

УДК 66.095.26:678(742+86)-13

**РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА
С ДИАЛЛИЛОВЫМ ЭФИРОМ МЕТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ
ПОД ДАВЛЕНИЕМ ***

P. A. Тертерян

Нами уже сообщалось [1] о результатах блочной сополимеризации этилена с диаллиловым эфиром метилфосфиновой кислоты (ДАМФ), в процессе которой образуются сополимеры, содержащие в цепи звенья ДАМФ с остаточной двойной связью. Такие продукты представляют значительный практический интерес, поскольку при введении в полиэтиленовую цепь звеньев ДАМФ, помимо известных изменений свойств, связанных с нарушением кристаллической структуры полиэтилена [2], последний приобретает способность к дальнейшим превращениям, благодаря присутствию нераскрывшейся двойной связи — структурированию и вулканизации, а также приобретает негорючесть и другие специфические свойства, характерные для фосфорорганических полимеров.

В настоящей работе изложены результаты исследования некоторых закономерностей процесса сополимеризации этилена с ДАМФ в растворе в бензоле в интервале давлений от 400 до 1500 кГ/см², а также свойств сополимеров в зависимости от их состава и молекулярного веса.

Осуществление сополимеризации в среде значительного количества бензола, в котором хорошо растворяются как этилен, так и ДАМФ, позволило считать, что сополимеризация этих мономеров в изученных условиях протекает в гомогенной среде, так как установлено [3], что система этилен — бензол при давлении выше 100 кГ/см² образует гомогенную смесь, независимо от соотношения компонентов. Поскольку применяемые нами давления намного превышают это критическое значение, а используемые концентрации ДАМФ относительно невелики, можно с достаточной точностью полагать, что введение ДАМФ не меняет гомогенности системы этилен — бензол. Как будет показано ниже, это подтверждается данными о зависимости состава сополимера от исходного соотношения мономеров в растворе в бензоле, которые отличаются от аналогичных данных, полученных при блочной сополимеризации [1].

Опыты по сополимеризации проводили на установке, принципиальная схема которой приведена в работе [4]. В качестве реакторов использовали два качающихся автоклава емкостью 200 и 625 мл, оборудованных терmostатирующими рубашками и предназначенных для работы над давлением до 500 и 1500 кГ/см². Методика проведения экспериментов, методы исследования полимеров в общих чертах аналогичны изложенным ранее в работах [1, 4, 5].

Продукты сополимеризации в зависимости от их состава и молекулярного веса выделяли либо путем растворения в бензоле с последующим осаждением ацетоном или петролейным эфиром, либо (в случае высокомолекулярных сополимеров, не растворяющихся в бензоле без значительного нагревания) путем многократного экстрагирования ацетоном; очищенные таким образом от непреагировавших инициатора и мономера, сополимеры сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

* В работе принимали участие Н. В. Фомичева, Л. Н. Шапкина.

Таблица 1

Сополимеризация этилена с ДАМФ при давлении 400 кГ/см²
 (Автоклав емкостью 200 мл, 80°, [бензол] = 5,0 моль/л, [ДАК] = 0,02 моль/л, продолжительность опыта 3 часа)

