

густотой пространственной сетки и степенью ориентации отрезков макромолекул между ее узлами [9]. В ориентированных привитых материалах функции узлов сетки могут выполнять частицы микрофазы привитого полимера — привитые структуры [10, 11], в связи с чем при увеличении содержания привитого полимера возрастает концентрация узлов сетки. Кроме того, при этом увеличивается степень ориентации отрезков цепей основного полимера между узлами сетки (таблица), что приводит к увеличению внутренних напряжений при изометрическом отжиге [7]. Под влиянием внутренних напряжений привитые структуры вытягиваются в направлении оси вытяжки [12]. При достаточно больших значениях ΔP и λ , варьируя температуру изометрического отжига ориентированных пленок ПЭ с привитым ПАН, вероятно, можно достичь высокой ориентации любого из входящих в состав материала полимеров — ПЭ и ПАН. Однако при отжиге при 130° ПЭ находится в вязкотекучем состоянии, а ПАН — в высокоэластическом (температура стеклования ПАН [13] в зависимости от ММ составляет $86\text{--}96^\circ$), поэтому усилия, возникающие при изометрическом отжиге привитых пленок, принимает на себя ПАН, в результате чего ориентация макромолекул его увеличивается.

Изученное нами увеличение ориентации макромолекул ПАН при изометрическом отжиге ориентированных пленок ПЭ с привитым ПАН может представлять интерес при разработке способов упрочнения привитых пленок ПЭ.

Институт физико-органической химии АН БССР

Поступила в редакцию
31 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, Высокомолек. соед., A17, 1005, 1975.
2. А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, Л. П. Круль, Л. Г. Кот, Высокомолек. соед., A16, 98, 1974.
3. И. Ф. Осиненко, А. П. Поликарпов, В. И. Мартинович, Г. Д. Зайцева, В. А. Бойко, Изв. АН БССР, серия химич. наук, 1977, № 1, 34.
4. Е. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Химич. волокна, 1966, № 1, 29.
5. Р. Эбенден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966, стр. 22.
6. Г. Д. Литовченко, Ж. прикл. спектроскопии 18, 1070, 1973.
7. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, Докл. АН СССР, 207, 401, 1972.
8. J. F. Rudd, R. D. Andrews, J. Appl. Phys., 29, 1421, 1958.
9. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1966, 163.
10. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. П. Якимцов, Высокомолек. соед., B14, 243, 1972.
11. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, Докл. АН БССР, 16, 324, 1972.
12. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. И. Герасимов, Ю. А. Зубов, В. С. Щирец, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 2712, 1976.
13. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 43.

УДК 541.64:547 (313+256)

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГОМОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

Карандашова Н. П., Шагилова А. В., Заплетняк В. М.

Изучение закономерностей полимеризации этилена на гомогенной катализитической системе на основе $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ показало ее высокую катализитическую активность. Для этой катализитической системы характерна ярко выраженная нестационарность процесса с весьма высоким значением скорости сразу после образования катализитического комплекса и последующим быстрым падением ее в результате дезактивации активных центров [1, 2].

Настоящее исследование проведено с целью изыскания способа повышения термостабильности ванадиевой системы при сохранении ее гомогенности. Была изучена возможность повышения стабильности системы путем ее химической модификации введением в качестве третьего компонента тетрабутооксититана.

Исследование полимеризации этилена на гомогенной модифицированной системе проводили на двух установках: в стеклянном реакторе при небольшом избыточном давлении и в автоклаве при давлении 30 кг/см². Заданную температуру реакции поддерживали терmostатированием. Спектры ЭПР образующегося катализического комплекса изучали на радиоспектрометре РЭ-1301. С помощью рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии определяли степень кристалличности, разветвленность и ненасыщенность получаемого полимера.

Исследование полимеризации этилена в стеклянном реакторе на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ — модификатор проводили при соотношении $\text{Al} : \text{V} = 50 : 1$ и изменении отношения $\text{Ti} : \text{V}$ от 0,2 : 1 до 5 : 1.

