

имеют аналогичные максимумы в областях, соответствующих по молекулярной массе продуктам с 8,16–18 и 22–24 силоксановыми звеньями в составе молекул.

Проведенное фракционирование продукта гидролитической соконденсации фенил- и винилтрихлорсилана в мольном отношении 3:1, осуществленное дробным осаждением, показало, что в реакционной смеси отсутствуют продукты раздельного гидролиза фенил- и винилтрихлорсилана. Данные ПМР-спектров показали, что во фракциях сохраняется отношение фенил- и винилсилоксановых звеньев, равное исходному (3:1). Данные по молекулярным массам (криоскопия) и содержанию гидроксильных групп, а также ИК-спектры для выделенных фракций подтверждают поликлическую структуру продуктов гидролитической конденсации. Следует отметить удовлетворительное совпадение значений молекулярных масс фракций, определенных криоскопией и гель-хроматографически: расхождение в значениях не превышает 10 отн. %.

Всесоюзный заочный
политехнический институт
Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19 II 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Химия элементоорганических соединений. Кремний, «Наука», 1968, 555.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1033, 1954.
3. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, И. А. Шихеев, Успехи химии, 28, 741, 1959.
4. Л. М. Антипин, Применение метода гель-проникающей хроматографии для оперативного контроля качества элементоорганических соединений, НИИГЭХим, вып. 11, 1979, 161.
5. К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, И. Ю. Клементьев, Фан Минь Нгок, ВИНТИ, Деп. № 4139-77, 1977.
6. К. А. Андрианов, И. Ю. Клементьев, Г. Н. Кацев, В. С. Тихонов, Ж. общ. химии, 42, 1342, 1972.
7. К. А. Андрианов, И. Ю. Клементьев, Б. Д. Лаврушин, В. С. Тихонов, Ж. общ. химии, 45, 2568, 1975.
8. К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, С. А. Тверская, В. Н. Аланичев, М. Н. Черновкина, Ж. общ. химии, 40, 339, 1970.
9. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. С. Тихонов, Л. П. Варнакова, Б. А. Камаричий, Е. В. Сапрыкина, И. И. Картуков, Б. В. Киссин, М. А. Езерец, Э. С. Стародубцев, Г. А. Кауфман, Л. Н. Горбатенко, А. И. Маслюков, Авт. свид. 306147, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 19, 89.
10. К. А. Андрианов, А. Ю. Рабкина, Б. Г. Завин, Высокомолек. соед., A17, 360, 1975.

УДК 541.64 : 547 (313+256.2)

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $TiCl_4/MgO - Al(C_2H_5)_3$

Баулин А. А., Родионов А. Г., Иванчев С. С.,
Гольденберг Л. Л., Асиновская Н. С.

Ранее [1] нами было показано, что применение для сополимеризации этилена с пропиленом нанесенной катализитической системы $TiCl_4/MgO - Al(C_2H_5)_3$, позволяет в десятки раз увеличить выход сополимера (СЭП) с единицы массы титана, по сравнению с исходной катализитической системой без носителя, и получать продукт с хорошими показателями физико-механических свойств. Поэтому представлялось целесообразным более де-

тальное исследование сополимеризации этих мономеров на данной напечатанной катализитической системе.

Цель настоящей работы — исследование влияния температуры на кинетические особенности сополимеризации этилена с пропиленом на катализитической системе $TiCl_4/MgO - Al(C_2H_5)_3$, а также на молекулярный состав и ММ синтезируемых СЭП.

Методики приготовления напечатанного катализатора $TiCl_4/MgO$ (содержит 0,2 вес.% Ti), проведения сополимеризации, анализа состава исходной сомономерной смеси и синтезируемых образцов СЭП описаны в работе [1]. Постоянное соотношение этилена и пропилена в реакционной зоне при изменении температуры про-

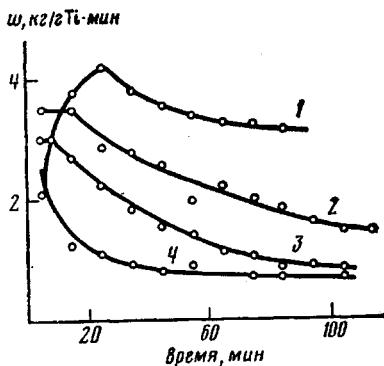


Рис. 1

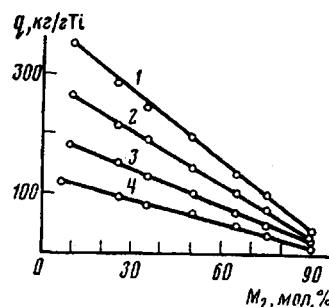


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации этилена с пропиленом от времени при температурах 30 (1), 50 (2), 70 (3), 90° (4)

