

Выводы

1. Показано, что малеиновый ангидрид образует комплексы с переносом заряда с триалкилметакрилоксистаннанами, винилтриэтоксисилианом и глицидоксидигидропираном состава 1 : 1.

2. Указанные комплексы ведут себя как самостоятельно гомополимеризующиеся мономеры, что хорошо объясняет причину регулярного чередования мономерных звеньев.

Филиал института нефтехимических процессов
АН АзербССР

Поступила в редакцию
9 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. З. М. Раев, Ш. К. Кязимов, С. И. Садыхзаде, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 31.
2. З. М. Раев, Л. В. Брыксина, Ш. К. Кязимов, С. М. Садыхзаде, Сб. трудов ИНХП АН АзербССР, 1969.
3. С. Б. Гольштейн, С. Д. Ставрова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А10, 657, 1968.
4. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Makromolek. Chem., 89, 205, 1965.
5. C. H. Bamford, W. G. Vagb, Disc. Faraday, Soc., 14, 208, 1953.
6. А. А. Сайдэль, С. Я. Мирина, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 177, 380, 1967.

УДК 541.64:542.952/954:547(313.2 + 37)

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Р. А. Тертерян, Н. В. Фомичева, В. Н. Монастырский

Сведения о радикальной сополимеризации этилена с простыми винил-алкиловыми эфирами ограничены данными четырех патентов [1—4]. Благодаря использованию в процессе полимеризации этилена под высоким давлением небольшого количества (до 5 мол. %) таких эфиров, как винилметиловый, винилэтиловый и винилизобутиловый, достигалось значительное улучшение оптических свойств полиэтилена (понижение мутности, увеличение глянцевитости и прозрачности пленок), а также его перерабатываемости.

В настоящей работе исследована радикальная сополимеризация этилена (Э) с винилэтиловым эфиром (ВЭФ) в широком диапазоне концентраций эфира в реакционной смеси (до 55 мол. %) при давлениях 500 и 1000 кГ/см² и температурах 75 и 130°. Изучена кинетика процесса и некоторые свойства сополимеров.

Опыты по сополимеризации проводили на автоклавных установках по описанной ранее методике [5, 6]. В работе использовали ВЭФ *, содержащий по данным хроматографического анализа 98,7 % основного вещества, 0,1 % ацетальдегида и 1,2 % ацетала; n_D^{20} 1,3783 (по литературным данным [7] n_D^{20} 1,3779). Этилен имел те же характеристики, что и в предыдущих работах [5, 6]. В качестве инициаторов (в зависимости от задаваемой температуры реакции) применяли перекись третичного бутила (ПТБ) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Последний дважды перекристаллизовывали из раствора в ацетоне. Содержание основного вещества в инициаторах составляло 98—99 %.

* ВЭФ синтезирован во ВНИИОлефин в лаборатории Гуревича.

Таблица 1

Результаты сополимеризации этилена с винилэтиловом эфиром
при давлении 500 кГ/см²
(75°, инициатор — ДАК, концентрация — 0,017 моль/л)

ВВЭФ	Э	Исходная концентрация мономеров, моль/л	Содержание ВЭФ в исходной смеси, мол. %	Время реакции, часы	Выход сополимера, г/л	Конверсия, %	Средний элементарный состав, вес. %		Содержание звеньев ВЭФ в сополимере		Молекулярный вес (гидроскопичекий)	Прочность на разрыв, кГ/см ²
							С	Н	вес. %	мол. %		
0	15,5	0	1	56,5	16,4	—	0	0	н. р.	—	—	
0,36	14,9	2,35	1	64,4	13,5	84,75	14,19	4,0	1,6	н. р.	21	
0,36	14,9	2,35	1	49,5	10,8	84,39	14,10	5,7	2,3	н. р.	115	
0,48	14,9	3,1	1	5,2	1,1	84,97	14,20	2,7	1,1	н. р.	—	
0,60 *	13,7	4,2	1	23,4	5,5	84,10	14,30	7,4	3,0	н. р.	—	
0,60 *	13,7	4,2	1	20,9	4,7	84,20	14,50	6,8	2,75	н. р.	—	
0,85	14,3	5,6	0,5	18,6	3,8	84,13	14,01	7,2	2,95	—	120	
0,85	14,3	5,6	1	54,0	11,3	84,10	14,24	7,4	3,0	—	124	
0,85	14,3	5,6	1	61,7	12,9	84,40	14,42	5,7	2,3	—	125	
1,33 *	12,4	9,7	2	57,4	12,0	84,00	14,40	7,9	3,25	7000	100	
1,21 *	12,4	8,9	1	60,0	12,5	83,90	14,60	8,5	3,5	н. р.	150	
1,09 *	12,4	8,1	1	27,0	6,2	83,55	14,62	10,3	4,3	н. р.	150	
1,57	13,0	10,8	1	36,5	7,1	84,02	14,31	7,8	3,2	2600	100	
2,66	12,1	18,1	1	30,4	5,5	83,22	14,0	12,2	5,15	3600	47	
2,42 *	10,6	18,6	2	29,6	6,1	82,75	14,35	14,5	6,2	—	60	
4,23	10,3	29,2	1	24,4	3,9	81,53	13,61	21,1	9,45	2700	—	
5,07	8,07	38,7	2	22,6	3,6	79,90	13,22	29,7	14,1	2080	—	
6,52	5,27	55,2	3	11,3	1,8	77,82	13,14	41,1	21,3	650	—	