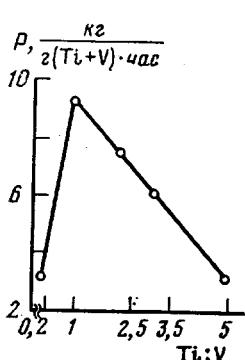


Рис. 1

Рис. 1. Влияние соотношения $\text{Ti} : \text{V}$ на активность модифицированной катализитической системы на основе $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

Рис. 2. Зависимость изменения скорости полимеризации этилена во времени при различных температурах: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 50, 5 — 60, 6 — 70

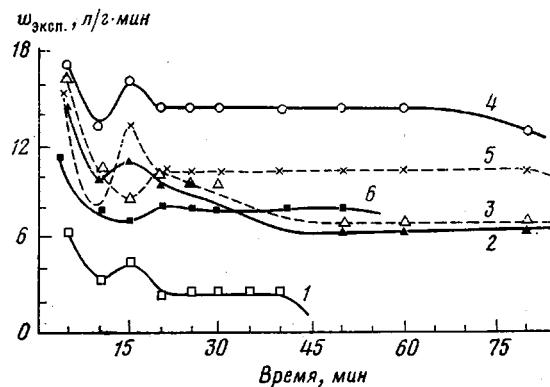


Рис. 2

На рис. 1 представлена зависимость изменения выхода полимера от изменения соотношения $\text{Ti} : \text{V}$. Как видно из рисунка, резко выраженный максимум наблюдается при соотношении $\text{Ti} : \text{V} = 1 : 1$. Последующие исследования проводили при соотношении $\text{Al} : \text{V} = 50 : 1$, $\text{Ti} : \text{V} = 1 : 1$ и концентрации триэтилованадата и модифицирующей добавки $1,24 \cdot 10^{-4} M$.

На рис. 2 показана зависимость изменения скорости во времени при полимеризации этилена в интервале температур 10—70°. Как видно из рисунка, характер кинетических кривых сохраняется для исследованного интервала температур.

В отличие от четко выраженной нестационарности процесса на системе $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ для модифицированной системы характерна стационарная область, в которой концентрацию активных центров можно считать постоянной. В этой области с повышением температуры от 10 до 50° наблюдается увеличение скоростей.

На рис. 3 представлена зависимость скоростей полимеризации во времени на трех катализитических системах: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (I), $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (II) и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (III).

Сопоставление кинетических зависимостей на этом рисунке подтверждает, что модифицированная система не представляет собой смесь двух систем Al -алкил + соединения ванадия и Al -алкил + соединение Ti , так как скорость полимеризации этилена значительно выше, чем суммарная

скорость полимеризации на катализитических системах I и III. Характер кинетики в данном случае указывает на образование в тройной катализитической системе комплекса, отсутствующего в двойных системах I и II. Это подтверждается изучением спектров ЭПР (рис. 4). Как видно из рисунка, спектр состоит из двух линий: одна — узкая с g -фактором 1,975, типичная для иона Ti^{3+} в комплексе, а другая — широкая, характерная для соединений, содержащих V^{2+} , и наблюдавшаяся в двойной катализитической системе $Al(C_2H_5)_2Cl-VO(OC_2H_5)_3$ [2].

Измерение интегральной интенсивности спектров ЭПР показало, что через 30 мин после начала реакции количество двухвалентного ванадия

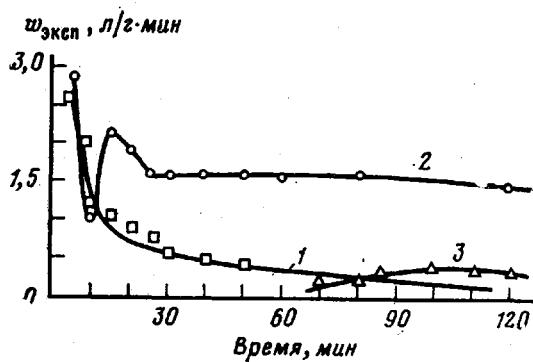


Рис. 3

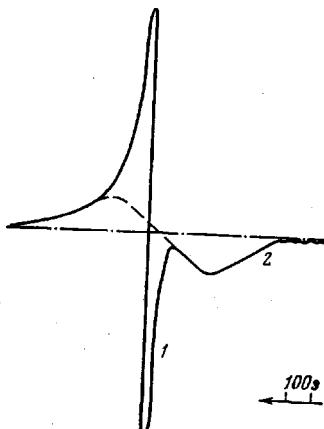


Рис. 4

Рис. 3. Изменение скорости полимеризации во времени на различных катализитических системах:

1 — гомогенная катализитическая система без модификатора, 2 — гомогенная модифицированная система, 3 — система на основе $Al(C_2H_5)_2Cl-Ti(OC_4H_9)_4$.

Рис. 4. Спектр ЭПР для модифицированной катализитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl-VO(OC_2H_5)_3-Ti(OC_4H_9)_4$. $Al:V:Ti=10:1:1$; 1 — линия Ti^{3+} , 2 — линия V^{2+} .