Здесь и на рис. 2—4: растворитель π -гептан (0,1 л), суммарная концентрация сомономеров в реакционной зоне 0,4 моль/л, содержание пропилена 10 моль.-% (рис. 1), $[TiCl_4/MgO]=0,3-1,0$ г/л, $[Al(C_2H_5)_3]=0,2-0,3$ г/л, мольное соотношение $Al : Ti = 60 : 1-140 : 1$

Рис. 2. Влияние температуры на выход СЭП (q) при различных содержаниях пропиленов (M_2) в реакционной зоне: время сополимеризации 2 час

цесса поддерживали варьированием состава исходной газовой сомономерной смеси с учетом растворимости сомономеров в π -гептане (растворителе) при конкретных температурах и давлениях согласно работе [2]. Постоянство соотношений сомономеров по ходу сополимеризации, устанавливающееся через несколько минут после начала опыта (изменение этого соотношения по ходу процесса не превышало, по результатам анализов, $\pm 3\%$), обеспечивалось интенсивным перемешиванием и автоматическим поддержанием постоянного давления в реакторе. Средневязкостную ММ образцов СЭП и ПЭ рассчитывали на основании измерений их характеристической вязкости при 135° в декалине по формуле $[\eta] = 1,65 \cdot 10^{-4} \bar{M}_v^{0,83}$ для СЭП [3] и формуле $[\eta] = 1,16 \cdot 10^{-4} \bar{M}_v^{0,80}$ для ПЭ [4]. Константы сополимеризации рассчитывали по уравнению Файнемана — Росса [5] с использованием метода наименьших квадратов, средняя квадратичная ошибка в определении этих констант не превышала $\pm 15\%$. Количество двойных связей различного типа в образцах СЭП и ПЭ определяли методом ИК-спектроскопии по интенсивности полос поглощения 888, 909 и 965 см^{-1} [6], точность их определения составляла ± 2 моль.%.

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые сополимеризации этилена с пропиленом при разных температурах, а на рис. 2 — зависимость выхода СЭП на катализитической системе $TiCl_4/MgO-Al(C_2H_5)_3$ от температуры. Как видно из этих рисунков, при одном и том же составе сомономерной смеси в реакционной зоне повышение температуры приводит к существенному снижению выхода СЭП. Так, при повышении температуры с 30 до 70° выход СЭП снижается почти в 2 раза во всем изученном интервале изменения соотношения сомономеров (5—95 моль.%). Выявленный характер зависимости каталитической активности от температуры процесса, присущий большинству нестабильных циглеровских катализитических систем [7], в том числе исходной системе $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ [8], оказался неожиданным в нашем случае — при использовании ката-

литической системы, активные центры которой закреплены на поверхности носителя. В предыдущих работах [4, 9] нами было показано, что при нанесении системы $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$ на поверхность носителя MgO реакции дезактивации активных центров в значительной степени подавляются, вследствие чего в процессе гомополимеризации этилена наблюдается повышение термической стабильности каталитической системы и, как

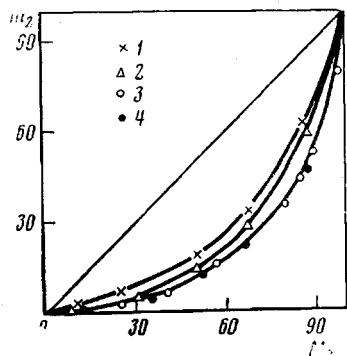


Рис. 3

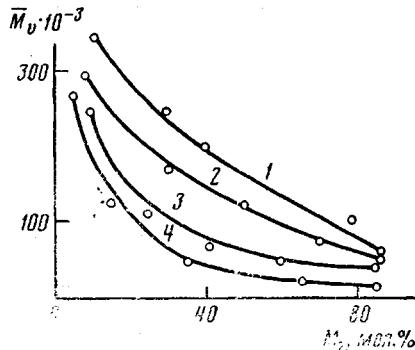


Рис. 4

Рис. 3. Диаграмма зависимости состава СЭП от состава исходной мономерной смеси при сополимеризации этилена с пропиленом (M_2). Здесь и на рис. 4 время сополимеризации 2 час; температура 30 (1), 50 (2), 70 (3) и 90° (4)

Рис. 4. Влияние температуры сополимеризации на молекулярную массу СЭП при различных содержаниях пропиленов в реакционной зоне

следствие этого, скорости полимеризации и выхода ПЭ с ростом температуры в интервале 40–70°.

