

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Махсудов, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А9, 1733, 1967.
2. Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, А. Л. Коробицкая, Б. Д. Карцева, Ж. аналит. химия, 10, 124, 1955.
3. Н. Н. Макарова-Землянская, З. А. Роговин, Контроль производства вискозного шелка, изд-во «Химия», 1934.
4. А. А. Конкин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед. 1, 177, 1959.
5. Ю. М. Махсудов, Л. С. Гальбрайх, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 1289, 1966.
6. C. Peat, Advances Carbohydr. Chem., 2, 36, 1946.
7. S. A. Barker, R. Stephens. J. Chem. Soc., 1954, 4550.
8. W. N. Haworth, L. N. Owen, F. Smith. J. Chem. Soc., 1941, 88.

УДК 541.64:678-13

## О МЕХАНИЗМЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ИЗОБУТИЛЕНОМ

*P. A. Тертерян, T. B. Крейцер, A. P. Голосов*

Сведения о свободнорадикальной сополимеризации этилена с олефиновыми углеводородами ограничены лишь несколькими работами [1—5], при этом наименее изучен в качестве сомономера при радикальной сополимеризации этилена изобутилен. Имеется лишь указание на значение относительных активностей для этой пары мономеров:  $r_1 = 2,1$  и  $r_2 < 0,49$ . В предыдущей работе [6] были изложены результаты исследования непрерывного процесса сополимеризации этилена с изобутиленом в условиях различных давлений и концентраций изобутилена и инициатора, а также свойства полученных продуктов. В данной статье на основе исследования структуры сополимеров различного состава сделаны некоторые заключения о механизме и кинетике радикальной сополимеризации этилена с изобутиленом.

### Экспериментальная часть

Сополимеризацию этилена с изобутиленом осуществляли при температуре 210° и давлении 1000 кг/см<sup>2</sup> в условиях непрерывного процесса при времени пребывания в реакционной зоне около 100 сек. с применением в качестве инициатора перекиси трет.бутила.

Исходные вещества и методика проведения синтеза сополимеров этилена с изобутиленом под высоким давлением описаны в работе [6].

Для исследования микроструктуры сополимеров методом ИК-спектров образцы, полученные при различных концентрациях изобутилена, очищали переосаждением из растворов в горячем ксиоле ацетоном.

ИК-спектры снимали на спектрометре Н-800 фирмы «Hilger» с призмой из NaCl и на спектрометре UR-10 с призмой LiF. Низкомолекулярные образцы наносили из раствора или расплава на подложку NaCl; толщину слоя этих образцов оценивали спектроскопически по интенсивности полосы 1460 см<sup>-1</sup>. Высокомолекулярные образцы исследовали в виде пленок толщиной 40—50 мк, спрессованных при 100—120° и давлении 50 кг/см<sup>2</sup>.

### Результаты и их обсуждение

В таблице приведены некоторые результаты сополимеризации этилена с изобутиленом. Увеличение концентрации изобутилена в реакционной системе в пределах от 0 до 30 мол. % незначительно оказывается на скорости реакции, в то время, как молекулярный вес образующихся продуктов резко снижается от 10 000 до 1770. Это свидетельствует о том, что в данном процессе с введением в систему изобутилена активно протекает передача цепи через молекулы изобутилена.

На рис. 1 представлены ИК-спектры сополимеров, полученных при различных соотношениях мономеров, а также спектры гомополимеров обоих мономеров (полиэтилен синтезирован в условиях, аналогичных сополи-

меризации; в качестве же полизобутилена использован обычный полимер, полученный по ионному механизму). Как видно из рисунка, ИК-спектры сополимеров принципиально отличаются от спектра полизобутилена, так как в них отсутствует интенсивная полоса поглощения  $1235 \text{ см}^{-1}$ , а также

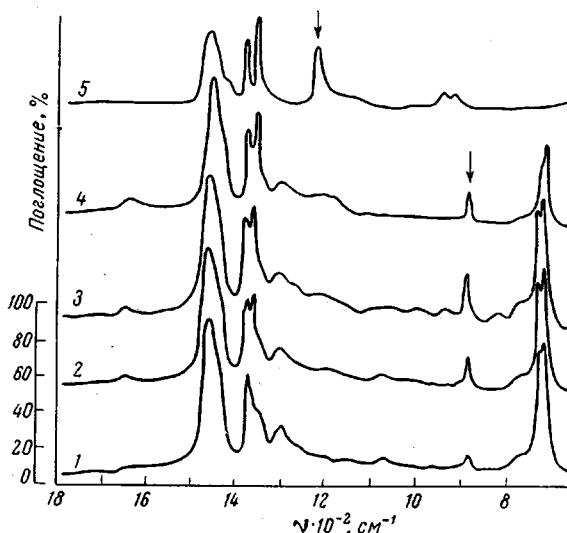


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров этилена с изобутиленом и их гомополимеров:

1 — полиэтилен; 2—4 — сополимеры, полученные при концентрации изобутилена в реакции 43, 20 и 40 мол. % соответственно; 5 — полизобутилен. Толщина образцов, мм: 1 — 0,073, 2 — 0,057, 3 — 0,045, 4 — 0,020, 5 — 0,006

дублет при  $955\text{--}995 \text{ см}^{-1}$ , связанные со скелетными колебаниями связей вокруг четвертичного атома углерода. Как известно [7], расщепление полосы симметричного деформационного колебания  $\text{CH}_2$ -групп около  $1380 \text{ см}^{-1}$  на две компоненты, которое сохраняется в спектрах сополимеров, в данном случае уже не может служить доказательством наличия структуры четвертичного атома углерода. Однако в спектрах сополимеров, полученных при значительных концентрациях изобутилена (более 20 мол. %) в реакционной смеси, появляется слабая полоса поглощения при  $1210 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к скелетным колебаниям группы связей вокруг четвертичного атома углерода, причем интенсивность ее возрастает по мере увеличения концентрации изобутилена. Тем не менее количества этих групп, по-видимому, невелики.

С другой стороны, в ИК-спектрах сополимеров появились новые полосы поглощения  $1642$  и  $888 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся соответственно к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{C}$  и неплоским деформационным колебаниям  $\text{C}-\text{H}$  в группе  $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array}$ . Такая интерпретация данных полос поглощения была подтверждена нами путем бромирования пленок сополимера и сравнения ИК-спектров образцов до и после обработки их водным раствором брома. Как видно из рис. 2, полоса  $888 \text{ см}^{-1}$  полностью исчезает после бромирования пленок, которое приводит к насыщению по двойным связям.

По интенсивности полосы поглощения при  $888 \text{ см}^{-1}$  были определены \* количества групп  $\text{C}=\text{CH}_2$ , приходящиеся на 100 атомов С, в сополимерах, синтезированных при различных соотношениях мономеров. Полученные результаты, приведенные в таблице, свидетельствуют о моно-

\* Расчеты проводились по методике А. Л. Гольденберга, которому авторы выражают глубокую благодарность.

тонном возрастании содержания двойных связей по мере возрастания концентрации изобутилена в системе.

Остановимся подробнее на интерпретации дублета в области  $1380 \text{ см}^{-1}$ . Частоты компонент дублета в спектрах сополимеров несколько отличаются от соответствующих значений частот в спектре полиизобутилена и составляют  $1385$  и  $1365 \text{ см}^{-1}$ . Можно предполагать, что расщепление полосы поглощения симметричных деформационных колебаний метильных

групп связано с образованием концевых групп —  $\text{CH}_3$  [8]. Доказательство

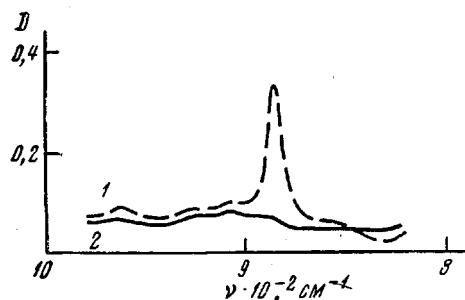


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры пленки сополимера этилена с изобутиленом (при концентрации последнего в реакционной системе 20 мол.%) до (1) и после (2) бромирования. Толщина пленки 0,052 мм

Рис. 3. Отношение оптической плотности в максимумах полос  $1365 \text{ см}^{-1}$  (1) и  $1385 \text{ см}^{-1}$  (2) к оптической плотности полосы деформационных колебаний  $\text{CH}_2$   $1305 \text{ см}^{-1}$  для сополимеров разного состава