* Опыты при 80°.

П р и м е ч а н и е. н. р. — нерастворим.

Для выделения чистых сополимеров продукты реакции растворяли в бензole при нагревании, осаждали ацетоном и сушили под вакуумом при комнатной температуре до постоянного веса. Состав сополимеров определяли путем элементарного анализа на углерод и водород. Фракционирование продуктов сополимеризации методом дробного осаждения показало, что в изученных условиях процесс гомополимеризации мономеров не имеет места.

Условия и результаты сополимеризации этилена с ВЭФ при давлениях 500 и 1000 кГ/см² представлены в табл. 1 и 2. Сополимеризацию осуществляли в диапазоне концентраций ВЭФ в исходной мономерной смеси от 2 до 55 мол. %, при этом были получены сополимеры с содержанием звеньев ВЭФ от 0,6 до 21 мол. %. Как видно из данных обеих таблиц, во всех случаях наблюдается образование сополимеров, в которых содержание звеньев со-мономера значительно меньше, чем концентрация ВЭФ в исходной смеси. Таким образом, этилен в данном процессе оказывается более активным, нежели ВЭФ.

Из рис. 1 видно, что в сополимерах, полученных при 500 кГ/см², относительное количество эфирного компонента больше, чем в сополимерах, синтезированных при 1000 кГ/см², причем в последнем случае повышение температуры реакции от 75 до 130° практически не влияет на эту зависимость. Несколько опытов, проведенных в среде значительного количества бензола, показало, что введение в реакционную систему этого растворителя, в котором хорошо растворяются как этилен, так и ВЭФ, не меняет характера зависимости состава сополимера от исходной концентрации ВЭФ (см. рис. 1). Этот факт позволяет считать, что в изученных условиях сополимеризация протекает в гомогенной фазе смеси мономеров.

На основании полученных данных о зависимости состава сополимера от состава исходной смеси по дифференциальному уравнению сополимери-

Таблица 2

**Результаты сополимеризации этилена с винилэтиловым эфиrom
при давлении 1000 кГ/см²**

Исходная концентрация мономеров, моль/л	Содержание ВЭФ в исходной мономерной смеси, мол. %	Время реакции, часы	Выход сополимера, г/л	Конверсия, %	Элементарный состав сополимера, %		Содержание звеньев ВЭФ в сополимере		Препел прочности при растяжении, кГ/см ²
					C	H	вес. %	мол. %	
ВЭФ	Э				[η] ^{100°}	[η] _{Дек}			
Инициатор — ДАК, $c_{\text{ин}} 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 75°									
0	17,4	0	1	71	14,6	—	0	0	—
0,37	17,0	2,1	1	12,3	2,4	85,36	14,45	1,7	0,6
0,37	17,0	2,4	1	89	17,7	85,16	14,36	2,8	1,1
0,76	16,2	4,5	2	130	25,4	85,22	14,48	2,5	1,0
1,53	15,0	9,2	1	84,5	15,9	85,05	14,30	3,4	1,3
1,53	15,0	9,2	0,5	6,2	1,2	84,77	14,15	4,8	1,9
2,30	13,7	14,3	1	18,2	3,3	84,68	14,29	5,2	2,1
									0,60
									109
Инициатор — ДАК, $c_{\text{ин}} 8 \cdot 10^{-3}$, $c_b 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 75°									
0	14,1	0	1	76,9	19,5	85,65	14,30	0	0,77
0,37	13,5	2,6	1	10,4	2,6	—	—	—	—
0,37	13,5	2,6	0,5	4,9	1,2	85,42	14,25	1,4	0,5
0,76	12,9	5,5	1	9,2	2,2	85,17	14,18	2,8	1,1
1,53	11,8	11,4	1	5,8	1,3	84,30	14,24	7,3	3,0
									0,38
									96
Инициатор — ПТБ, $c_{\text{ин}} 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 75°									
0	15,8	0	1	53,2 ^a	12,0	85,70	14,30	0	0
0,77	14,5	5,0	1	20,2	85,20	14,44	2,6	0,9	0,70
1,54	13,3	10,4	1	46,1	8,8	85,00	14,35	3,6	1,4
2,30	12,3	15,8	1	41,5	7,2	84,35	14,34	7,0	2,9
3,08	10,9	22,0	2	83,0	13,5	83,31	14,16	12,6	5,3
4,45	9,1	31,5	2	15,4	82,05	13,87	19,1	8,4	0,26
5,54	6,9	44,4	2	49,2	6,6	80,03	13,52	30,0	14,3
									—

Приложение. $c_{\text{ин}}$ — концентрация инициатора, c_b — бензола.

