

УДК 66.095.26+678 = 13+678.742+678.744

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛЕНКАРБОНАТОМ

*P. A. Тертерян, A. H. Зельдин, C. M. Самойлов,
M. X. Атаказова, B. H. Монастырский*

В настоящее время известно, что этилен сополимеризуется по радикальному механизму с большим числом мономеров различного типа. Сополимеризация с некоторыми из них, например, с винилацетатом, окисью углерода и винилхлоридом и свойства образующихся продуктов исследованы довольно подробно [1]. Природа второго компонента, в зависимости от его размера и полярности, по-разному влияет на структуру сополимера, что позволяет широко варьировать свойства полимера и получать продукты с заданным комплексом свойств. В данной работе в качестве второго компонента был выбран виниленкарбонат, который обладает, в отличие от всех известных мономеров, сополимеризующимися с этиленом, наиболее высокой полярностью [1].

Сополимеризация этилена с виниленкарбонатом (ВК) описана только в патенте [2]. Несколько патентов посвящено применению сополимеров при полимеризации стирола [3] и в качестве добавок к поливинилиденхлорфториду [4], поливинилформалю [5] и стирол-акрилонитрильным сополимерам [6] с целью улучшения их механических свойств. Возможность омыления сополимеров этилена — ВК [2] и получения сополимеров этилен — виниленгликоль или трехкомпонентных сополимеров этилен — ВК — виниленгликоль открывает широкие перспективы для применения этих продуктов.

В настоящей статье изложены результаты сополимеризации этилена с ВК при давлении 1000 кГ/см² и 70° в присутствии в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты и некоторые свойства полученных сополимеров.

Экспериментальная часть

Опыты по сополимеризации проводили на установке, представленной на рис. 1. Реактор представлял собой качающийся автоклав емкостью 80 мл, снабженный электрообогревом с автоматическим регулированием температуры. Для замера температуры реакции термопару помещали непосредственно в зону реакции. Смесь ВК и инициатора (в некоторых опытах для предотвращения кристаллизации ВК в трубках добавляли небольшое количество бензола) в токе этилена заливали в дозировочную емкость, из которой затем передавливали этиленом в предварительно освобожденный от кислорода и нагретый до заданной температуры автоклав и доводили давление до 1000 кГ/см². Опыты проводили при постоянном давлении, поддерживаемом периодической подпиткой этиленом.

Продукты сополимеризации освобождали от непрореагировавшего ВК и несколько раз пересаждали, используя различные (в зависимости от состава сополимера) растворители и осадители (например, ксиол, бензол, диметилформамид, петролейный эфир, ацетон) и сушили в вакууме при 50°.

Применили этилен нефтяного происхождения, содержащий, по данным хромато-

графического анализа *, 99,6—99,9 об. % этилена, до 0,01 % метана, 0,1 % этана, 0,0001 % ацетилена, 0,0003 % ацетона, 0,0005 % окиси углерода, 0,0004 % двуокиси углерода и 0,0008 % кислорода.

ВК **, полученный хлорированием этиленкарбоната и последующим дегидрохлорированиемmonoхлорэтиленкарбоната, перегоняли в вакууме 30 мм при 40° в атмосфере азота на адиабатической колонке. Получали ВК, содержащий, по данным хроматографического анализа, 99,7% основного продукта; n_D^{25} 1,419 (по литературным данным [7], n_D^{25} 1,419). Динитрил азоизомасляной кислоты трижды переосаждали из ацетона и сушили в вакууме при комнатной температуре.

