

КАРБОЦЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XIV. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С НЕНАСЫЩЕННЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ АЛКИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БОРА*Г. С. Колесников, А. П. Супрун, Т. А. Соболева*

Ранее [1] была показана возможность получения сополимеров этилена со стиролом, акрилонитрилом, метилметакрилатом и винилацетатом в присутствии трибутилбора как катализатора полимеризации.

В настоящей работе излагаются результаты изучения сополимеризации этилена с акрилонитрилом, с хлористым винилом и стиролом в присутствии триизобутилбора как катализатора*. Опыты проводили во вращающемся автоклаве при давлении этилена 100 атм и температуре от 18° (начальная температура) до 50° (конечная температура). Были проведены также опыты при более низком начальном давлении и более низкой начальной температуре. Предварительными опытами было установлено, что в реакции сополимеризации этилена с другими мономерами принимает участие ~ 20% взятого этилена, а остальная часть находится в газовой фазе и расходуется на образование раствора этилена в растворителе; при расчете состава исходной смеси мономеров это принималось во внимание.

Для выяснения влияния концентрации триизобутилбора на процесс сополимеризации этилена с акрилонитрилом были проведены опыты, в которых молярные соотношения «этилен : акрилонитрил» были постоянными и равными 80 : 20; температура реакции была одна и та же (как указано выше), продолжительность реакции составляла 24 часа. Растворителем служил «бензин-калоша», количество которого было постоянным, а концентрация катализатора изменялась от 1 до 4 вес. % от количества растворителя. Сополимеры этилена с акрилонитрилом растворимы только в диметилформамиде и поэтому их очищали переосаждением метиловым спиртом из растворов в диметилформамиде. Осажденный сополимер несколько часов кипятили с метиловым спиртом, отфильтровывали и сушили в вакууме при 50° до постоянного веса. Состав полученных сополимеров определяли по результатам элементарного анализа на содержание азота.

Из табл. 1 видно, что с увеличением концентрации катализатора с 1 до 2 вес. % повышается выход сополимера с 10 до 25,5%; дальнейший же рост концентрации катализатора не только не вызывает увеличения выхода, но даже сопровождается небольшим его понижением. В соответствии с полученными результатами все последующие опыты проводили при концентрации триизобутилбора, равной 2 вес. % от количества растворителя. Состав сополимеров и температура их стеклования практически не изменяются при изменении концентрации катализатора. На рис. 1 дана термомеханическая кривая сополимера, полученного в присутствии 2% катализатора. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают также, что, несмотря на четырехкратный (против эквимолекулярного соотношения)

* Авторы приносят благодарность А. Ф. Жигачу за предоставленный для проведения настоящего исследования триизобутилбор.

Таблица 1
Сополимеризация этилена с акрилонитрилом

Количество катализатора, вес.% от растворителя	Выход сополимера, вес.%	Содержание азота в сополимере, вес.%	Сополимер содержит, мол. %		Температура стеклования, °C
			акрилонитрила	этилена	
1,0	9,9	21,11	68,5	31,5	70
		21,25			
2,0	25,5	22,59	76,5	23,5	62
		22,67			
3,0	18,3	21,41	68,5	31,5	67
		21,42			
4,0	16,0	22,53	76,5	23,5	66
		22,70			

избыток этилена, сополимеры содержат акрилонитрила больше, чем этилена. Это указывает на большую относительную активность акрилонитрила по сравнению с этиленом.

Для выяснения влияния температуры реакции на выход сополимера этилена с акрилонитрилом и на его свойства была проведена серия опытов, в которых все условия (природа и объем растворителя, продолжительность реакции и концентрация катализатора) были постоянными, а температура реакции изменялась. Влияние температуры было проверено при

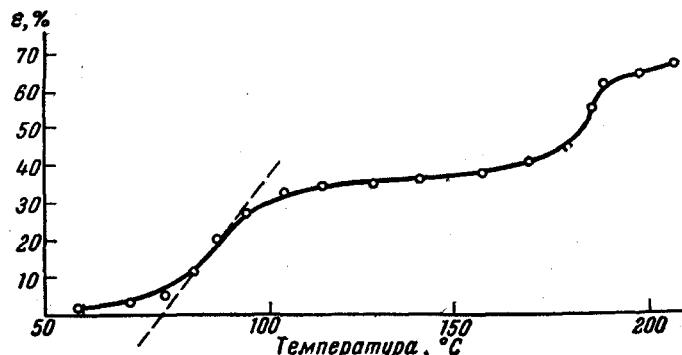


Рис. 1. Термомеханическая кривая сополимера этилена с акрилонитрилом

различных соотношениях «этилен : акрилонитрил»; условия опытов и полученные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что понижение начальной температуры полимеризации с 18 до -70° приводит к повышению содержания этиленовых звеньев в сополимере приблизительно в два раза при соотношении «этилен : акрилонитрил» в исходной смеси, равном 80 : 20. При меньшем содержании этилена в исходной смеси мономеров понижение начальной температуры реакции практически не сказывается на составе сополимера. Во всех случаях понижение начальной температуры полимеризации приводит к повышению выхода сополимера. Температура стеклования получаемых сополимеров не зависит от температуры реакции и лежит в пределах 60—65°.