По нашему мнению, полученные экспериментальные результаты могут объясняться особенностями процесса сополимеризации этилена с пропиленом, связанными, в частности, с заметным растворением [1] и набу-

Таблица 1

Зависимость констант сополимеризации этилена с пропиленом на каталитической системе $TiCl_4/MgO - Al(C_2H_5)_3$ от температуры *

T°	r ₁	r ₂	r ₁ · r ₂	T°	r ₁	r ₂	r ₁ · r ₂
30	4,7	0,28	1,32	70	7,8	0,13	1,01
50	6,3	0,21	1,30	90	7,6	0,12	0,91

* Условия сополимеризации см. в подписи к рис. 1.

ханием синтезируемого СЭП в среде *n*-гептана, увеличивающимися по мере повышения температуры опыта. Аналогичные эффекты наблюдаются также при полимеризации бутена-1 [10]. Изменениями диффузионных факторов, приводящими к ухудшению условий транспорта мономеров к активным центрам катализатора в среде такой «гелеобразной» реакционной массы, и объясняется, возможно снижение выхода СЭП с повышением температуры сополимеризации. Характерно, что в случае синтеза на этой же каталитической системе ПЭ, отличающегося гораздо меньшей растворимостью в углеводородных растворителях, чем СЭП [1, 4], снижение скорости полимеризации за счет диффузионного торможения в условиях частичного «гелеобразования» ПЭ наблюдалось лишь при температуре выше 70–80° [4].

На рис. 3 приведена зависимость состава СЭП от состава исходной сомономерной смеси при различных температурах. Как видно из этого рисунка, состав СЭП изменяется с изменением температуры. Так, увеличение температуры от 30 до 90° приводит к заметному снижению содержания пропилена в СЭП на ~10 мол.% при содержании 50 мол.% C₃H₆ в смеси сомономеров. Константа относительной активности этилена r_1 при этом возрастает, а пропилена r_2 — уменьшается (табл. 1). Характерно, что произведение констант $r_1 \cdot r_2$ при разных температурах остается близким

Таблица 2

Молекулярные характеристики образцов ПЭ и СЭП, синтезированных на катализитической системе TiCl₄/MgO — Al(C₂H₅)₃ при 70° *

Содержание C ₃ H ₆ в полимере, мол. %	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\frac{\sum C=C}{1000 C}$	Винильные группы, мол. %	Винилиденовые группы, мол. %	Транс-виниловые группы, мол. %
0	1385	0,05	82	18	0
5,1	312	0,29	18	57	25
8,2	218	0,40	11	59	30

* Условия сополимеризации см. в подписи к рис. 1.

к единице, характеризуя статистическое распределение звеньев сомономеров в макроцепях СЭП [11]. Анализируя значения полученных констант r_1 и r_2 , следует также отметить, что они при 30° более близки между собой, чем на исходной катализитической системе TiCl₄ — Al(C₂H₅)₃ ($r_1=7,2$, $r_2=0,28$) и ванадийсодержащих катализитических системах, применяемых для промышленного производства синтетического этиленпропиленового каучука ($r_1=15-26$, $r_2=0,04-0,07$) [7].

На рис. 4 приведена зависимость \bar{M}_v СЭП от содержания пропилена в реакционной зоне при различных температурах. Как видно из этого рисунка, в случае сополимеризации этилена с пропиленом на катализитической системе TiCl₄/MgO — Al(C₂H₅)₃ наблюдается, как и при гомополимеризации этилена [4], снижение ММ полимера с ростом температуры, а также с увеличением содержания пропилена в реакционной зоне. Действительно, повышение температуры (рис. 4) с 30 до 90° при использовании сомономерной смеси одного состава (20 мол.% C₃H₆) позволяет снизить \bar{M}_v практически в 3 раза, а увеличение содержания C₃H₆ в смеси сомономеров с 10 до 85 мол.% при одной и той же температуре (30°) — в ~6 раз. Данные экспериментальные результаты можно объяснить, по-видимому, особенностями строения концевого звена растущей макроцепи СЭП. Действительно, по мере увеличения содержания пропилена в смеси мономеров и, следовательно, в сополимере, повышается вероятность основных реакций ограничения роста макроцепи — ее спонтанного диспропорционирования и передачи цепи на оба сомономера (скорость которых, в свою очередь, возрастает с повышением температуры), так как отрыв гидрида от β-углеродного атома концевого пропиленового звена осуществляется легче, чем от этиленового [2, 12]. Об этом свидетельствуют и данные табл. 2, из которой видно, что содержание двойных связей в СЭП значительно превышает таковое для ПЭ, синтезируемого в тех же экспериментальных условиях, причем если для последнего преобладают винильные двойные связи, то для СЭП — винилиденовые. К образованию в макроцепи концевой двойной связи именно этого типа приводят вышеуказанные реакции ограничения ее роста с участием концевого пропиленового звена [12].