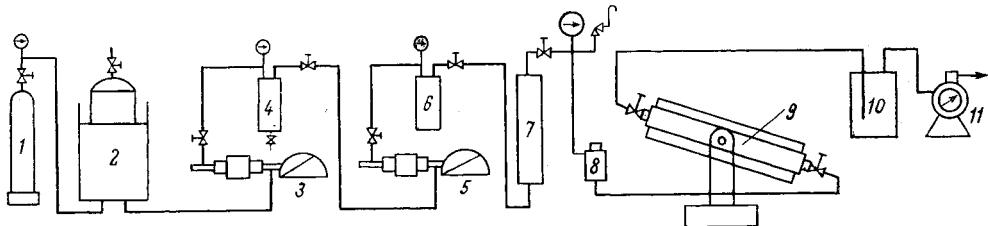


Рис. 1. Схема автоклавной установки высокого давления для сополимеризации этилена с ВК:

1 — баллон этиленовый, 2 — газгольдер, 3 — компрессор первого каскада, 4 — смазкоотделитель при 1000 кГ/см², 5 — компрессор второго каскада, 6 — смазкоотделитель при 1500 кГ/см², 7 — фильтр, 8 — дозировочная емкость, 9 — качающийся автоклав с электропечью, 10 — ловушка, 11 — газовые часы

Фракционирование сополимеров проводили на колонке в атмосфере азота при 130° по методу дробного растворения, используя для сополимеров с небольшим содержанием ВК систему кислов — этилцеллозол. Состав сополимеров определяли по данным элементарного анализа на углерод и водород; расчет вели по среднему содержанию углерода.

ИК-спектры сополимеров снимали на приборе ИКС-14 с призмой из NaCl. Скорость развертки спектра составляла 58 см⁻¹/мин. Для исследования готовили пленки (прессованием при 100—110°) толщиной 35 мк.

Методом дифференциальной термографии исследование сополимеров проводили в диапазоне 30—200°, при этом вторым веществом служило парфюмерное вазелиновое масло. Применили медные константные дифференциальные термопары с диаметром проволоки 0,1 мм и потенциометры со шкалой 0—0,25 мв. При повторном снятии кривых нагревания и охлаждения различия в температуре максимумов не превышали 0,5°, а в площади пиков — 5% от средней величины.

Исследование прозрачности пленок сополимеров толщиной 0,5 мм, полученных прессованием при 130—150°, проводили на интегральном фотометре ФМШ-56.

Результаты и их обсуждение

Прежде всего было доказано, что в процессе радикальной сополимеризации этилена с ВК образуются только сополимеры взятых мономеров, а не смесь гомополимеров или одного из гомополимеров с сополимером. Это подтверждается как данными о растворимости, так и результатами фракционирования. Продукты сополимеризации, близкие по составу к полиэтилену, не растворяются в таких характерных для поливинилиденкарбоната растворителях, как диметилформамид и ацетон; с другой стороны, продукты с высоким содержанием звеньев ВК не растворяются в кислове, в котором растворяется полиэтилен, что указывает на отсутствие этих гомополимеров в сополимерах. Как видно из табл. 1, в которой представлены результаты фракционирования одного из сополимеров, продукт не содержит гомополимеров и при этом разброс по составу составляет 3 мол. %. Следует отметить, что при прессовании сополимеров получались однородные прозрачные пленки, не содержащие заметных включений, что также свидетельствует об образовании истинных сополимеров.

Результаты опытов по сополимеризации этилена с ВК сведены в табл. 2. В таблице не приведено данных о соотношении мономеров в ре-

* Хроматографический анализ этилена и ВК проведен А. М. Поповым.

** ВК был синтезирован во ВНИИ по переработке нефти, в лаборатории С. З. Левина.

акционной смеси вследствие экспериментальных трудностей точного определения количества этилена, подаваемого в реактор при сополимеризации. Отсутствие этих данных не позволило рассчитать относительные активности данной пары мономеров, однако, основываясь на приблизительных соотношениях мономеров (исходя из объема автоклава и количества этилена, подаваемого при гомополимеризации последнего), можно

Таблица 1

Результаты фракционирования сополимера этилена с ВК

Продукт	Количество продукта		Среднее содержание углерода, %	Содержание виниленкарбоната в сополимере, мол. %
	г	%		
Исходный сополимер Получено при фракционировании:	0,500	100	76,60	7,9
I фракция	0,123	24,6	78,15	6,4
II фракция	0,237	49,4	76,85	7,7
III фракция	0,075	13,0	76,50	8,0
IV фракция	0,042	8,3	75,16	9,4
Потери	--	4,7	--	--

с достаточной точностью утверждать, что этилен в данном процессе оказывается более активным по сравнению с ВК, и относительные активности их, по-видимому, близки к значениям, рассчитанным по полуэмпирической схеме Алфрея — Прайса $Q = e$ в работе [1]. Отметим, что это один из немногих случаев, известных для радикальной сополимеризации этилена [1], когда последний компонент проявляет более высокую активность, чем второй.