на порядок больше, чем трехвалентного титана, хотя концентрация $VO(OC_2H_5)_3$ и соединения титана одинакова, что свидетельствует о более интенсивном восстановлении ванадия. Характер начального участка кинетической кривой для системы II можно объяснить существованием в начальный период нестабильного ванадийсодержащего комплекса, аналогичного присутствующему в системе I, быстро превращающегося в неактивный комплекс, содержащий двухвалентный ванадий (рис. 3).

Структура ПЭ, полученного на катализитических системах I и II

Катализитическая система	Содержание в полимере				
	СН ₃ -группы на 100 атомов углерода	группы >C=C< на 1000 атомов углерода	винильных групп, %	винилиденовых групп, %	транс-винильных групп, %
I	0,04	0,1	60	25	15
II	0,004	0,038	59	21	20

Изучена химическая структура ПЭ, получаемого на катализитических системах I и II (таблица). Как известно, для ПЭ высокой плотности, получаемого на гомогенной катализитической системе, разветвленность, характеризуемая наличием СН₃-групп, в 3 раза меньше, чем для ПЭ, получаемого на гетерогенной системе, и составляет 0,1 или менее СН₃-групп на 100 атомов углерода.

Из таблицы видно, что ПЭ высокой плотности, получаемый на модифицированной катализитической системе, имеет на порядок меньшую разветвленность и в ~4 раза меньшую ненасыщенность, чем ПЭ, полученный на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

Охтинское Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
2 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

3. Н. Поляков, В. М. Заплетняк, З. В. Архипова, В. И. Пилиповский, Р. Е. Прокофьева, С. Я. Хайкин, А. В. Ставреев, Л. С. Варфоломеева, И. Н. Андреева, В. А. Григорьев, Полимеры-71, Сборник докладов на симпозиуме, Варна, 1972, стр. 203.
- И. Н. Андреева, Б. И. Сажин, Л. С. Варфоломеева, В. Л. Максимов, Р. Е. Прокофьева, А. В. Ставреев, С. Я. Хайкин, О. К. Харитонова, Пласт. массы, 1970, № 5, 23.

УДК 541.64:547(39+46)

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ. СИСТЕМА АДИПИНОВАЯ КИСЛОТА ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ — МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

Любимова Г. В., Трофимова Г. М., Новиков Д. Д.,
Гусев М. Н., Берлин А. А.

Большинство из известных в настоящее время олигоэфиракрилатов (ОЭА) получают одновременным взаимодействием двухосновной карбоновой кислоты, обычно фталевой или адииновой (АДК), полиола и α,β -ненасыщенной алифатической одноосновной кислоты, обычно метакриловой (МАК), взятых в мольном соотношении n : $(n+1)$: $[n(F-2)+F]$, где F — функциональность полиола, n — целое число [1]. Такую реакцию принято называть конденсационной теломеризацией, а одноосновной ненасыщенной кислоте обычно отводят роль телогена, от концентрации которого зависит средняя длина цепи ОЭА. Однако, поскольку реакцию ведут при избытке полиола, то процесс синтеза ОЭА следует рассматривать как случай олигоэтерификации, в которой ограничение длины молекул достигается одновременным действием двух факторов: присутствием монофункционального реагента и стехиометрическим разбалансом между полифункциональными реагентами.

Цель данной работы — исследование кинетики реакции образования ОЭА и попытка использования полученных данных для оценки вклада каждого из вышеназванных факторов в ограничение длины молекул. Для исследования была выбрана система АДК — диэтиленгликоль (ДЭГ) — МАК, поскольку взаимодействие АДК и ДЭГ относится к числу наиболее хорошо изученных реакций.

МАК высшего сорта и обработанный металлическим натрием ДЭГ марки ч. дважды перегоняли в вакууме. Согласно данным ГЖХ продукты содержали соответственно 99,9 и 98,7% основного вещества. АДК марки ч. перекристаллизовывали из воды, т. пл. 151,2°. Катализатор — *n*-толуолсульфокислоту (ПТСК) использовали в виде моногидрата, т. пл. 104°. Растворители очищали известными методами.

Реакцию вели методом азеотропной этерификации в растворе. Поскольку ранее было показано, что в присутствии неполярных растворителей процесс может осложниться этерификацией самой ПТСК [2] в данной работе использовали дихлорэтан в количестве, равном суммарному весу реагентов. При этом концентрация ПТСК оставалась неизменной в течение всего процесса. Выделившуюся воду компенсировали равным количеством растворителя, так что объем системы не менялся. На-