Для выяснения влияния соотношения этилена и акрилонитрила в исходной смеси на выход и свойства сополимера были проведены две серии опытов, в которых все условия, кроме соотношения «этилен : акрилонитрил», были постоянными. Условия этих опытов и полученные результаты приведены в табл. 3 и на рис. 2 и 3.

Таблица 2

Сополимеризация этилена и акрилонитрила при различных температурах

Молярное соотношение этилена : акрилонитрил	Температура реакции, °C		Выход сополимера, вес. %	Содержание азота в сополимере, вес. %	Сополимер содержит, мол. %		Температура стеклования, °C	[η]
	начальная	конечная			этилена	акрилонитрила		
80 : 20	18	50	15,0	22,67 22,59	23,5	76,5	62	0,48
80 : 20	—70	18	20,6	18,63 18,59	43,8	56,2	65	0,18
80 : 20	—70	50	18,6	18,54 18,43	44,4	55,6	64	0,17
40 : 60	18	50	40,0	24,65 24,49	15,5	84,5	63	0,23
40 : 60	—70	18	44,0	23,59 23,53	19,3	79,7	62	—
20 : 80	18	50	39,4	23,20 23,08	21,2	78,8	60	0,19
20 : 80	—70	18	63,8	23,91 24,13	15,2	84,8	62	—

П р и м е ч а н и я. 1. Концентрация триизобутилбора — 2 вес.% от растворителя, растворитель — «бензин-калоша», продолжительность полимеризации — 24 часа.
 2. Характеристические вязкости в табл. 2—4 определяли измерением вязкости растворов в диметилформамиде при 25°.

Из табл. 3 и рис. 3 видно, что увеличение содержания акрилонитрила в исходной смеси мономеров приводит к повышению выхода сополимера и увеличению содержания остатков акрилонитрила в сополимере, что хорошо согласуется с отмеченной выше более высокой относительной ак-

Таблица 3

Сополимеризация этилена и акрилонитрила

Молярное соотношение этилена : акрилонитрил	Выход сополимера, вес. %	Содержание азота в сополимере, вес. %	Сополимер содержит, мол. %		Температура стеклования, °C	[η]
			этилена	акрилонитрила		

Начальная температура 18°, конечная температура 50°

80 : 20	15,0	22,59 22,67	23,5	76,5	62	0,48
40 : 60	40,0	24,65 24,49	15,5	84,5	63	0,23
20 : 80	39,4	23,20 23,08	21,2	78,8	60	0,19

Начальная температура — 70°, конечная температура 18°

80 : 20	20,6	18,63 18,59	43,8	56,2	70	0,18
60 : 40	41,6	23,03 23,09	21,2	78,8	63	0,35
40 : 60	44,0	23,59 23,53	19,3	80,7	62	—
20 : 80	63,8	23,91 24,13	15,2	84,8	62	—

П р и м е ч а н и е. Концентрация триизобутилбора — 2 вес.% от растворителя, растворитель — «бензин-калоша», продолжительность реакции 24 часа.

тивностью акрилонитрила при сополимеризации с этиленом. Температура стеклования сополимера не зависит от соотношения исходных веществ. При проведении полимеризации при более низких температурах сохраняется более высокая относительная активность акрилонитрила, как это

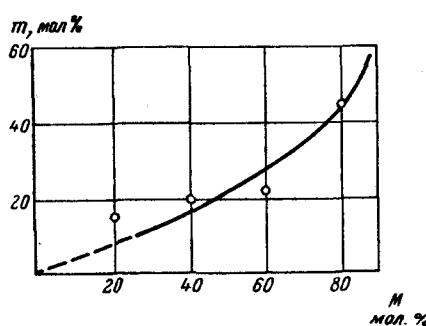


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость состава сополимера этилена с акрилонитрилом от соотношения исходных компонентов.

M — содержание этилена в исходной смеси; t — содержание этилена в сополимере

Рис. 3. Зависимость выхода сополимера этилена с акрилонитрилом от соотношения исходных компонентов.