Исходная концентрация мономеров, моль/л			Содержание ДАМФ в исходной мономерной смеси, мол. %	Конверсия, %	Элементарный состав сополимера, %				Содержание ДАМФ в сополимере		Характеристика сополимера	Состав макромолекул сополимера (по среднему содержанию С)			Т. пл., °C
ДАМФ	этилен	суммарная			C	H	P	N	вес. %	мол. %		звеньев ДАМФ	звеньев этилена	звеньев (CH ₂) ₂ —C≡CN	
0,000	8,56	8,56	0,	17,8	85,20	14,22	0,00	0,58	0	0	Твердый хрупкий	0	138,8	1,7	114 — 117
0,080	8,20	8,28	0,96	15,4	80,86	13,48	2,26	0,50	11,6	2,0	То же	1,8	85,3	0,9	102 — 109
0,142	8,03	8,17	1,74	13,0	77,08	12,87	3,31	0,50	21,7	4,2	Твердый эластичный	2,9	65,1	0,9	93 — 96
0,213	7,67	7,88	2,7	9,1	74,70	12,07	4,40	0,57	28,0	5,8	Воскообразный	3,0	47,0	0,8	85 — 87
0,281	7,50	7,78	3,6	6,9	72,15	11,98	5,33	0,53	34,8	7,8	То же	3,8	42,5	0,7	82 — 84
0,426	6,96	7,39	5,75	8,9	67,68	11,16	6,39	0,59	46,7	12,2	» »	4,0	27,0	0,6	76 — 79
0,568	6,96	7,53	7,55	9,1	61,91	10,00	8,66	0,58	62,1	20,6	Прозрачный смолообразный	3,2	11,3	0,4	—
0,852	5,90	6,75	12,6	16,1	57,67	9,57	10,19	0,70	73,4	30,5	Маслообразный	2,6	5,1	0,3	—
1,163	5,00	6,16	18,9	17,8	54,28	9,32	11,72	0,65	82,5	42,7	То же	2,5	2,7	0,2	—
1,540	4,28	5,82	26,5	26,4	—	—	—	—	—	—	Жидкий	—	—	—	—

Таблица 2

Сополимеризация этилена с ДАМФ при давлении 1000 кГ/см² (Автоклав емкостью 625 мл, 80°, [ДАК] 0,5 · 10⁻² моль/л, [бензол] = 1,8 моль/л)

Исходная концентрация мономеров, моль/л			Содержание ДАМФ в исходной мономерной смеси, мол. %	Продолжительность реакции, часы	Конверсия, %	Элементарный состав сополимера, %			Содержание ДАМФ в сополимере				Прочность при растяжении, кГ/см ²	Относительное удлинение при разрыве, %	Т. пл., °C						
в расчете на среднее содержание С		в расчете на среднее содержание Р				в расчете на среднее содержание С		в расчете на среднее содержание Р													
ДАМФ	этилен	суммарная				C	H	P	вес. %	мол. %	вес. %	мол. %									
0	14,5	14,5	0	0,5	8,7	85,60	14,30	—	0	0	0	0	180	300	—						
0,024	14,4	14,4	0,17	0,25	2,1	84,90	14,35	0,54	2,1	0,3	3,1	0,5	130	150	—						
0,046	14,3	14,3	0,32	0,25	1,6	84,13	14,30	0,75	4,1	0,7	4,3	0,7	110	100	—						
0,068	14,2	14,3	0,47	0,5	2,3	84,03	14,05	1,00	4,4	0,7	5,7	0,9	135	70	—						
0,086	14,1	14,2	0,61	1,0	3,9	82,37	13,99	1,43	8,8	1,5	8,1	1,4	—	—	110 — 116						
0,136	14,0	14,1	0,96	3,0	8,4	81,45	13,69	2,17	11,2	2,0	12,3	2,2	150	150	95 — 105						
0,136	14,0	14,1	0,96	2,0	5,5	80,60	13,60	2,22	13,4	2,4	12,6	2,2	130	100	100 — 104						
0,203	13,8	14,0	1,45	2,0	3,0	78,60	13,41	3,15	18,7	3,5	17,9	3,3	78	150	84 — 90						
0,275	13,6	13,9	1,98	3,0	1,6	76,92	13,00	3,60	23,1	4,6	20,5	3,9	55	130	85 — 90						
0,410	13,1	13,5	3,02	3,0	1,2	73,28	12,32	5,10	32,7	7,2	29,0	6,1	35	40	72 — 80						

Проведены три серии опытов по сополимеризации этилена с ДАМФ в растворе в бензоле при 80° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при давлении 400, 1000 и 1500 кГ/см^2 . Условия и результаты опытов представлены в табл. 1—3.

