

УДК 541.64 : 547(313.2 + 462)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

*А. С. Семенова, М. И. Лейтман, Л. Г. Стефанович,
Л. Ф. Шалаева*

Модификация свойств полиолефинов сополимеризацией с полярными мономерами, реакционноспособные группы которых способны к дальнейшим превращениям, расширяет области применения этих материалов и вызывает в последнее время все больший интерес. Различия в константах сополимеризации карбоновых кислот и олефинов затрудняют получение сополимеров без примеси гомополимеров кислот. В этом отношении представляет интерес сополимеризация с олефинами малеинового ангидрида (МА), который в обычных условиях сам не полимеризуется.

При изучении сополимеризации МА с винильными мономерами (стиролом, диоксаном, винилацетатом) было показано [1—8], что при слиянии этих мономеров с МА образуется комплекс состава 1 : 1, который полимеризуется в сополимер состава 1 : 1, причем максимальная скорость полимеризации и наибольший молекулярный вес полученных сополимеров получаются при мольном составе исходной смеси 1 : 1.

Получению сополимеров этилена с МА посвящена работа [9]; в работе [10] изучали сополимеризацию МА с высшими олефинами.

Наша работа посвящена изучению скорости сополимеризации, молекулярного веса и состава сополимеров этилена с МА в зависимости от концентрации этилена, исходного соотношения мономеров в смеси и от температуры.

Экспериментальная часть

Сополимеризацию осуществляли в 1,5 л автоклаве из нержавеющей стали с мешалкой в среде бензола, инициатор — перекись бензоила. Бензол перегоняли над металлическим натрием и высушивали прокаленной окисью алюминия.

МА, высушенный в вакуме, растворяли в бензоле, отфильтровывали от нерастворившейся малеиновой кислоты, из раствора удаляли растворенный кислород пропусккой чистым аргоном. Концентрация малеинового ангидрида в бензоле составляла ~ 1 моль/л. Перекись бензоила добавляли в раствор в токе аргона. Концентрация перекиси бензоила в бензоле составляла $(5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Этилен содержал $C_2H_4 \geqslant 99,9$, $C_2H_2 \leqslant 0,07$, $O_2 \leqslant 0,002\%$.

Автоклав перед опытом очищали от кислорода многократным и попеременным вакуумированием и заполнением этиленом. Загрузку раствора МА и перекиси бензоила в бензоле проводили в автоклав передавливанием из колбы.

Концентрацию этилена рассчитывали с учетом давления, температуры и изменения объема растворителя при растворении этилена согласно данным [11]. При подсчете скоростей реакций ошибкой из-за изменения концентрации инициатора c_i вследствие изменения объема растворителя при разных давлениях пренебрегали, так как скорость пропорциональна $\sqrt{c_i}$. Эта ошибка составляла максимально 3% и лежала в пределах ошибки эксперимента.

В течение опыта давление этилена поддерживали постоянным. Так как состав сополимера был всегда 1 : 1, за кинетикой процесса следили по расходованию этилена.

Полученный после полимеризации продукт многократно промывали бензолом для удаления непрореагированного МА и сушили при 60—70°/0,1 мм. Состав сополимера определяли с помощью элементного анализа, а также титрованием малеиновой кислоты в кипящем растворе сополимера раствором щелочи. Молекулярный вес сополимера определяли по характеристической вязкости. В литературе отсутствуют дан-

ные о связи характеристической вязкости и молекулярного веса $[\eta] = KM^\alpha$ для сополимера этилена с СА. Такие данные были получены нами на основе измерений молекулярного веса по светорассеянию в диметилформамиде + 0,1 M LiCl ($M = (16-750) \cdot 10^3$) и характеристических вязкостей в воде + 0,1 M KCl ($[\eta]_{25} = 8,5 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$) и диметилформамиде + 0,1 M LiCl ($[\eta]_{25} = 20 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$).

