

Последующее увеличение нагрузки, а следовательно, уменьшение времени до разрезания τ_{pz} , приводит к изменению механизма разрушения от высокоэластического к псевдохрупкому [13, 15, 16], следствием чего является рост кажущейся энергии активации разрушения, приобретающего, видимо, кооперативный характер [17], что наблюдалось на резине из СКН-18 [15] и подтвердилось на эластомерах СКС-30 и СКМС-10. В исследуемой области температур и нагрузок энергия активации процесса разрушения достигает 24 ккал/моль для каучуков и 30–33 ккал/моль для вулканизаторов (таблица). На рис. 2 показано постоянство энергий активации в области высокоэластического разрушения и сильная ее зависимость от нагрузки при псевдохрупком разрушении. Переход к псевдохрупкому разрушению осуществляется более резко у СКС-30, чем у СКМС-10, что коррелируется с его меньшей молекулярной подвижностью (для СКМС-10 $T_c = -72^\circ\text{C}$, а для СКС-30 $T_c = -58^\circ\text{C}$).

Таким образом, показано, что при разрушении каучуков и вулканизаторов в условиях сложнонапряженного состояния под действием концентратора напряжения в области, где разрушение имеет высокоэластический характер, оно определяется тем же механизмом, что и вязкоупругость.

Научно-исследовательский
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
14 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Н. Я. Сиднева, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 13, 422, 1951.
2. В. Е. Гуль, Н. М. Чернин, Докл. АН СССР, 123, 713, 1958.
3. В. Е. Гуль, Прочность полимеров, «Химия», 1964.
4. В. Е. Гуль, Механика полимеров, 1968, 474.
5. В. Е. Гуль, Механика полимеров, 1975, 195.
6. Г. М. Бартенев, Труды Международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 13.
7. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., A12, 368, 1970.
8. Ю. С. Зуев, С. А. Иванова, Н. А. Новикова, Каучук и резина, 1969, № 11, 10.
9. Ю. С. Зуев, Докл. АН СССР, 175, 885, 1967.
10. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, «Химия», 1964, стр. 286.
11. Ю. С. Зуев, Ю. А. Синичкина, Каучук и резина, 1977, № 5, 33.
12. А. М. Лоев, А. П. Молотков, Ю. В. Зеленев, Ю. С. Зуев, Каучук и резина, 1975, № 8, 28.
13. Ю. С. Зуев, Г. Г. Бобылев, Каучук и резина, 1971, № 7, 31.
14. Г. М. Бартенев, Л. С. Брюханова, Ж. техн. физики, 28, 287, 1958.
15. Ю. С. Зуев, А. Н. Комоликова, Каучук и резина, 1971, № 6, 33.
16. Ю. С. Зуев, Труды НИИРП, Москва, 1976, № 1, 33.
17. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., A11, 2341, 1969.

УДК 541.64:547.31

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АКТИВНОСТЕЙ ЭТИЛЕНА И ГЕКСЕНА-1 В СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗВЕНЬЕВ В ПОЛУЧЕННЫХ СОПОЛИМЕРАХ

Финогенова Л. Т., Буният-заде А. А., Плаксунов Т. К.

Реакция сополимеризации этилена с высшими α -олефинами на окиснохромовом катализаторе протекает с высокой эффективностью при незначительных концентрациях сомономера (1–5 мол. %) в реакционной смеси [1–3].

Определение констант реакции сополимеризации при столь невысокой концентрации одного из мономеров известными способами Майо-Льюиса:

и Файнемана — Росса [4, 5] связано с определенными трудностями анализа синтезируемых сополимеров.

Наиболее приемлемым для исследуемой реакции сополимеризации этилена с гексеном-1 на окиснохромовом катализаторе оказался кинетический метод, впервые предложенный Волькером [6, 7], в основу которого легло известное дифференциальное уравнение состава сополимера, преобразованное Волькером до простого интегрального уравнения, справедливого при любых высоких конверсиях реагирующих мономеров. Значения кон-

Данные по определению относительной активности этилена и гексена-1

τ^* , мин.	$[M_1]^{**\tau}$, мол. %	$[M_2]^{**\tau}$, мол. %	r_1	τ^* , мин.	$[M_1]^{**\tau}$, мол. %	$[M_2]^{**\tau}$, мол. %	r_2
Этилен							
0	96,4	3,6	—	0	3,2	96,8	—
3	89,18	3,35	1,080	60	1,85	94,3	0,049
6	68,44	2,54	0,982	120	1,37	93,53	0,041
9	55,38	2,14	1,066	180	0,72	90,52	0,046
12	29,43	1,12	1,016	240	0,55	89,73	0,043
15	17,85	0,80	1,121	300	0,27	87,85	0,039
			$r_1=1,053$				$r_2=0,044$
Гексен-1							

* τ — время протекания сополимеризации.

** $[M_1]_\tau$, $[M_2]_\tau$ — количества непрореагировавших этилена и гексена-1 соответственно к моменту времени τ реакции. Они являются средними значениями и рассчитаны, по крайней мере, из трех хроматограмм.

версий реагирующих мономеров, которые необходимы для нахождения величин относительных активностей, определяются методом количественной ГЖХ в ходе реакции.