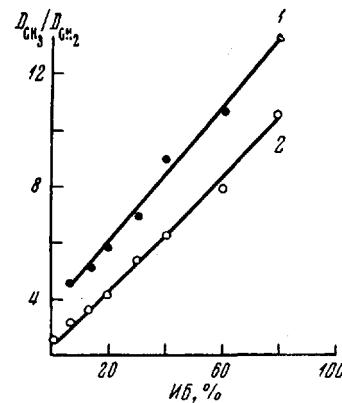


Рис. 3

зательством наличия этих концевых групп являются также полосы поглощения  $1150$  и  $1170 \text{ см}^{-1}$ , наблюдающиеся в ИК-спектрах образцов сополимеров толщиной выше  $100 \mu\text{m}$ . Интенсивность компонент дублета линейно возрастает с повышением концентрации изобутилена в реакционной системе (рис. 3), в связи с чем их суммарная интенсивность была использована для определения содержания метильных групп в сополимерах; результаты приведены в таблице, из которой видно, что введение изобутилена в реакционную систему приводит к значительному увеличению разветвленности полимера.

Приведенные в таблице значения содержания двойных связей и групп  $\text{CH}_3$  были использованы для приближенной оценки количества звеньев

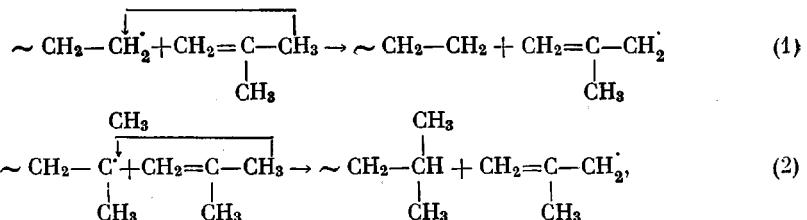
**Результаты радикальной сополимеризации этилена с изобутиленом  
(Давление  $1000 \text{ кГ/см}^2$ ,  $210^\circ$ , концентрация инициатора 0,018 вес. %,  
время пребывания в реакционной зоне  $\sim 100$  сек.)**

Концентрация изобутилена в реакционной смеси, мол. %	Скорость сополимеризации, г/л·час	Молекулярный вес сополимера (криоскопически)	Число групп $\text{C}=\text{CH}_2$ на 100 атомов углерода	Число $\text{CH}_3$ -групп на 100 атомов углерода	Приближенная оценка количества звеньев изобутилена, внедренных в сополимер		
					по реакции передачи цепи	по реакции сополимеризации	по объемам реакций
0	1370	10 000	0,6	4	0	0	0
6	1250	7700	1,0	9	0,8	4,6	5,4
13	1000	4500	1,2	10	1,2	5,4	6,6
20	1120	2400	1,5	14	1,8	9,1	10,9
36	1000	1770	1,7	15	2,2	10,0	12,2

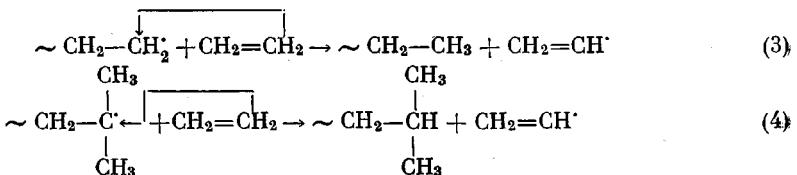
изобутилена, внедренных в сополимер по реакциям передачи цепи и собственно сополимеризации. Результаты, представленные в таблице, указывают на то, что в данном процессе подавляющая часть изобутилена (более 80%) внедряется в макромолекулу сополимера по реакции сополимеризации и лишь небольшая его часть входит путем передачи цепи.

Таким образом, в процессе радикальной сополимеризации с этиленом включение звеньев изобутилена в полимерную цепь сополимера происходит как в результате соответствующих реакций роста, так и реакций передачи цепи, подобно тому как это было установлено при исследовании радикальной сополимеризации этилена с пропиленом, бутеном-I и октеном-I [1].

Передача цепи может осуществляться как через молекулы изобутилена



так и через молекулы этилена.

