

УДК 66.095.26:678.(742+744)-13

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ (ПОД ДАВЛЕНИЕМ)
В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

*C. M. Самойлов, M. B. Константинопольская,
A. P. Голосов, З. Я. Берестнева, B. A. Каргин,
B. H. Монастырский*

В последние годы была установлена способность альдегидов и в первую очередь ацетальдегида (АА) специфически регулировать радикальную полимеризацию некоторых мономеров, что приводит к образованию стереорегулярных высококристаллических полимеров [1—4]. Однако специфичность действия альдегидов в процессах сополимеризации до сих пор не исследовалась.

Представляет интерес выяснить влияние АА на кинетику радикальной сополимеризации этилена (Э) с винилацетатом (ВА), а также на структуру и свойства сополимера.

Использовали нефтяной Э (концентрация 99,7%, содержание O_2 , C_2H_2 , CO_2 и CO соответственно 7, 1, 4 и 5 частей на миллион), ВА (т. кип. 72°, содержание уксусной кислоты 0,012%, гидрохинон отсутствовал) и АА (концентрация 99,9%, содержание кротонового альдегида 0,044%, уксусной кислоты 0,03%, ацетилен отсутствовал).

Сополимеризацию проводили на ранее описанных лабораторных установках [5, 6]. Инициатором служила химически чистая перекись третичного бутила, которую подавали в виде раствора в ВА. Дополнительные растворители не применяли. Реакционную смесь анализировали на содержание АА несколькими способами: качественно — реагентом Шиффа или хроматографически (дидейцилфталат и далее диоктилсебацинат на $NaCl$, 25°, газ носитель — H_2 , 30 cm^3/min , пламенноионизационный детектор) и количественно, начиная с 0,065 мол.% гидроксиламинным методом [7].

Было установлено, что при радикальной сополимеризации Э с ВА под высоким давлением в зоне реакции образуется АА. Так, смесь Э с ВА после «холостого» опыта в автоклаве при комнатной температуре и давлении 1400 atm и без инициатора совершенно не окрашивала реагент Шиффа. Однако, если со смесью такого же состава проводили сополимеризацию, то реагент Шиффа окрашивался от пропускания через него в 50 раз меньшего объема продуктов реакции по сравнению с холостым опытом (табл. 1).

АА образуется, по-видимому, в результате химического превращения ВА в процессе сополимеризации, так как образование небольших количеств АА наблюдалось также при радикальной гомополимеризации ВА при 120° и небольшом давлении [8].

Однако скорость образования АА очень незначительна, и поэтому в промышленных опытах без рециркуляции газа АА в продуктах реакции не обнаруживался. В опытах с рециркуляцией непрореагировавших продуктов АА постепенно накапливается и хорошо обнаруживается хроматографически через несколько часов после начала опыта (рис. 1).

Чтобы выяснить, как небольшие количества АА, которые образуются в процессе сополимеризации Э с ВА, влияют на этот процесс, была проведена серия опытов (проточных без рециркуляции) с введением АА в исходную смесь, состав которой задавался с большой точностью. Результаты приведены в табл. 2, причем для каждого опыта дано несколько анализов через интервалы 1—2 часа.

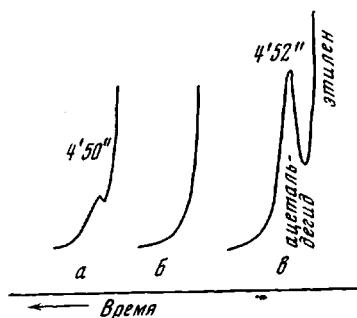


Рис. 1. Часть хроматограммы продуктов реакции при сополимеризации Э с ВА (в проточной установке при 220°, 1400 атм):

а — с рециркуляцией газа (содержание ацетальдегида 0,1 мол.-% винил-ацетата 2,8 мол.-%), б — прямоточный опыт 1, в — прямоточный опыт 4 с добавлением 0,4 мол.-% ацетальдегида

ния. Действительно, содержание ВА* в сополимере и в непрореагировавших продуктах реакции во всех опытах было приблизительно одинаковым.