Как видно из табл. 2, с увеличением концентрации ВК в реакционной смеси скорость сополимеризации понижается, что обусловлено более низкой активностью ВК.

В результате сополимеризации были получены сополимеры с содержанием звеньев ВК от 4 до 67 мол. %. Все продукты представляют собой твердые полимеры, образующие при прессовании прозрачные пленки, за исключением последнего (67 %), который, подобно поливиниленкарбонату, разлагается, прежде чем достигается температура плавления.

Для изучения молекулярной структуры и кристалличности продуктов сополимеризации снимали ИК-спектры сополимеров различного состава. На рис. 2 показаны два из них: с малым (4,5 %) и с большим (49 %) содержанием ВК. Как видно из рисунка, в спектрах присутствуют все характерные полосы полиэтилена ($1467, 1370, 1300, 730$ и 720 см^{-1}) и поливиниленкарбоната ($1805, 1670, 1540, 1467, 1370, 1157, 1040, 775$ и 700 см^{-1}) [8, 9]; при этом по мере увеличения содержания звеньев ВК полосы, характерные только для полиэтилена, ослабевают, и спектр изменяется в направлении спектра поливиниленкарбоната.

На основании ИК-спектров была рассчитана степень кристалличности сополимеров по поглощению CH_2 -групп при 730 см^{-1} по методу, описанному в работе [10]. Результаты расчетов приведены в табл. 2, из которой видно, что с увеличением содержания звеньев ВК уменьшается степень кристалличности сополимера. Помимо спектральных данных, понижение степени кристалличности подтверждается результатами дифференциал-нотермического анализа сополимеров, при котором, как видно из рис. 3, с возрастанием содержания ВК уменьшается площадь под пиками. Такая картина изменения кристалличности является обычной для большинства сополимеров этилена, полученных методом радикальной статистической сополимеризации [1].

Таблица 2

Результаты сополимеризации этилена с ВК

(Условия сополимеризации: давление 1000 кГ/см², температура 70°, концентрация динитрила азоизомасляной кислоты 0,019 моль/л (~ 0,1 мол. % от смеси мономеров))

Концентрация ВК в исходной смеси, моль/л	Время реак- ции, часы	Выход про- дукта, г	Скорость сопо- лимеризации, г/час	Элементарный анализ, %		Содержание звеньев ВК в сополимере, мол. %	Степень кри- сталличности сополимеров (методом ИК- спектроскопии), %	Дифференциальноп-терми- ческий анализ сополимеров		Прочность на разрыв, кГ/см ²	Относительное удлинение при разрыве, %
				H	C			температура пла- вления, °C	температура кри- сталлизации, °C		
0 *	1	10	10	14,37 14,43	85,61 85,57	0	55	122	103	140	200
1,0**	3	18	6	12,82 12,92	80,65 80,42	4,5	40	112	95	160	400
3,9	2	—	—	11,67 11,57	75,70 75,90	8,7	27	109	92	180	400
5,6	2	8	4	10,91 11,09	73,08 73,30	12	18	102	83	320	500
8,0**	2	—	—	7,87 7,96	61,20 61,50	29	—	—	—	200	10
11,0	3	6	2	6,54 6,66	53,18 53,10	49	3	Нет	Нет	—	—
13,5	2,5	4	1,6	4,50 4,59	48,04 47,02	67	—	—	—	—	—
***	5	4,2	0,9	2,50 2,58	41,48 41,44	100	0	—	—	—	—

* Концентрация этилена 17,6 моль/л. ** Для предотвращения кристаллизации ВК в трубках вводили 0,7 моль/л бензола. *** Гомополимеризация ВК. Проводили в ампуле при 70° и концентрации динитрила азоизомасляной кислоты 0,1 мол. %.

