: ДГМ — $d^{20} 0,9540$, $n_D^{20} 1,4480$; ДОМ — $d^{20} 0,9350$, $n_D^{20} 1,4380$. Мономеры анализировали на хроматографе «Шимадзу» модели GC-1C с пламенно-ионизационным детектором на колонке (длиной 0,75 м с внутренним диаметром 3 мм), заполненной насадкой из 20% полиэтиленгликоля

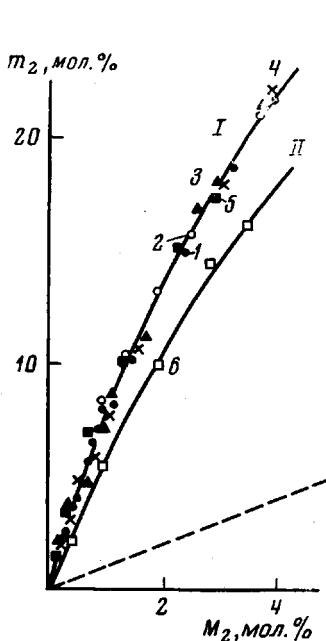


Рис. 2. Зависимость состава сополимеров этилена m_2 с ДММ (1, 2), ДЭМ (3), ДГМ (4) и ДОМ (5, 6) от содержания сомономера в реакционной смеси M_2

Полимеризация в растворе бензола при 500 (2, 6) и 1500 кГ/см² (1, 3—5); I и II рассчитаны при $r_1 = 0,106$ и $r_2 = 0,151$ соответственно. Пунктир — линия азеотропа

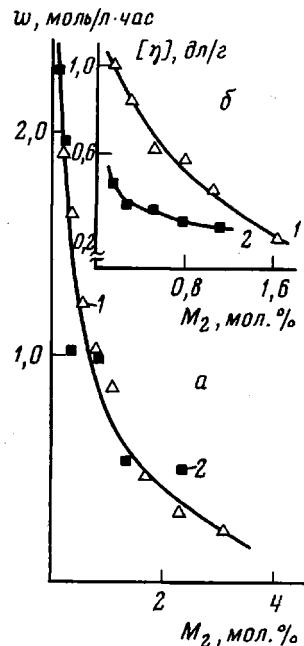


Рис. 3. Зависимость средней скорости сополимеризации (а) и характеристической вязкости полимера (б) от концентрации ДГМ (1) и ДОМ (2) в реакционной смеси при 1500 кГ/см², [ПТБ] = $0,66 \cdot 10^{-3}$ моль/л, в растворе бензола — 1,6 моль/л

ПЭГ-15М, на хромосорбе (0,20—0,25 мм), температура колонки 120°, газ-носитель — азот. По данным хроматографии, содержание основного вещества в ДГМ и ДОМ составляло не менее 98,8%, а содержание соответствующих диалкилфумаратов — <1%.

ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрометре ИКС-14; образцы сополимеров готовили в виде пленок толщиной 40—50 мкм. Продукты сополимеризации выделяли и очищали переосаждением ацетоном из раствора в бензоле с последующей сушкой до постоянного веса. Состав сополимеров определяли как по результатам элементного анализа на углерод и водород, так и методом гидролиза. Характеристическую вязкость сополимеров определяли в декалине при 100°. Сополимеры фракционировали по методу Френсиса — Кука — Эллиота [5].

Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти

Поступила в редакцию
6 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

- Р. А. Тертерян, В. С. Храпов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., A15, 2263, 1973.
- Б. П. Демидович, И. А. Марои, Основы вычислительной математики, «Наука», 1966, стр. 118.
- Р. А. Тертерян, Ю. И. Бараш, Л. Н. Шапкина, Высокомолек. соед., A10, 1673, 1968.
- Р. А. Тертерян, Высокомолек. соед., A11, 1793, 1969.
- Методы исследования полимеров, Пер. с англ. под ред. А. Н. Праведникова, Изд-во иностр. лит., 1961.