M — содержание акрилонитрила в исходной смеси

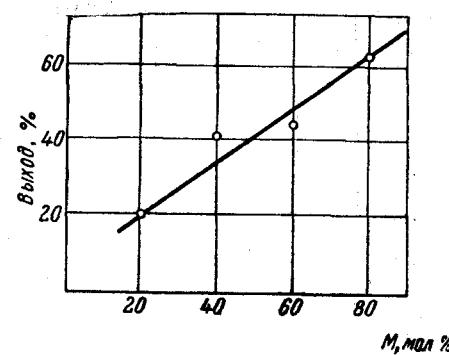


Рис. 3

видно из табл. 3 и рис. 2. Температура стеклования при увеличении содержания остатков этилена в сополимере до 43,8% возрастает до 70°. Сополимер, содержащий 43,8 мол. % остатков этилена, в отличие от других сополимеров этилена с акрилонитрилом, плавится без разложения. Плавкий сополимер этилена с акрилонитрилом был охарактеризован более подробно, чем другие полученные сополимеры этилена с акрилонитрилом; свойства этого сополимера приведены в табл. 4, а термомеханическая кривая показана на рис. 4.

Интересно отметить, что, несмотря на полимеризацию в растворе, полученный сополимер имеет большой молекулярный вес и является высокоупорядоченным внутри пачек.

Для выяснения влияния природы растворителя на выход сополимера и его состав было проведено два опыта в одинаковых условиях с тем различием, что в одном опыте как растворитель был использован «бензин-калоша», а в другом — толуол. Концентрация катализатора (триизобутилбора) составляла 2 вес. % от растворителя, продолжительность реакции — 24 часа, начальная температура — 70°, конечная 18°, молярное соотношение этилен : акрилонитрил было равно 60 : 40.

Результаты опытов приведены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что замена смеси алифатических углеводородов ароматическими не приводит к изменению состава и выхода сополимера.

Предварительными опытами было установлено, что хлористый винил полимеризуется в присутствии триизобутилбора при применении толуола в качестве растворителя. Сополимеризацию этилена с хлористым винилом

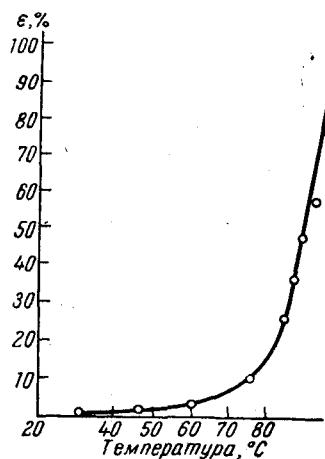


Рис. 4. Термомеханическая кривая плавкого сополимера этилена с акрилонитрилом

Таблица 4

Свойства плавкого сополимера этилена с акрилонитрилом

Характеристическая вязкость (25°, диметилформамид)	0,18
Молекулярный вес (светорассеяние)	910 000
Растворимость	Растворим только в диметилформамиде
Рентгеноструктурный анализ	Характерна высокая упорядоченность внутри пачек цепей, есть признаки кристалличности
Температура стеклования, °С	70
Температура плавления, °С	96—98
Удельный вес	1,0855
Равновесная гидрофильность	0,2%
Горючность	При удалении из пламени горение прекращается
Способность к волокнообразованию	Дает нити из расплава

Таблица 5

Сополимеризация этилена и акрилонитрила в различных растворителях

Растворитель	Выход сополимера, вес. %	Содержание азота в сополимере, вес. %	Сополимер содержит, мол. %	
			этилена	акрилонитрила
«Бензинкалоша»	31,7	21,45	30,0	70,0
Толуол	32,4	21,50 21,65 21,79	28,5	71,5

проводили по методике, аналогичной сополимеризации этилена с акрилонитрилом при низких температурах. Концентрация триизобутилбора составляла 2 вес. % от количества толуола. Состав сополимера вычисляли на основании результатов определения содержания хлора в сополимере. Результаты опытов приведены в табл. 6 и на рис. 5 и 6.

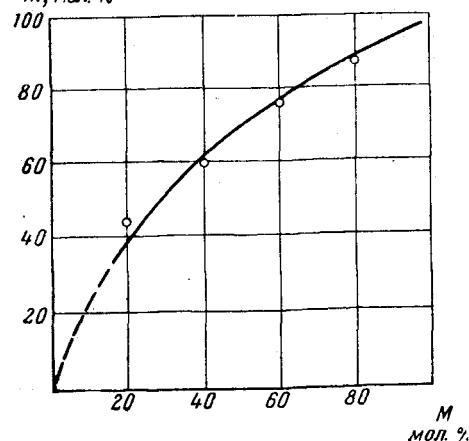


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость состава сополимера этилена с винилхлоридом от соотношения исходных компонентов.