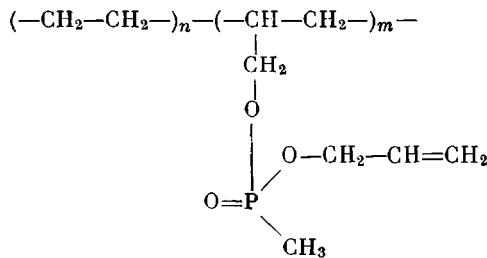
Состав сополимеров вычисляли по результатам элементарного анализа на углерод, приведенный в таблицах. Для некоторых опытов (табл. 1, 2) определяли также содержание фосфора в сополимере; состав сополимера, вычисленный по значениям

Таблица 3

Сополимеризация этилена с ДАМФ при давлении 1500 кГ/см^2
 (Автоклав ёмкостью 325 мл, 80° [ДАК] = 0,01 моль/л, [бензол]
 $3,5 \text{ моль/л}$, продолжительность реакции 1 час)

Исходная концентрация мономеров, моль/л			Содержание ДАМФ в исходной мономерной смеси, мол. %	Конверсия, %	Элементарный состав сополимера, %		Содержание звеньев ДАМФ в сополимере (в расчете на среднее содержание С)		Прочность при растяжении, кГ/см^2	Относительное удлинение при разрыве, %
ДАМФ	этилен	суммарная			C	H	вес. %	мол. %		
0,175	16,5	16,7	1,05	6,5	78,63	12,97	18,6	3,5	110	80
0,35	15,9	16,3	2,15	1,8	74,25	12,40	30,1	6,4	52	50
0,525	15,4	15,9	3,5	0,5	70,13	11,53	41,0	9,9	0	0
0,70	14,8	15,5	4,5	0,7	66,25	10,69	51,2	14,2	0	0

последнего, как видно из табл. 2, хорошо совпадает с результатами расчета по среднему содержанию углерода. На основании этих данных можно полагать, что в процессе сополимеризации молекулы ДАМФ, входящие в полимерную цепь, существенных изменений не претерпевают, и, таким образом, полученные сополимеры можно изобразить общей формулой:



Соотношение мономеров наиболее широко варьировалось при проведении опытов при давлении 400 кГ/см^2 (табл. 1) в пределах содержания ДАМФ в исходной смеси от 0 до 26 мол. %.

Как видно из табл. 1, при всех соотношениях исходных мономеров образуются сополимеры, значительно обогащенные звеньями ДАМФ по сравнению с содержанием последнего в исходной реакционной смеси. Такая же картина наблюдается при проведении сополимеризации при давлении 1000 и 1500 кГ/см^2 . Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси показана на рис. 1. Как видно из этого рисунка, содержание звеньев ДАМФ в сополимерах примерно в два раза превосходит содержание ДАМФ в исходной мономерной смеси; иными словами, этиловый радикал примерно в два раза быстрее реагирует с «чужим» мономером, чем со «своим». Увеличение давления от 400 до 1500 кГ/см^2 приводит к некоторому изменению зависимости состава сополимера от исходного соотношения мономеров: при повышенном давлении образуются сополимеры с большим содержанием звеньев ДАМФ в макромолекуле. Очевидно, увеличение давления в большей степени ускоряет элементарную реакцию этиленового радикала с молекулой ДАМФ, нежели реакцию этого радикала с молекулой этилена.

Как видно из табл. 1—3, подавляющее большинство опытов проведено при концентрации ДАМФ в исходной смеси мономеров в пределах от 3 до 10 вес. %. Поэтому для расчета относительных активностей использовали

дифференциальное уравнение состава; расчет вели по методу Файнемана и Росса [6]. Ввиду того, что опыты по сополимеризации проводили в области малых концентраций ДАМФ (M_2), с достаточной степенью точности может быть определена только константа r_1 . Установлены следующие значения этой константы: при давлении 400 кГ/см^2 $r_1 = 0,49 \pm 0,04$; при 1000 кГ/см^2 $r_1 = 0,44 \pm 0,04$ и при 1500 кГ/см^2 $r_1 = 0,29 \pm 0,02$. Относительно r_2 можно лишь утверждать, что значение ее находится в пределах от 0 до 8. Если учесть, что $r_1 \cdot r_2$ не может превышать единицы (это обстоятельно доказывается в работе [7], опровергающей противоположные утверждения Брауна и Гама [8]), то можно полагать, что r_2 находится в пределах от 0 до 2.