Температуры плавления и кристаллизации сополимеров, определенные методом дифференциальной термографии, понижаются с увеличением содержания звеньев ВК в пределах от 0 до 12% (табл. 2 и рис. 3). Для сополимеров с содержанием звеньев ВК 49 и 67, а также для поливиниленкарбоната, на дифференциальных термограммах как при нагревании, так и при охлаждении пики отсутствовали.

Как видно из табл. 2, с введением звеньев ВК резко возрастает разрывная прочность и относительное удлинение сополимеров, причем оптимальным сочетанием механических свойств обладает сополимер, содержащий ~12 мол. % звеньев ВК. Увеличение прочности сополимеров, по-видимому, объясняется высокой полярностью звеньев ВК, обусловли-

ваемых внутримолекулярное и межмолекулярное взаимодействие постоянных и индуцированных диполей. Повышение же относительного удлинения сополимеров с введением в них звеньев ВК объясняется нарушением кристаллической структуры полиэтилена, как это наблюдалось, например, в случае сополимеров этилена с винилацетатом [11]. Однако, в отличие от последних, сополимеры этилена с ВК обладают меньшей эластичностью, что также, по-видимому, связано с высокой полярностью звеньев ВК.

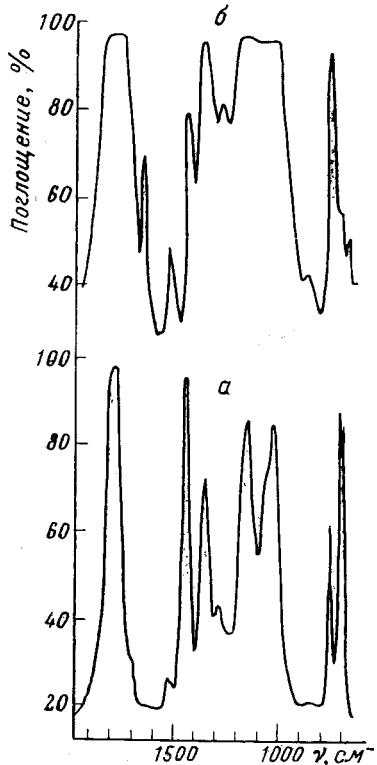


Рис. 2

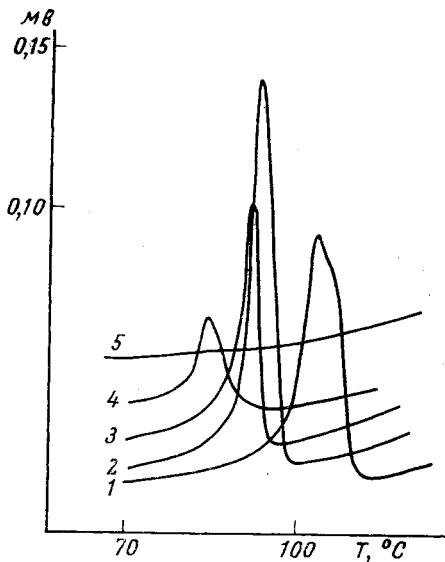


Рис. 3

Рис. 2. ИК-спектры сополимеров с содержанием ВК: а — 4,5; б — 49 моль.%

Рис. 3. Дифференциально-термографические кривые охлаждения полиэтилена (1) и сополимеров с содержанием ВК (мол. %): 4,5 (2), 8,7 (3), 12 (4) и 49 (5). Для большей наглядности кривые смещены друг относительно друга вдоль оси ординат

вающих внутримолекулярное и межмолекулярное взаимодействие постоянных и индуцированных диполей. Повышение же относительного удлинения сополимеров с введением в них звеньев ВК объясняется нарушением кристаллической структуры полиэтилена, как это наблюдалось, например, в случае сополимеров этилена с винилацетатом [11]. Однако, в отличие от последних, сополимеры этилена с ВК обладают меньшей эластичностью, что также, по-видимому, связано с высокой полярностью звеньев ВК.