M — содержание этилена в исходной смеси, t — содержание этилена в сополимере

Рис. 6. Зависимость выхода сополимера этилена с винилхлоридом от соотношения исходных компонентов.

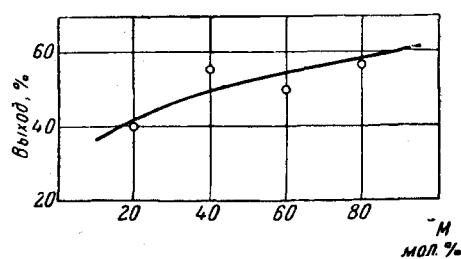


Рис. 6

M — содержание этилена в исходной смеси

Таблица 6

Сополимеризация этилена с хлористым винилом

Молярное соотношение этилена : хлористый винил	Выход сополимера, вес. %	Содержание хлора в сополимере, вес. %	Сополимер содержит, мол. %		Температура стеклования, °C	Примечание
			этилена	хлористого винила		
80 : 20	56,8	12,79 12,88	88,1	11,9	57	Сополимер белый, воскообразный, при 70° образует 1%-ные растворы в толуоле, дихлорэтане, тетралине
60 : 40	48,9	22,69 22,78	77,2	22,8	30	Сополимер белый, ма-зеподобный, образует 1%-ные растворы в толуоле (при 18°), дихлорэтане (при 40°) и тетралине (при 40°)
40 : 60	55,0	33,66 33,79	60,3	39,7	-50	Сополимер прозрачный, вязкий, образует 1%-ные растворы при 18° в толуоле и дихлорэтане и при 40° в тетралине
20 : 80	40,5	41,56 41,51	44,7	55,3	-5	Сополимер белый, эластичный, образует 1%-ные растворы при 18° в толуоле и дихлорэтане и при 40° в тетралине

Приложение. Продолжительность реакции 24 часа, начальная температура -70°, конечная температура 18°.

Из табл. 6 и рис. 5 видно, что сополимеры этилена с хлористым винилом содержат остатков этилена больше, чем содержали этилена исходные смеси мономеров. Это указывает на большую относительную активность этилена при сополимеризации с хлористым винилом; в соответствии с этим наблюдается повышение выхода сополимера с увеличением содержания более активного мономера (этилена) в исходной смеси (см. рис. 6). Состав сополимеров влияет на их свойства. Из табл. 6 видно, что увеличение содержания этиленовых звеньев в сополимере выше 40% приводит к повышению температуры стеклования сополимера и к понижению растворимости в органических растворителях; особенно хорошо это заметно при применении в качестве растворителя дихлорэтана. Определение молекулярного веса сополимера, содержащего 44,7 мол. % остатков этилена, методом светорассеяния показало, что сополимер является высокомолекулярным соединением с молекулярным весом 142 000. На рис. 7, а и б приведены термомеханические кривые двух сополимеров этилена с хлористым винилом. Интересно появление эластических свойств у сополимеров этилена и хлористого винила, образующих жесткие гомополимеры. По-видимому, в данном случае имеет место внутримолекулярная пластификация в результате резкого нарушения упорядоченности строения цепи полимера и уменьшения плотности упаковки полимерных цепей. Рентгеновские исследования сополимера, содержащего 22,8 мол. % остатков хлористого винила, показали, что он представляет собой кристаллический полимер со степенью упорядоченности цепных молекул такой же, как и у полиэтилена.

Результаты, полученные при сополимеризации этилена со стиролом в условиях, аналогичных условиям сополимеризации этилена с хлорис-

тым винилом, приведены в табл. 7. В качестве растворителя при реакции применяли толуол; концентрация катализатора составляла 2 вес.% от растворителя, начальная температура была равна -70° , конечная температура 18° , продолжительность реакции 24 часа. Все полученные со-