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
20 II 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Родионов, А. А. Баулин, А. Л. Гольденберг, Ю. М. Завьялов, И. Н. Андреева, С. С. Иванчев, Пласт. массы, 1979, № 4, 11.
2. Л. А. Новокшонова, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1967.
3. В. А. Клюшников, Н. Н. Северова, К. И. Косматых, Н. М. Домарева, Н. А. Домничев, И. Н. Андреева, А. И. Баркова, З. В. Архипова, Л. Ф. Шалаева, Пласт. массы, 1969, № 1, 7.
4. А. А. Баулин, Кандидатская диссертация, ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1974.
5. M. Finegan, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
6. Н. Н. Северова, А. Л. Гольденберг, И. Н. Андреева, Б. В. Ерофеев, Изв. АН БССР, серия химич. наук, 1975, № 3, 5.
7. Н. М. Чирков, П. Е. Матковский, Сополимеризация на комплексных катализаторах, «Наука», 1974.
8. И. Н. Мешкова, Г. М. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1516, 1961.
9. А. А. Баулин, Е. И. Новикова, Г. Я. Малькова, В. Л. Максимов, Л. И. Вышинская, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., A22, 181, 1980.
10. Ю. И. Вольф, Л. С. Павликова, В. Н. Маликов, Б. А. Кренцель, В. И. Клейнер, Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов, сб. VI, Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1977, стр. 90.
11. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
12. G. Natta, J. Pasquon, Advances in Catalysis, 11, 1, 1959.

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПЕРЕХОД СИСТЕМ ПОЛИСТИРОЛ — НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЕЩЕСТВО В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Серебренникова Т. А., Маклаков А. И.

Переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние обычно связывают с возникновением определенной подвижности сегментов и возможностью изменения конформаций макромолекул. При введении некоторых низкомолекулярных веществ (НМВ) в полимер температура этого перехода понижается тем эффективнее, чем большей подвижностью обладают малые молекулы в полимерной среде [1].

ЯМР является одним из немногих методов, который в ряде случаев позволяет наблюдать отдельно за подвижностью сегментов макромолекул и молекул НМВ в сложных полимерных системах и проследить за взаимным влиянием компонентов.

Цель настоящей работы — изучение подвижности малых молекул при переходе систем неполярный полимер — неполярный растворитель в высокоэластическое состояние импульсным методом ЯМР.

Исследовали растворы ПС с различными растворителями: бензолом, толуолом, циклогексаном, обладающими примерно одинаковой трансляционной подвижностью в чистом состоянии [2, 3]. ПС — промышленный эмульсионный с $\bar{M}=110\,000$ (по $[\eta]$), бензол и циклогексан марки х.ч., толуол — марки ч.д.а. Концентрация НМВ в образцах Φ_1 изменялась от 0,21 до 0,79 об. долей. Методика приготовления образцов описана ранее [4]. Изучали лишь те образцы, в которых не наблюдалось расслоения в исследованной области температур [4].

Измеряемыми параметрами были времена поперечной ядерной магнитной релаксации T_2 в системах и коэффициенты самодиффузии D молекул НМВ, введенного в полимер, в интервале температур от -80 до $+80^\circ$, определяемые в работах [4, 5].

За температуру стеклования T_c' принята, как в работе [5], температура, при которой начинается сегментальное движение с временем корреляции $\tau_c \sim 10^{-5}$ с [6], которая обычно превышает T_c , определенную классическими (например, дилатометрическими) методами [7] на $\sim 40^\circ$.

Поперечная ядерная релаксация в системах во всей исследованной области температур описывается двумя временами: более длинным T_{2a} ,