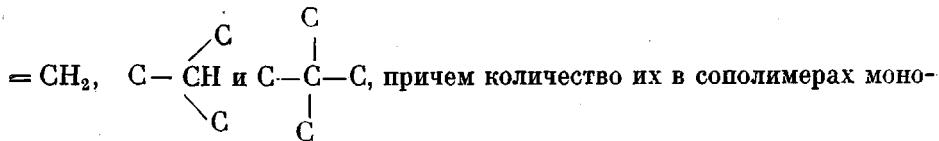


Однако при введении в полимеризационную систему изобутилена превалирующей оказывается реакция передачи через изобутилен, поскольку этилен обладает ничтожно малой, по сравнению с изобутиленом, константой передачи цепи (даже при 250° для этилена  $C_s = 0,00007$  [9], в то время как для изобутилена при 130°  $C_s = 0,021$  [10]). Это подтверждается также спектроскопически; как видно из ИК-спектров (рис. 1), сополимеры практически не содержат группы  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , которые могут возникать по реакции передачи цепи через этилен по реакциям (3) и (4). Следовательно, передача цепи в процессе осуществляется по реакциям (1) и (2). Скорость реакции присоединения изобутилена к растущему изобутиленовому радикалу близка к нулю, поскольку изобутилен в данных условиях практически не полимеризуется. Таким образом, включение звеньев изобутилена в полимерную цепь, по-видимому, в основном идет по реакции присоединения этого мономера к этиленовому радикалу; образующиеся при этом радикалы, оканчивающиеся изобутиленовым звеном, вероятно, наиболее склонны к акту передачи цепи, поскольку сополимеры содержат образующиеся в

$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$   
результате такой последовательности концевые группы

### Выводы

1. Методом инфракрасной спектроскопии исследована структура сополимеров этилена с изобутиленом, полученных путем радикальной сополимеризации мономеров при давлении 1000 кГ/см<sup>2</sup> и 210° под влиянием перекиси трет. бутила. Установлено, что сополимеры содержат группы  $>\text{C}=\text{CH}_2$



тонно возрастает по мере увеличения концентрации изобутилена в реакционной системе.

2. На основе этих данных сделаны заключения о механизме радикальной сополимеризации этилена с изобутиленом. Установлено, что значительная часть изобутилена входит по реакции сополимеризации и менее 20% — по реакции передачи цепи.

Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности  
Научно-исследовательский институт полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию 8 XII 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Boghetich, L. A. Mortimer, G. W. Danes, J. Polymer Sci., 61, 3, 1962.
2. G. A. Mortimer, J. Polymer Sci., B3, 343, 1965.
3. R. Steiner, W. Heilmann, K. Schoenemann, Kunststoffe, 54, 498, 1964.
4. R. Steiner, G. Sobotta, K. Schoenemann, Kunststoffe, 56, 167, 1966.
5. P. Colombo, M. Steinberg, D. Macchia, J. Polymer Sci., B1, 483, 1963.
6. А. П. Голосов, Р. А. Тертерян, М. В. Ларина, В. Н. Монастырский, Пласт. массы, 1970, № 1, 5.
7. N. Sheppard, D. M. Simpson, Quart. Rev., 7, 49, 1953.
8. N. Sheppard, D. M. Simpson, Quart. Rev., 6, 1, 1952.
9. J. C. Woodbrey, P. Ehrlich, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1580, 1963.
10. G. A. Mortimer, J. Polymer Sci., 4, A-1, 881, 1966.

УДК 541.64:678.7

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{TiCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Al}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$

*В. И. Клейнер, Б. А. Кренцель, Л. Л. Стоцкая*

Полимеризация винилциклогексана (ВЦГ) в присутствии гетерогенных комплексных металлоорганических катализаторов [1] сопровождается протеканием ряда конкурирующих реакций, одной из которых является изомеризация мономера, обусловленная миграцией двойной связи. Образующиеся при этом малореакционноспособные изомеры ВЦГ с внутренней двойной связью могут адсорбироваться на поверхности катализатора, что приводит к снижению коэффициента использования катализатора и является, по нашему мнению, одной из причин неполной конверсии мономера в полимер.

В этой связи представляло интерес изучить полимеризацию ВЦГ в присутствии гомогенных катализитических систем. Из известных систем такого типа нами была выбрана система  $\text{TiCl}_4 +$  бис-(гексаметилдисилазо) этилалюминий  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Al}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$  (ГМДСЭА) [2], впервые примененная для полимеризации этилена [3]. Можно было надеяться, что отсутствие гетерогенной поверхности при применении данного катализатора исключит адсорбцию изомеров ВЦГ с внутренней двойной связью и тем самым приведет к уменьшению их экранирующего действия, следствием чего будет увеличение конверсии мономера в полимер.

В таблице приведены экспериментальные данные, из которых видно, что полимеризация ВЦГ не идет при мольных отношениях  $\text{Al}/\text{Ti} > 1$ , а при избытке  $\text{TiCl}_4$  ВЦГ полимеризуется с образованием олигомерных