Для изучения влияния больших концентраций АА на сополимеризацию Э с ВА опыты проводили в автоклавах (табл. 1) при концентрации АА

Таблица 1
Сополимеризация Э с ВА в автоклаве в присутствии больших концентраций регулятора
(140 атм, 140°, 2 часа, начальная концентрация ВА 5 мол.-%, перекись третичного бутила 0,01 мол.-%)

Регулятор	Начальная концентрация регулятора, мол.-%	Продукт									
		количество, г	C, %	H, %	Cl, %	содержание ВА, мол.-%	содержание регулятора, мол.-%	относительная вязкость*	T _{пл} , °C	T _{кр} , °C	плотность пика кристаллизации, г
Нет	—	19,5	83,53	14,04	—	2,6	—	1,292	105	90	0,0115
Ацетальдегид	1,5	2,3	82,46	13,94	—	—	—	1,064	108	98	0,0106
То же	5,0	1,6	79,16	13,23	—	—	—	1,043	—	—	—
» »	7,5	1,4	80,42	13,35	—	—	—	1,013	103	92	0,0084
Хлороформ	0,4	14,9	82,52	13,98	0,60	3,0	0,2	1,082	107	95	0,0103
То же	5,0	7,9	80,00	13,35	5,27	1,6	1,5	1,066	—	—	—
» »	7,5	6,7	75,15	12,65	6,80	6,1	2,0	1,020	101	94	0,0077

* 0,035 г/25 мл декалина при 100°.

1,5—7,5 мол.-% АА добавляли в исходный ВА, количество которого, так же как и остальные условия опытов, было строго одинаковым. Отметим, что в этих опытах содержание ВА и АА дано для начального момента реакции. В процессе реакции компоненты разбавлялись чистым Э, который добавляли для поддержания давления. Поэтому среднее содержание ВА и АА в непрореагировавшей смеси было меньше.

* Содержание ВА в сополимере определено по содержанию углерода; в смеси газов — методом, описанным в [7].

Табл. 1 показывает, что АА в большой концентрации заметно понижает как M , так и степень превращения исходных веществ в полимеры. Это видно по уменьшению относительной вязкости растворов сополимеров в декалине и по уменьшению выхода продукта.

Данные, приведенные в таблицах, показывают, что с увеличением концентрации АА в реакционной смеси (до 1,5 мол. %), температуры плавления ($T_{пл}$) и кристаллизации ($T_{кр}$) сополимеров, соответствующие максимумам пиков на дифференциальном термографических кривых, последовательно возрастают (образец сравнения — вазелиновое масло, медь-константановые термопары диаметром 0,1 мм, погруженные непосредственно в образец, нагревание и охлаждение со скоростью 2 град/мин, запись кривых в диапазоне 0—200° с точностью до 0,5—1,0° [9], воспроизведимость результатов тщательно проверена).

Из табл. 2 видно, что при небольших концентрациях АА наряду с $T_{пл}$ возрастает также и плотность сополимеров (определяли пикнометрически). Оба эти эффекта указывают на повышение упорядоченности кристаллических структур. Увеличение кристалличности видно и непосредственно по возрастанию площади пика кристаллизации на кривых ДТА в опытах с небольшими добавками АА.

Для выяснения механизма действия АА сополимеры 1—4 были исследованы более детально. На рис. 2 показаны результаты фракционирования сополимеров (1 и 3) методом дробного вымывания. Едино, что в процессе сополимеризации АА обрывает в основном цепи, которые уже достигли определенной длины. При этом уменьшается содержание высокомолекулярной части и соответственно возрастает доля молекул со средним M . Содержание низкомолекулярной части в сополимере практически не меняется. Для обоих сополимеров состав всех фракций (по элементарному анализу) был близок к среднему составу сополимера, хотя с ростом M наблюдалось некоторое уменьшение содержания ВА.

ИК-спектры пленок подтвердили увеличение кристалличности сополимеров, полученных в присутствии АА. Так, отношение кристалличности (по полосе 730 см⁻¹ [10]) сополимеров 4 и 1 составило 1,18, что хорошо совпадает с отношением площади пиков ДТА этих сополимеров, равным 1,16. В остальном по количеству и интенсивности полос спектры сополимеров 1—4 и всех фракций были одинаковыми и никаких различий в структуре молекул не было обнаружено. Не были обнаружены различия в структуре сополимеров 1 и 3 и с помощью спектров ЯМР низкого разрешения в диапазоне —78—+20°.