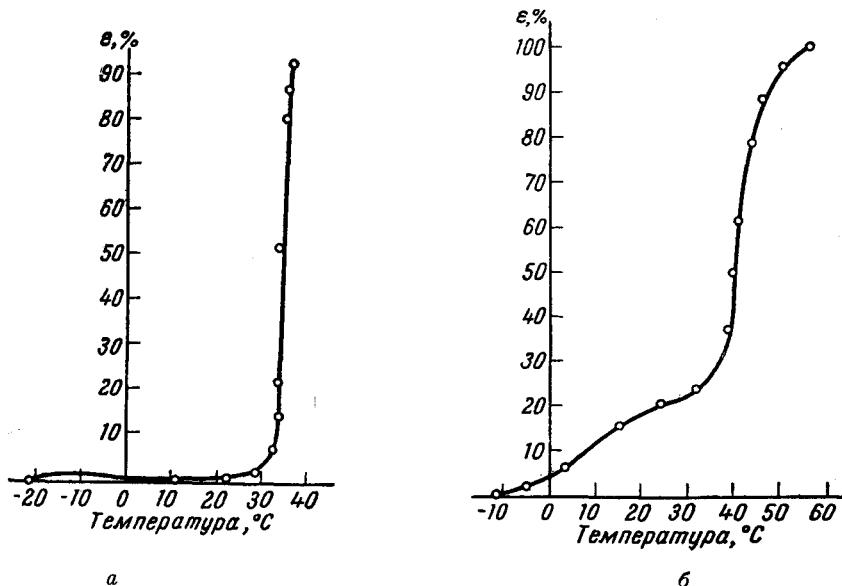


Рис. 7. Термомеханическая кривая сополимера этилена с винилхлоридом:
а — 22,8 мол. % этилена, 77,2 мол. % винилхлорида; б — 44,7 мол. % этилена, 55,3 мол. % винилхлорида

полимеры хорошо растворяются в толуоле, дихлорэтане и тетралине при комнатной температуре. Состав полученных сополимеров вычисляли по результатам элементарного анализа на содержание углерода.

Таблица 7
Сополимеризация этилена со стиролом

Молярное соотношение этилен : стирол	Выход сополимера, вес. %	Содержание углерода в сополимере, вес. %	Сополимер содержит, мол. %		Температура стеклования, $^\circ\text{C}$
			этилена	стирола	
80 : 20	8,0	90,23 90,12	62,5	37,5	—
60 : 40	4,8	91,46 91,64	29,0	71,0	55
40 : 60	16,6	89,51 89,46	73,8	26,2	79
20 : 80	10,5	92,13 92,09	8,2	91,8	95

Из табл. 7 видно, что сополимеризация этилена со стиролом протекает значительно хуже, чем сополимеризация этилена с акрилонитрилом или хлористым винилом. Низкий выход сополимера может быть объяснен тем, что более активным мономером является стирол, который плохо полимеризуется в растворе (в толуоле) в присутствии алкильных соединений бора, как это было установлено ранее [2]; поведение более активного мономера определяет поведение всей системы сополимеризующихся мономеров. Благодаря тому, что реакцию проводили в толуоле, мог легко осу-

ществляться перенос цепи в результате взаимодействия стирольного радикала с толуолом, а это должно приводить как к понижению выхода сополимера, так и к образованию сополимера низкого молекулярного веса. Действительно, сополимер, содержащий 91,8 мол. % стирольных звеньев, имел молекулярный вес, найденный методом светорассеяния, всего 52 000.

Выводы

1. Изучено влияние различных факторов на процесс совместной полимеризации этилена с акрилонитрилом в присутствии триизобутилбора. Показано, что акрилонитрил обладает большей относительной активностью, чем этилен в реакции сополимеризации. Получен плавкий сополимер, содержащий 44% этиленовых звеньев и 56 мол. % акрилонитильных звеньев.

2. При исследовании сополимеризации этилена с винилхлоридом в присутствии триизобутилбора получены сополимеры различного состава с широким диапазоном свойств. Показано, что этилен обладает большей относительной активностью, чем винилхлорид.

3. Исследована сополимеризация этилена со стиролом в присутствии триизобутилбора.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
4 III 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 242.
2. Г. С. Колесников, Н. В. Климентова, Т. И. Ермолаева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 727.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XIV. COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH UNSATURATED COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF ALKYL COMPOUNDS OF BORON

H. S. Kolesnikov, A. P. Suprun, T. A. Soboleva

S u m m a r y

In the paper are described the results of an investigation on the copolymerization of ethylene with acrylonitrile, vinyl chloride and styrene in the presence of triisobutylboron as catalyst. In the copolymerization of ethylene and acrylonitrile the effect of the reaction temperature, catalyst concentration, initial monomer ratio and solvent nature on the yield and properties of the copolymers has been studied. Conditions have been found for obtaining a fusible polymer, containing 44 mol. % ethylene units and 56 mol. % acrylonitrile. On copolymerization of ethylene and vinylchloride copolymers of varying composition and broad range of properties are obtained.

It has been shown that in the copolymerization with ethylene in the presence of triisobutylboron styrene and acrylnitrile possess a higher and vinylchloride a lower relative activity than ethylene.