зации (использованы результаты опытов с конверсией не более 10%) методом Файнемана и Росса [8] были рассчитаны относительные активности данной пары мономеров. Результаты расчета представлены на рис. 2: при 500 кГ/см² и 75° $r_1 = 2,7 \pm 0,3$, $r_2 = 0$; при 1000 кГ/см² и 75° $r_1 = 5,4 \pm 0,5$, $r_2 = 0$; при 1000 кГ/см² и 130° $r_1 = 6,5 \pm 1$, $r_2 = 0$.

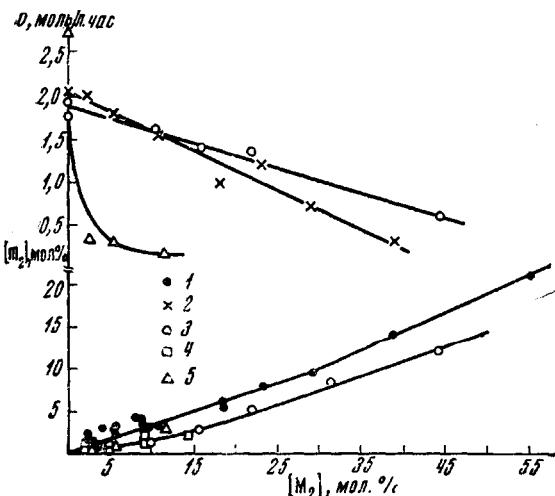


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров и скорости сополимеризации v этилена с ВЭФ от исходного соотношения мономеров; $[M_2]$ — концентрация ВЭФ в исходной мономерной смеси, $[M_2]$ — содержание звеньев ВЭФ в сополимере:
1, 2 — при 500; 3—5 — при 1000 кГ/см² и температуре 75 (1, 2, 4, 5) и 130° (3)

Из полученных значений констант следует, что повышение температуры процесса от 75 до 130° практически не влияет на относительные активности мономеров (значения находятся в пределах ошибки экспериментов);

давление же заметно сказывается на относительной активности этилена: с увеличением давления процесса от 500 до 1000 кГ/см² r_1 возрастает вдвое. Это свидетельствует о том, что в элементарных реакциях роста полимерного радикала, оканчивающегося этиленовым звеном, с повышением давления в большей степени ускоряется реакция радикала с молекулой этилена.

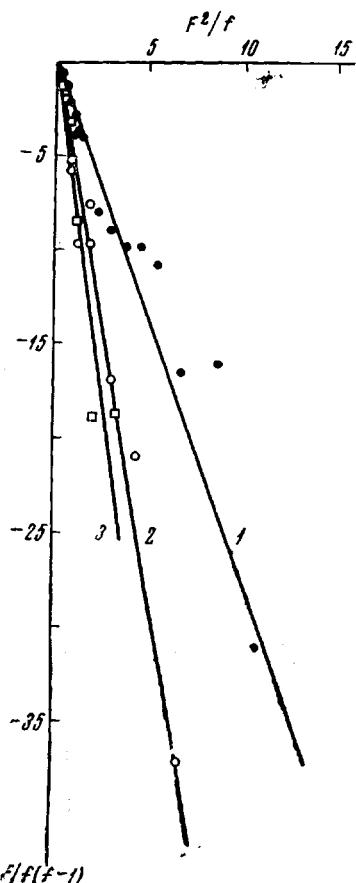


Рис. 2

Рис. 2. Определение относительных активностей этилена и ВЭФ методом линеаризации Файнемана—Росса [8]:

1 — при 500, 2, 3 — при 1000 кГ/см² и температуре 75 (1, 2) и 130° (3)