На рис. 2 представлена зависимость скорости сополимеризации и молекулярного веса образующихся сополимеров от исходного соотношения мономеров в реакционной смеси. До содержания ДАМФ, равного 5 мол. %, наблюдается понижение общей скорости сополимеризации. По мере дальнейшего увеличения концентра-

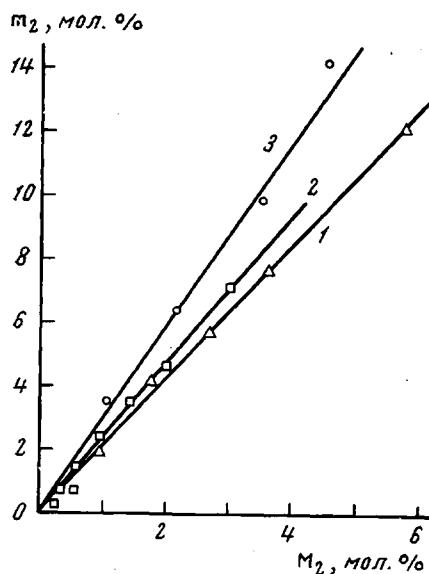


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров этилена с ДАМФ от исходного соотношения мономеров

Давление при сополимеризации (kГ/см^2):
1 — 400, 2 — 1000, 3 — 1500; M_2 — содержание ДАМФ в исходной смеси; m_2 — содержание ДАМФ в сополимере

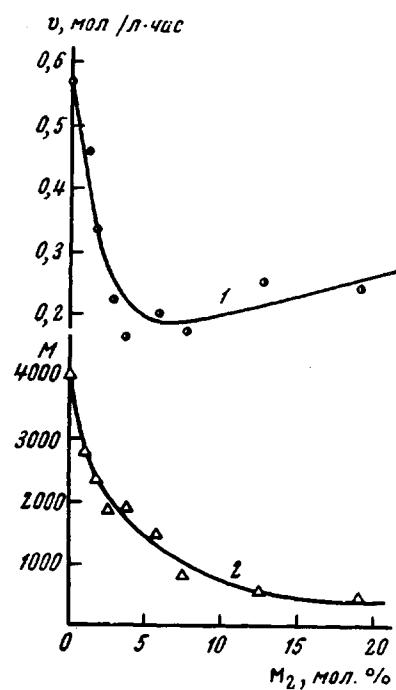


Рис. 2. Влияние содержания ДАМФ в исходной мономерной смеси (M_2) на скорость сополимеризации (v) при 400 кГ/см^2 и молекулярный вес (M) образующегося сополимера:
1 — скорость сополимеризации; 2 — молекулярный вес сополимера

ции ДАМФ происходит возрастание скорости, однако при этом образуются сополимеры с низким молекулярным весом — от 500 до 2000. Как видно из рис. 1, молекулярный вес сополимеров, синтезированных при 400 кГ/см^2 , монотонно понижается с увеличением содержания ДАМФ, что, по-видимому, объясняется склонностью последнего к реакциям передачи цепи.

Понижение скорости сополимеризации в некоторой степени обусловливается изменением суммарной мольной концентрации, которая, как видно из табл. 1, уменьшается от 8,5 до 5,8 моль/л.

Необходимо заметить, что ДАМФ, так же как и другие фосфороганические мономеры, относится к соединениям, трудно полимеризующимся по радикальному механизму. Гомополимеризация его, как установлено нами, в условиях проведения сополимеризации (80° , концентрация ДАК 0,25—

0,35 мол. %) не протекает даже при нагревании в течение 20 час. Лишь при концентрации инициатора, равной 4,5 мол. %, удалось заполимеризовать ДАМФ примерно на 40%. При этом образуется структурированный продукт, нерастворяющийся в бензоле, ацетоне, спирте, четыреххлористом углероде и других органических растворителях.