Из всего этого следует, что небольшие концентрации АА не влияют на относительные активности Э и ВА при радикальной сополимеризации под давлением. Повышение кристалличности, плотности, $T_{пл}$ и $T_{кр}$ сополимеров под действием АА обусловлено уменьшением в результате обрыва цепей содержания молекул с большим коэффициентом полимеризации. Ранее нами было установлено, что низкомолекулярные фракции ПЭ (малой плотности) кристаллизуются в виде более совершенных надмолекулярных структур (пластиначатых кристаллов) по сравнению с высокомолекулярными (сферолиты). В результате, с увеличением M фракций ПЭ их кристалличность, $T_{пл}$, $T_{кр}$ и плотность понижаются. Для сополимеров Э с ВА имели место такие же закономерности [11].

Электронно-микроскопическое исследование показало, что хотя оба со-

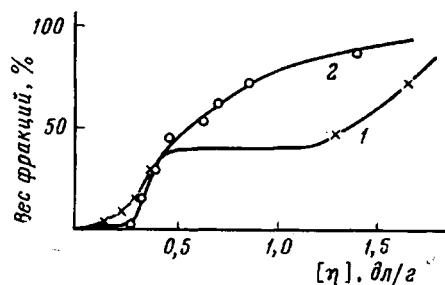


Рис. 2. Фракционный состав сополимеров Э с ВА:

1 — опыт 1 (без ацетальдегида), 2 — опыт 3 (с добавлением 0,27 мол.% АА в реакционную смесь)

Таблица 2

Влияние небольших концентраций АА на сополимеризацию Э с ВА в проточной установке без рециркуляции газов
 (1400 атм, 220°, время пребывания в зоне реакции ~30 сек., концентрация
 в исходной смеси ВА 2,8 мол. % перекиси третичного бутила 0,0002 мол. %)

Опыт, №	Интервал времени, часы	ВА в смеси после реак- тора, мол. %	АА в смеси, мол. %		Продукт												
			до реак- тора	после реак- тора	количество, г/час	C, %	H, %	содержа- ние ВА, мол. %	[η] в де- калине при 100°, дл/г	плотность, г/см³	T _{пл.} , °C	T _{кр.} , °C	площадь пика кри- сталлизации, г *	предел теку- чести, нГ/см²	разрыв- ное усилие, нГ/см²	относи- тельное удлинение, %	индекс расплыва, г/10 мин
1	20—21	2,7	0	0	240	83,18	13,82	2,9	1,34	0,927	100	82	0,0200	72,6	96,3	560	1,5
	21—22	2,5	0	0	210	83,31	14,04	2,8		0,923	100	83		72,0	96,5	550	0,8
	22—23	--	0	0	200	83,60	13,76	2,4		0,919	99	83		69,9	99,4	630	1,4
2	19—20	2,7	0,084	0,096	270	83,06	13,81	3,1	1,16	0,934	100	86	0,0216	70,1	81,0	510	10,2
	20—21	3,3	0,084	0,084	260	82,90	13,84	3,3		0,938				69,2	79,4	530	15,3
	21—22	--	0,084		310	83,62	13,95	2,4		0,931				67,5	70,6	450	7,9
3	18—19	2,7	0,27	0,31	240	83,54	13,66	2,5	0,77	0,929	103	87	0,0225	75,4	62,6	160	75
	20—21	3,2	0,27	0,24	260	83,34	13,97	2,7		0,938				70,9	60,6	220	89
	21—22	3,0	0,27		260	83,20	13,72	2,9		0,935				78,8	66,1	190	91
4	15—16	2,9	0,51	0,41	265	83,50	13,95	2,5	0,37	0,935	103	88	0,0232	77,7	66,9	110	430
	17—18	2,8	0,51	0,41	160	83,85	13,75	2,0		0,935				77,1	70,0	90	438
	18—19	2,3	0,51	0,63	470	83,70	13,94	2,3		0,935				91,1	82,4	120	446

* Всё соответствующего участка диаграммы.