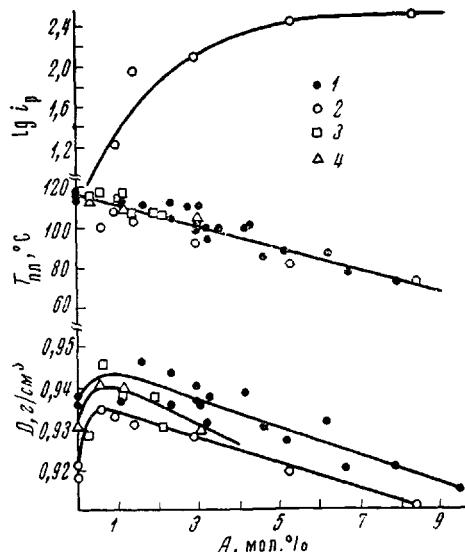


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость свойств сополимеров этилена с ВЭФ от их состава, полученных при 500 (1) и 1000 кГ/см² (2—4):

1—3 — при 75°, 4 — в растворе бензола. А — содержание звеньев ВЭФ в сополимере

Относительная активность ВЭФ во всех случаях равна нулю. Таким образом, полимерный радикал, оканчивающийся эфирным звеном, реагирует только с молекулой этилена, и в макромолекулах сополимеров должны отсутствовать соединенные рядом эфирные звенья. Отметим, что такое поведение ВЭФ, практически не полимеризующегося по радикальному механизму, характерно и для других систем радикальной сополимеризации с участием этого мономера.

Увеличение концентрации ВЭФ в реакционной смеси приводит к снижению скорости процесса (рис. 1) и молекулярного веса сополимеров (табл. 1 и 2). Это наблюдается как при 500, так и при 1000 кГ/см². По-видимому, это объясняется тем, что в данном процессе значительное место занимают реакции обрыва и передачи цепи через ВЭФ, из-за которых в условиях избытка ВЭФ процесс сополимеризации практически не протекает.

Изменение физико-механических свойств сополимеров этилена с ВЭФ по мере увеличения содержания в них последнего показано на рис. 3 и в

табл. 1 и 2: возрастает текучесть сополимеров i_p , понижается их температура плавления $T_{\text{пл}}$, кривая зависимости плотности D проходит через максимум при содержании эфирных звеньев около 0,7 мол. %. Необходимо заметить, что на характер этих закономерностей в определенной степени влияет и понижение молекулярного веса сополимеров по мере включения в них звеньев ВЭФ. Сополимеры хорошо растворяются при небольшом нагревании в ароматических углеводородах (в бензоле, ксилоле), в CCl_4 , но не растворяются в ацетоне, петролейном эфире, диметилформамиде.

Выводы

- Исследована радикальная сополимеризация этилена с винилэтиловым эфиром при давлении 500—1000 kG/cm^2 и температуре 75—130° в присутствии в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты и перекиси третичного бутила.
- Установлены относительные активности при сополимеризации этилена с винилэтиловым эфиром: при 500 kG/cm^2 и 75° $r_1 = 2,7 \pm 0,3$, $r_2 = 0$; при 1000 kG/cm^2 и 75° $r_1 = 5,4 \pm 0,5$, $r_2 = 0$; при 1000 kG/cm^2 и 130° $r_1 = 6,5 \pm 1,0$, $r_2 = 0$.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт нефтеперерабатывающей
промышленности

Поступила в редакцию
12 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

- H. W. Strauss, Пат. США 3003840, 1962; РЖХим, 1963, 22T51.
- D. B. Pattison, Франц. пат. 1348268, 1964; Chem. Abstrs, 61, 8504, 1967.
- W. J. White, P. A. Walther, Англ. пат. 906249, 1962; Chem. Abstrs, 57, 16391, 1963.
- W. J. White, P. A. Walther, Англ. пат. 3226374, 1965; РЖХим, 1967, 5C170.
- P. A. Тертерян, Ю. И. Бараш, Л. Н. Шапкина, Высокомолек. соед., А10, 1673, 1968.
- P. A. Тертерян, Высокомолек. соед., А11, 1798, 1969.
- М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 36.
- H. Faineman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.

УДК 541.64 : 542.952/954 : 547.82

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА РЕАКЦИИ ОГРАНИЧЕНИЯ МАТЕРИАЛЬНЫХ ЦЕПЕЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛПИРИДИНОВ

Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева

Карбоновые кислоты, образуя комплекс с винилпиридинами (ВП), существенно влияют на реакционную способность последних, что продемонстрировано в ряде работ [1—3]. Можно ожидать, что образование комплексов с макрорадикалами ВП должно сказаться на их реакционной способности в реакциях обрыва. В настоящей работе рассматривается влияние карбоновых кислот на молекулярные веса (M) ВП различного строения с тем, чтобы выявить особенности реакций обрыва в комплексующих средах.

Экспериментальная часть

Мономеры, уксусная кислота (УК), пиридин, дициклогексипероксидикарбонат (ДЦК) очищали в соответствии с приведенными ранее методиками [4, 2]. Дейтероуксусную кислоту получали по реакции взаимодействия очищенного уксусного ангидрида