Показанная на рис. 3 зависимость скорости сополимеризации, осуществляемой при 1000 и 1500 $\text{kG}/\text{см}^2$, от исходного соотношения мономеров, подтверждает аналогичную зависимость в указанных пределах концентраций ДАМФ, установленную для процесса при 400 $\text{kG}/\text{см}^2$. Можно заметить, что снижение скорости при повышенных давлениях происходит в боль-

шей степени, что объясняется значительным возрастанием скорости гомополимеризации этилена и увеличением доли реакций обрыва цепи через ДАМФ при сополимеризации.

Некоторые дополнительные сведения о механизме процесса сополимеризации этилена с ДАМФ можно получить, если рассчитать среднее число звеньев каждого мономера в макромолекулах сополимеров по молекулярному весу и элементарному составу продуктов. Такие данные приведены в табл. 1, из которых видно, что в макромолекулу сополимера входит примерно 2—4 молекулы ДАМФ, в то время как число звеньев этилена резко снижается от 140 до 3. Это свидетельствует о значительной роли реакций обрыва и передачи через ДАМФ, возрастающей с увеличением концентрации последнего. Заметим также, что среднее число звеньев ДАМФ в макромолекуле сначала возрастает, что объясняется повышенной относительной активностью ДАМФ и увеличением его содержания в реакционной системе, а затем падает, что указывает уже на превалирующее значение реакций передачи цепи через ДАМФ.

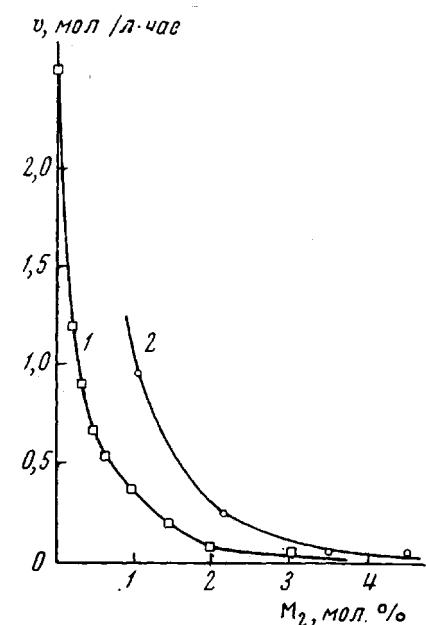


Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации (v) этилена с ДАМФ при 1000 (1) и 1500 (2) $\text{kG}/\text{см}^2$ от исходной концентрации ДАМФ в системе (M_2)

В табл. 1 приведены также средние значения содержания остатков ДАК, разлагающегося в процессе сополимеризации под воздействием температуры с образованием радикалов $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CN}$; расчет вели по содержанию азота в сополимере (табл. 1), определенному по Кильдельду. Приведенные данные также свидетельствуют о преобладающем протекании в данном процессе реакций передачи цепи через ДАМФ: с увеличением концентрации ДАМФ в реакционной смеси все меньшее количество ДАК принимает участие в зарождении полимерных цепей.

При сополимеризации этилена с ДАМФ в зависимости от условий процесса образуются разнообразные сополимеры с весьма отличными от полиитилена свойствами. В зависимости от состава и молекулярного веса продукты представляли собой твердые, воскообразные вещества, хорошо прессовавшиеся в прозрачные пленки, или вязкотекущие, липкие смолы. В некоторых случаях получались даже маслообразные и жидкие продукты (табл. 1).

Так же как и при блочной сополимеризации [1], при проведении процесса в растворе в бензоле во всем диапазоне давлений образуются продукты, хорошо растворяющиеся в таких растворителях, как бензол, четыреххлористый углерод, дихлорэтан. Это позволяет считать, что и в данном

случае в процессе сополимеризации не образуется «сшитых» структур. Таким образом, сополимеризация протекает за счет раскрытия только одной двойной связи ДАМФ. Это весьма существенная особенность сополимеризации этилена с ДАМФ, поскольку при гомополимеризации последнего, как было отмечено выше, образуются структурированные продукты, не растворяющиеся ни в одном органическом растворителе.