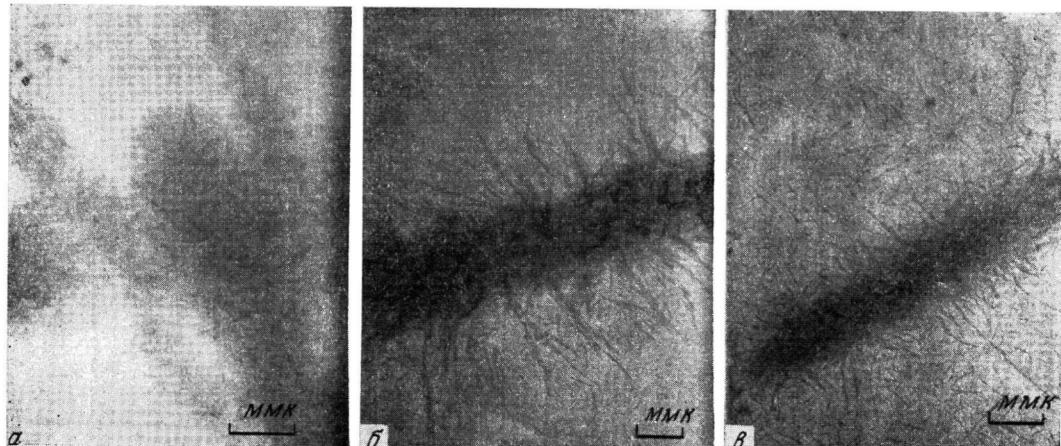


Рис. 3. Надмолекулярная структура сополимеров Э с 2,7 мол. % ВА:
а — высокомолекулярный ($[\eta] = 1,34$), полученный в отсутствие ацетальдегида (опыт 1); б — низкомолекулярный ($[\eta] = 0,37$), полученный в присутствии ацетальдегида (опыт 4); в — низкомолекулярный ($[\eta] = 0,39$), полученный в отсутствие ацетальдегида

полимера имеют фибрillярную структуру, характер и размеры фибрill заметно различаются. В сополимере 4, который был получен в присутствии АА (рис. 3, б), фибрillы в большинстве значительно более крупные и менее четко выраженные, чем в сополимерах, полученных в отсутствие АА. Эта картина сохранялась как в высокомолекулярном сополимере 1 (рис. 3, а), так и в низкомолекулярном сополимере Э — ВА, полученном без АА в сходных с сополимерами 1—4 условиях (рис. 3, в).

Таким образом, присутствие АА при проведении реакции сополимеризации, в первую очередь, приводит к снижению содержания высокомолекулярных фракций. Кроме того, у сополимеров Э — ВА, полученных в присутствии АА, по-видимому, имеет место большая подвижность элементарных структурных элементов — фибрill по сравнению с сополимерами, полученными без АА. Это приводит к увеличению размера надмолекулярной структуры сополимера, хотя общий характер последней не меняется. Увеличение размера структур сополимера неизбежно сказывается на его термомеханических показателях. Из табл. 2 видно, что под действием АА уменьшаются разрывное усилие и относительное удлинение, но вырастает предел текучести, т. е. с увеличением размера фибрill сополимеры становятся более жесткими и хрупкими. В то же время низкомолекулярные сополимеры Э — ВА, полученные в отсутствие АА, в которых нет такого большого увеличения размера фибрill, не имеют повышенного предела текучести и сохраняют способность к заметному растяжению.

По-видимому, описанные выше изменения структуры сополимера должны наблюдаться не только в случае добавления в реакционную смесь АА, но и для других передатчиков цепей, понижающих M . Действительно, опыты, проведенные в автоклаве в присутствии хлороформа (ХФ), показали (табл. 1), что вместе с понижением M под действием ХФ возрастают $T_{пл}$ и $T_{кр}$ сополимеров.

При очень большом увеличении концентрации регулятора в исходной смеси $T_{пл}$ и $T_{кр}$ сополимера проходят через максимум. Так, понижение $T_{пл}$ и $T_{кр}$ происходило при содержании АА или ХФ в 1,5 раза большем, чем содержание ВА.