С включением звеньев ВК в полиэтиленовую цепь резко повышается прозрачность пленок: уже при введении 4,5 мол. % ВК прозрачность сополимера увеличивается на 40—50% по сравнению с полиэтиленом. По мере дальнейшего возрастания содержания звеньев ВК существенного изменения прозрачности не наблюдается. По-видимому, для достижения высокой прозрачности нет необходимости в полной аморфизации полимера и достаточно небольшого нарушения кристаллической структуры полиэтилена.

Растворимость сополимеров меняется в следующем порядке. Сополимеры с содержанием звеньев ВК до 50—60 мол.% не растворяются при комнатной температуре в обычных органических растворителях; при нагревании до температуры кипения растворяются в ксилоле, но не растворяются в спирте, ацетоне, петролейном эфире, этилцеллозольве, хлороформе. С увеличением содержания звеньев ВК выше 50—60% сополимеры становятся растворимыми в диметилформамиде, но не растворяются во всех названных выше растворителях.

Выводы

1. Исследована радикальная сополимеризация этилена с виниленкарбонатом при давлении 1000 кГ/см² и 70° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Скорость сополимеризации понижается с увеличением концентрации виниленкарбоната, что обусловливается низкой активностью последнего.

2. Получены истинные сополимеры этилена с виниленкарбонатом различного состава и изучены их свойства. С включением звеньев виниленкарбоната в полиэтиленовую цепь возрастает прочность и относительное удлинение сополимеров, причем оптимальным сочетанием механических свойств обладают сополимеры, содержащие ~12 мол.% звеньев виниленкарбоната.

3. Методами ИК-спектрофотометрии и дифференциальной термографии показано понижение степени кристалличности и температуры плавления сополимеров с увеличением содержания звеньев виниленкарбоната в сополимере.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по переработке нефти

Поступила в редакцию
29 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Тертерян, Е. Е. Браудо, А. И. Динцес, Успехи химии, 34, 666, 1965.
2. E. W. Gluesenkamp, J. D. Calfee, пат. США 2847398, 1958; Chem. Abstrs., 52, 19258, 1958.
3. S. O. Salyer, J. D. Calfee, пат. США 2945836, 1960; Chem. Abstrs., 54, 26005, 1960.
4. J. O. Salyer, J. A. Herbig, пат. США 2934514, 1960; Chem. Abstrs., 54, 16927, 1960.
5. J. A. Herbig, J. O. Salyer, пат. США, 3114728, 1963; Chem. Abstrs., 60, 8206, 1964.
6. J. O. Salyer, J. A. Herbig, пат. США, 2957847, 1960; РЖХим, 11П157, 1962.
7. С. С. Скороходов, С. З. Левин, А. Л. Шапиро, Химич. волокна, 1963, № 4, 1.
8. H. C. Haas, N. W. Schuler, J. Polymer Sci., 31, 237, 1958.
9. N. D. Field, J. R. Schaeffgen, J. Polymer Sci., 58, 533, 1962.
10. M. C. Tobin, M. J. Cattaneo, J. Polymer Sci., 24, 23, 1957.
11. В. А. Каргин, М. Б. Константинопольская, Р. А. Тертерян, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 164, 112, 1965.

COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH VINYLENECARBONATE

R. A. Terteryan, A. N. Zeldin, S. M. Samoilov, M. H. Atakazova,
V. N. Monastyrskii

Summary

It has been studied radical copolymerization of ethylene with vinylenecarbonate at pressure 1000 atm. and 70° C in presence of azoisobutyrylnitrile. At the experimental conditions true copolymers are formed not containing homopolymers. The copolymerization rate is decreased with increasing vinylenecarbonate concentration that is attributed to the lower activity of the latter. According to the data of IR-spectroscopy and differential thermography degree of crystallinity and melting points of the copolymers are lowered with higher content of vinylenecarbonate units the complete amorphization being achieved at approximately equimolar composition. It have been studied solubility and transparency of the copolymers.