Благодаря присутствию в макромолекуле сополимеров нераскрытоей двойной связи аллильной группы для сополимеров характерна способность к структурированию под действием температуры со всеми вытекающими из этого изменениями физико-химических свойств. Например, после структурирования продукты практически теряют растворимость в указанных выше органических растворителях, а также четко выраженный температурный переход при плавлении полимера. Эти факты косвенным образом еще раз подтверждают наличие в сополимере нераскрытых двойных связей (в предыдущей работе [1] присутствие последних было доказано с помощью реакции присоединения брома).

Структурирование сополимера легко протекает уже при кратковременном воздействии температуры, превосходящей температуру плавления полимера на 20—30°, например при прессовании сополимеров при 100—130°. Для некоторых сополимеров структурирование наблюдалось и в растворе в бензоле при кипении последнего, в результате чего структурированный полимер выпадал в осадок. Необходимо заметить, что способность к структурированию сополимеров этилена с ДАМФ в значительной степени зависит от их молекулярного веса. Низкомолекулярные сополимеры, синтезированные при 400 кГ/см², обладают намного меньшей склонностью к структурированию, чем это наблюдается для продуктов, полученных при 1000 и 1500 кГ/см² и имеющих вследствие этого повышенный молекулярный вес. Последние структурируются быстрее и в большей степени, чем низкомолекулярные сополимеры; для них требуется менее длительное нагревание.

Сополимеры этилена с ДАМФ вплоть до 20 мол.%-ного содержания ДАМФ не растворяются в спирте, диметилформамиде, гептане, петролейном эфире и воде.

Механические свойства сополимеров представлены в табл. 2. Естественно, что в данном случае приведенные показатели характеризуют полимеры, уже содержащие сшитые структуры, которые образуются при прессовании образцов. Именно этим, вероятно, объясняется то, что данные сополимеры обладают более высокой разрывной прочностью, нежели сополимеры этилена с дифениловым эфиром винилфосфоновой кислоты того же состава, полученные в аналогичных условиях [5]. Общая же картина изменения прочности при растяжении по мере увеличения содержания звеньев сомономера в сополимере этилен — ДАМФ такая же, как и для вышеуказанного сополимера. Как видно из табл. 2, при возрастании содержания ДАМФ выше 3 мол.% прочность сополимера падает, что также, по-видимому, объясняется нарушением кристаллической структуры полиэтилена с введением в последний групп ДАМФ большого объема, а также уменьшением молекулярного веса сополимеров.

Понижение кристалличности полиэтилена, как правило, обусловливает увеличение эластичности полимера и, частности, его относительное удлинение при разрыве. Однако сополимеры этилена с ДАМФ, как видно из табл. 2, обладают сравнительно низкими значениями относительного удлинения, что объясняется их частичным сшиванием при прессовании пластин.

На рис. 4 показана характерная картина изменения кривых растяжения сополимеров различного состава. Если у полиэтилена имеется четко выраженный предел текучести, присущий типично кристаллическому полимеру, то у сополимеров наблюдается монотонный ход кривых, обусловленный их пониженной кристалличностью. Для сополимеров достигаются меньшие

напряжения и деформации, чем у полиэтилена, по причинам, указанным выше.

Уменьшение степени кристалличности сополимеров с увеличением содержания в них звеньев ДАМФ вызывает закономерное понижение температуры плавления сополимеров (табл. 1 и 2).

Зависимость плотности сополимеров этилена с ДАМФ от состава приведена на рис. 5, из которого видно, что с увеличением содержания звеньев

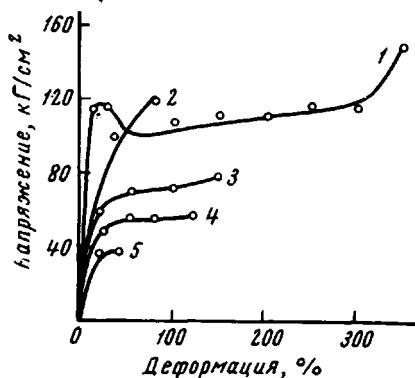


Рис. 4. Кривые растяжения сополимеров различного состава:

1 — полиэтилен, 2 — содержание звеньев ДАМФ 0,5, 3 — 3,5, 4 — 4,6, 5 — 7,2 мол. %

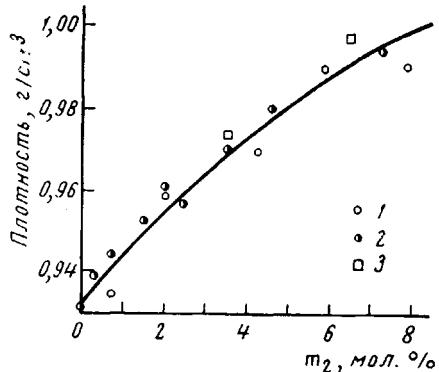


Рис. 5. Зависимость плотности сополимеров этилен — ДАМФ при 20° от состава

Давление при сополимеризации ($\text{kG}/\text{см}^2$): 1 — 400, 2 — 1000, 3 — 1500; m_2 — содержание ДАМФ в сополимере

ДАМФ в сополимере плотность сополимеров значительно возрастает, достигая единицы при содержании ДАМФ около 10 мол. %. При этом не наблюдается существенных отличий в плотности у сополимеров, полученных при различных давлениях. Иными словами, молекулярный вес не оказывает значительного влияния на плотность упаковки цепей сополимера и определяющим фактором является его химический состав.

Выводы

1. Изучена радикальная сополимеризация этилена с диаллиловым эфиром метилфосфиновой кислоты в растворе в бензole при давлениях 400—1500 $\text{kG}/\text{см}^2$ и 80° в присутствии в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты. Исследована кинетика процесса. Установлены относительные активности мономеров: при 400 $\text{kG}/\text{см}^2$ r_1 (этilen) = $0,49 \pm 0,04$; при 1000 $\text{kG}/\text{см}^2$ $r_1 = 0,41 \pm 0,04$; при 1500 $\text{kG}/\text{см}^2$ $r_1 = 0,29 \pm 0,02$; r_2 находится в пределах от 0 до 2.

2. Изучены свойства сополимеров этилена с диаллиловым эфиром метилфосфиновой кислоты различного состава и молекулярного веса. Установлена зависимость плотности, температуры плавления, растворимости, сплавляемости и механических свойств сополимеров от содержания в них звеньев диаллилового эфира метилфосфиновой кислоты.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
по переработке нефти

Поступила в редакцию
18 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

- М. Х. Атаказова, В. И. Гусев, Е. В. Кузнецов, В. Н. Монастырский, Р. А. Тертерян, Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 1967, вып. 36, стр. 381.
- В. А. Каргина, М. Б. Константинопольская, Р. А. Тертерян, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 164, 112, 1965.

3. С. Г. Любецкий, Ж. прикл. химии, **35**, 141, 1962.
 4. Р. А. Тертерян, Ю. И. Бараш, Л. Н. Шапкина, Высокомолек. соед., **A10**, 1673, 1968.
 5. Р. А. Тертерян, Высокомолек. соед., **A11**, 1789, 1969.
 6. H. Feineman, S. Ross, J. Polymer Sci., **5**, 259, 1950.
 7. G. A. Mortimer, J. Polymer Sci., **B3**, 343, 1965.
 8. F. E. Brown, G. E. Ham, J. Polymer Sci., **A2**, 3623, 1964.
-

RADICAL COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH DIALLYL ESTER OF METHYLPHOSPHINIC ACID UNDER PRESSURE

R. A. Terteryan

Summary

Radical copolymerization of ethylene with diallyl ester of methylphosphinic acid initiated with azo-*bis*-isobutyronitrile in benzene solution at pressures 400–1500 atm., temperature 80°C has been investigated. Kinetics and the relative reactivities have been studied. Behavior of the copolymers with different composition and molecular weight has been studied. Dependence of density, melting temperature, solubility, crosslinking ability and mechanical properties on content of diallylic ester units in the copolymer has been observed.