Скорость полимеризации определяли как выход сополимера в граммах на единицу истинного объема реакционной смеси и времени полимеризации. В связи с тем, что скорость была пропорциональна концентрации этилена в реакционном объеме, энергию активации процесса определяли по температурной зависимости относительной скорости, для определения которой абсолютную скорость ($v/\text{г}/\text{л}\cdot\text{час}$), определенную экспериментально и отнесенную к 1 л реакционного объема, делили на концентрацию этилена в данных условиях (v/v).

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые поглощения этилена представлены на рис. 1. Видно, что растворение этилена заканчивается в первые 10 мин., далее выход сополимера пропорционален времени, т. е. скорость сополимеризации постоянна. Скорость сополимеризации и характеристическая вязкость

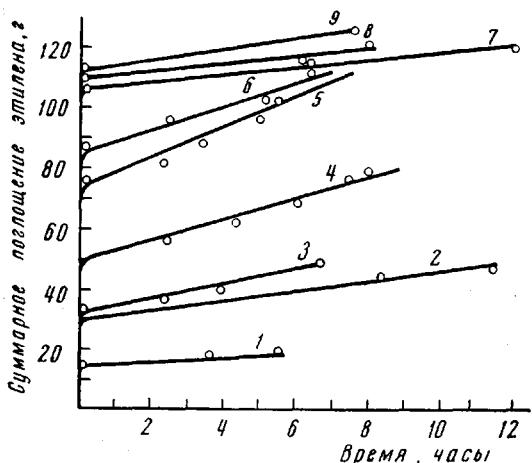


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения этилена:

1—5 при 73°, давлении 8—10, 16—20, 26—30, 36—40 атм и концентрация МА 1,02; 0,98; 0,92; 0,87 моль/л соответственно; 6—9 — при 36—40 атм и 65, 55, 55 и 45° соответственно.

Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации этилена v с МА (1) и характеристической вязкости $[\eta]$ полученных сополимеров (2) от концентрации этилена при 73°. Концентрация МА 1 моль/л

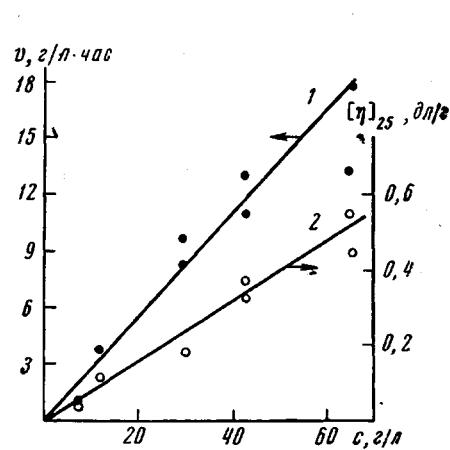


Рис. 2

(вода + 0,1 M KCl) полученных сополимеров линейно зависят от концентрации этилена (рис. 2). Молекулярный вес сополимера возрастает при этом от 2500 до 400 000. Точки на прямых 1 и 2 (рис. 2) при концентрации этилена 28 г/л соответствуют мольному составу исходной смеси этилен : МА, равному 1 : 1. Как видно, из рисунка, в изученных условиях нет ни максимума, ни насыщения в скорости полимеризации или характеристической вязкости, как это имело место при сополимеризации МА с другими винильными мономерами [12].

Состав полученного сополимера во всех опытах одинаков и равен 1 : 1. Такой же состав сополимера был обнаружен и в упомянутых выше работах, где было высказано предположение, что при соединении этих мономеров с МА происходит образование либо комплекса с переносом заряда [1—7], либо молекулярного комплекса [8] состава 1 : 1, который и полимеризуется как единый мономер по радикальному механизму.