Однако здесь следует учесть, что при таких больших концентрациях регулятор входит в состав сополимера уже в заметных количествах. Действительно, если рассчитать состав такого сополимера (по элементарному составу такой расчет можно сделать только для сополимеров, в состав которых входит ХФ), то оказывается, что содержание в нем ХФ сравнимо с содержанием ВА. Очевидно, что такой же сложный состав сополимера имел место и при использовании АА в больших концентрациях. В результате при очень больших концентрациях регулятора настолько изменяется химический состав сополимеров, что непосредственно сопоставлять их свойства с полимерами, получаемыми при малых концентрациях регулятора, нельзя. Кроме того, при очень больших концентрациях регулятора образуются уже не полимеры, а олигомеры.

Надо отметить, что в работах [3, 4] полимеры винилхлорида, по всей вероятности, содержали заметные количества альдегидов, так как специфическое действие наблюдалось только при эквимолярном соотношении или избытке альдегидов в смеси. В то же время в этих работах влияние альдегидных звеньев на свойства поливинилхлорида совершенно не учтывалось.

Таким образом, АА является типичным передатчиком цепи. Его присутствие при проведении сополимеризации приводит к уменьшению M получающегося продукта. Это, в свою очередь, определяет повышение кристалличности, плотности, $T_{пл}$ и $T_{кр}$ сополимеров Э с ВА. Кроме того, как показывает сравнение электронно-микроскопических снимков, сополимеры одного и того же M , полученные в присутствии АА и без последнего, имеют некоторые структурные отличия. Сополимеры Э с ВА, полученные в присутствии АА, обладают более крупными фибрillярными структурами,

имеющими, по-видимому, более плотную упаковку, что и приводит к изменению свойств, а именно понижается разрывное усилие и относительное удлинение, а предел текучести при этом возрастает. Таким образом, сополимеры Э с ВА, полученные в присутствии АА, обладают ухудшенными механическими показателями.

Выводы

1. Незначительные количества ацетальдегида (АА) образуются в процессе радикальной сополимеризации этилена (Э) с винилацетатом (ВА) под давлением. При концентрации АА до 0,5 мол. % выход сополимера не меняется, а при более высоких концентрациях — уменьшается.

2. Понижение молекулярного веса (M) сополимера при введении в реакционную смесь АА в количествах $> 0,08$ мол. % свидетельствует о том, что АА является типичным передатчиком цепи. Вследствие уменьшения M сополимера возрастает его плотность, кристалличность, $T_{пл}$ и $T_{кр}$.

3. Сополимеры одного и того же M , полученные в присутствии АА и в его отсутствие, имея одинаковый морфологический тип структуры, различаются по размерам фибриллярных структур и, по-видимому, по плотности упаковки. Это приводит к ухудшению механических показателей сополимеров, полученных в присутствии АА.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
22 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Burleigh, J. Amer. Chem. Soc., 82, 749, 1960.
2. J. Rosen, P. H. Burleigh, J. F. Gillespie, J. Polymer Sci., 54, 31, 1961.
3. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Ю. А. Сангалов, Д. Н. Борт, Докл. АН СССР, 143, 1116, 1962.
4. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Ю. А. Сангалов, Высокомолек. соед., 5, 1615, 1963.
5. С. М. Самойлов, А. П. Голосов, А. Н. Зельдин, В. Н. Монастырский, Пласт. массы, 1966, № 5, 3.
6. Р. А. Тертерян, А. Н. Зельдин, С. М. Самойлов, М. Х. Атаказова, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., 8, 1721, 1966.
7. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Л. Н. Юдкина, Пласт. массы, 1966, № 41, 62.
8. Н. Когбанска, Chem. Techn., 9, 67, 1957.
9. Е. А. Френкель, С. М. Самойлов, Л. Е. Калмыков, Нефтезаводское и нефтехимическое оборудование, 1967, № 3, 1.
10. M. C. Tobin, M. Caggiano, J. Polymer Sci., 24, 93, 1957.
11. С. М. Самойлов, М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., A9, 1316, 1967.

SOME FEATURES OF RADICAL COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH VINYLACETATE (UNDER PRESSURE) IN PRESENCE OF ACETALDEHYDE

S. M. Samoilov, M. B. Konstantinopolskaya, A. P. Golosov,
Z. Ya. Berestneva, V. A. Kargin, V. N. Monastyrskii

Summary

Minor amounts of acetaldehyde formed in course of radical copolymerization of ethylene with vinylacetate under pressure act as chain transfer agents. They cause ordering of crystalline and supermolecular structure bringing about increase of melting temperature and density of copolymers.