Исследуемая реакция сополимеризации этилена с гексеном-1 реализуется в режиме растворной полимеризации при 140°. В качестве растворителя использован и-гексан; катализатор — окись хрома, нанесенная на широкопористый алюмосиликатный носитель ($S=350 \text{ м}^2/\text{г}$; $\gamma=1,1 \text{ см}^3/\text{г}$; $R=45 \text{ \AA}$).

Этилен с концентрацией >99,95 об.% загружали в автоклав непосредственно с установки газоразделения. Препартивный гексен-1 очищали от микропримесей влаги и кислорода.

Сополимеризацию осуществляли в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 1,0 л, снабженном механическим перемешивающим устройством. Процесс проводили в изотермических условиях, без подпитки реакционной среды мономерами.

Конверсии реагирующих мономеров измеряли по уменьшению концентрации их в процессе сополимеризации, которые определяли в пробах, отбираемых в ходе реакции из газовой фазы автоклава.

Содержание мономеров в жидкой фазе определяли с помощью констант фазового равновесия, найденных по nomogramme для углеводородов при положительных температурах системы [8].

Анализы проводили на хроматографе ХЛ-69. В качестве сорбента использовали целит С-22, на который наносили диметилсульфолан в количестве 15 вес. ч. на 100 вес. ч. носителя.

Величины относительных активностей мономеров, представленные в таблице, получены при следующих начальных условиях для этилена и гексена-1 соответственно: $[C_2H_4]_0=96,4$ мол. %, $[C_6H_{12}]_0=3,6$ мол. %, $[CrO_3/AlSi]=0,4 \text{ г/л}$, $[C_2H_4]_0=3,2$ мол. %, $[C_6H_{12}]_0=96,8$ мол. %, $[CrO_3/AlSi]=2,5 \text{ г/л}$.

С учетом ошибки эксперимента ($\pm 7\%$) относительные активности этилена и гексена-1 равны соответственно $r_1=1,053 \pm 0,043$, $r_2=0,044 \pm 0,003$.

Отметим, что предложенные Волькером [6, 7] условия проверки справедливости полученных значений относительных активностей мономеров соблюдались в ходе всей реакции.

Подобные исследования по определению относительных активностей мономеров на окиснохромовом катализаторе не проводились. Известны

лишь результаты определения относительных активностей этилена и пропилена на окиснохромовом катализаторе, найденные методом Майо — Льюиса, приведенные в работе [9].

Значения относительных активностей этилена и гексена-1 можно использовать для оценки строения полученного сополимера, которое определяется распределением и чередованием мономеров в сополимерной цепи. Подробно методы расчета распределения и чередования мономеров в сополимере изложены Натта с сотр. [10, 11]. По мнению авторов, строение синтезированных сополимеров в основном зависит от произведения величин относительных активностей мономеров, участвующих в реакции сополимеризации. Для исследуемой реакции сополимеризации этилена с гексеном-1 это произведение равно 0,046, что указывает на образование статистического сополимера, в котором правильное чередование звеньев M_1 и M_2 невозможно, и их размещение в цепи носит случайный характер.

Расчеты, проведенные на ЭЦВМ М-220А, показывают, что с увеличением содержания этилена в жидкой фазе доля участков, содержащих большее число звеньев этилена, возрастает. Гексен-1 встраивается в цепь исключительно в виде изолированных звеньев, потому что доля участков, содержащих одно гексеновое звено, колеблется в пределах 0,999—0,995 для разных M_1/M_2 .

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт по получению
и переработке низкомолекулярных
олефинов

Поступила в редакцию
15 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. G. P. Hogan, B. E. Nasser, R. T. Werkman, Macromolecular Preprints of 23-rd Internationale Congress Pure and Applied Chemistry v. 2, 1971, p. 703.
2. А. Г. Сирота, Е. П. Рябиков, А. Л. Гольденберг, П. А. Ильченко, Л. Ф. Чопко, Пласт. массы, 1965, № 11, 5.
3. Л. Т. Финогенова, А. А. Буният-заде, Т. К. Плаксунов, Азерб. химич. ж., 1976, № 5, 46.
4. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
5. Н. М. Чирков, П. Е. Матковский, Сополимеризация на комплексных катализаторах, «Наука», 1974.
6. J. Volker, Makromolek. Chem., 105, 289, 1976.
7. J. Volker, Makromolek. Chem., 161, 161, 1972.
8. Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей, под ред. сотр. Термодинамического Центра В/О «Нефтехим», «Химия», 1974.
9. А. А. Буният-заде, Докторская диссертация, Баку, ИНХП АН АзербССР, 1969.
10. G. Natta, G. Mazzanti, Chimicae industria, 42, 125, 1960.
11. G. Natta, G. Mazzanti, G. Valvasori, G. Pajaro, Chimica e industria, 41, 764, 1959.

УДК 541.64:547.82

ОБРАЗОВАНИЕ ТРЕХМЕРНОЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ В ХЕМОСОРБЦИОННЫХ ВОЛОКНАХ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛПИРИДИНА

Калянова Н.Ф., Бараш А.Н., Зверев М.П., Литовченко Г.Д.

Как известно [1], трехмерная пространственная сетка зернистых хемосорбентов (ионитов), обеспечивающая их устойчивость к действию растворителей, образуется в результате совместной полимеризации винило-