Однако в нашем случае, поскольку при изменении концентрации этилена скорость не проходит через максимум, по-видимому, происходит следующая сополимеризация с лимитирующей стадией — присоедине-

нием этилена к концевому звену МА, которая также приводит к составу сополимера 1 : 1. В самом деле, состав сополимера может быть выражен формулой

$$\frac{M_s}{M_{ma}} = \frac{[\mathcal{E}](r_s[\mathcal{E}] + [M])}{[M](r_m[M] + [\mathcal{E}])},$$

где $[\mathcal{E}]$ и $[M]$ — мольные фракции этилена и МА в смеси; r_s и r_m — относительные активности этилена и МА; $r_s = k_{ss} / k_{sm}$; $r_m = k_{mm} / k_{ms}$.

Так как МА не дает гомополимера в условиях проведения опытов, $r_m = 0$, тогда

$$\frac{M_s}{M_{ma}} = r_s[\mathcal{E}] + [M] = r_s \left(\frac{[\mathcal{E}]}{[M]} \right) + 1$$

r_s можно оценить из значений Q и e по формуле $r_s = \frac{Q_s}{Q_{ma}} e^{-e_s(e_s - e_{ma})}$, при

условии, что $Q_s = 0,015$; $Q_{ma} = 0,23$; $e_s = -0,20$; $e_{ma} = 2,25$ [10], при этом r_s оказывается равным $4,58 \cdot 10^{-2}$. Тогда M_s/M_{ma} согласно расчету должно быть равно 1,02—1,14, что соответствует в пределах ошибки эксперимента найденным значениям.

Интерпретация полученных результатов по зависимости скорости реакции и состава сополимера от состава исходной смеси на основе представлений о чередующейся сополимеризации совпадает с выводами работы [9].

Температурная зависимость относительной скорости сополимеризации подчиняется уравнению Аррениуса. Энергия активации процесса сополимеризации, проведенного при давлении этилена 40 атм в интервале температур 45—73°, составляет 25 ± 2 ккал/моль, т. е. примерно соответствует энергиям активации радикальных процессов полимеризации, протекающих в этих условиях.

Выводы

1. Изучена кинетика сополимеризации этилена и малеинового ангирида (МА) в диапазоне температур 45—73° и давлений этилена от 4 до 40 атм. Найден состав сополимера, который при всех соотношениях мономеров этилен : МА от 1 : 4 до 3 : 1 равен 1 : 1.

2. На основании состава сополимера и зависимости скорости реакции от состава исходной смеси высказано предположение о чередующейся сополимеризации с лимитирующей стадией — присоединением этилена к концевому МА.

Энергия активации сополимеризации при 40 атм равна 25 ± 2 ккал/моль.

3. Изучены молекулярные веса и характеристические вязкости полученного сополимера. Найдены зависимости $[\eta] = KM^\alpha$ в смесях диметилформамид + 0,1 M LiCl и вода + 0,1 M KCl.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
11 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstrin, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1537, 1948.
2. T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., **2**, 101, 1947.
3. C. C. Price, J. Polymer Sci., **1**, 83, 1946.
4. P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1495, 1946.
5. S. Jwatsuki, J. Jamashita, Makromolek. Chem., **89**, 205, 1965; Химия и технол. полимеров, 1966, № 7, 13.
6. G. Walling, D. Seymour, K. B. Wolfstrin, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1544, 1948.

7. А. А. Эль-Сайд, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 282, 1969.
8. П. С. Шантарович, Л. П. Сосновская, Т. П. Потапова, Докл. АН СССР, 191, 100, 1970.
9. S. Machi, T. Sakai, M. Gofoda, T. Kagiya, J. Polymer Sci., 4, A-1, 821, 1966.
10. H. P. Frank, Makromolek. Chem., 114, 113, 1968.
11. Т. П. Жузе, А. С. Журба, Изв. АН СССР, серия химич., 1960, 364.
12. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.

COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH MALEIC ANHYDRIDE

*A. S. Semenova, M. I. Leitman, L. G. Stefanovich,
L. F. Shalaeva*

Summary

The copolymerization rate, molecular weight and composition of ethylene-maleic anhydride copolymers have been studied as affected by the ethylene concentration (pressure), initial monomers ratio in the mixture and temperature.
