

Выводы

1. Получен ряд полипиромеллитимидов, содержащих в основной цепи различное количество гидроксильных групп. Найдена зависимость растворимости полимеров от количества введенных функциональных групп.

2. Рассмотрена термическая устойчивость полимеров. Установлено, что процессы межмолекулярной дегидратации полимеров и распад основной цепи полинимидов протекают одновременно в одном и том же температурном интервале.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
10 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, Высокомолек. соед., **B11**, 225, 1969.
2. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., **A10**, 809, 1968.
3. В. В. Рода, П. Н. Грибкова, А. В. Виноградов, В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, Высокомолек. соед., **A11**, 1617, 1969.

УДК 541.64 : 547.313.2

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛТРИЭТОКСИСИЛАНОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский

Радикальная сополимеризация этилена с винилалкоксисиilanами представляет интерес в связи с ценными свойствами этих сополимеров [1—6].

Для сополимеризации винилтриэтооксисиilan (ВТЭОС) с растворенным в нем инициатором — ди-трет.бутилперекисью загружали в токе этилена (характеристики мономеров приведены в [7], при хроматографировании на приборе ХЛ-4 при 160°, хромосорб + 10% ПФМС-4, гелий 60—70 мл/мин, примеси в ВТЭОС не были найдены) в емкость и передавливали этиленом в автоклав, предварительно нагретый до температуры реакции (спай термопары — посередине автоклава на уровне его внутренней стекки), продутый этиленом до содержания O₂ 7—9·10⁻⁴ об. % и уже находящийся в движении; при этом поднимали давление. В течение опыта этилен добавляли в автоклав (после снижения давления на 50 atm) не более 10 раз, а в опытах с конверсией < 10 мол. % — не более 5 раз, что изменяло лишь незначительно состав реакционной смеси, так как при 160° плотность этилена меняется на 1% в диапазоне 1350—1400 atm. Продукты переосаждали из бензола или ксилола с горячим фильтрованием раствора в ацетон и вакуумировали при комнатной температуре. Сополимеры фракционировали дробным осаждением ацетоном из раствора в ксилоле при комнатной температуре, при этом первой выделяли нерастворимую гель-фракцию; последующие фракции различались по своей вязкости в растворе [3]. Элементный состав сополимеров определяли сжиганием в кислороде, причем содержание Si рассчитывали по минеральному остатку. ИК-спектры сополимеров снимали для пленок толщиной ~30 мк, спрессованных при 90—140°.

Для расчета количества этилена в реакционной смеси* в нагретый автоклав описанным выше способом загружали парфюмерное вазелино-

* Количество чистого этилена рассчитывали по его плотности в условиях реакции.

вое масло с добавленным к нему ингибитором — гидрохиноном. После перемешивания и термостатирования при заданных температуре и давлении измеряли (газовыми часами при 20° , масло задерживали в ловушках) количество этилена в автоклаве и коммуникациях. Масло (в расчете на 1 мл при комнатной температуре) при 140 — 160° уменьшало количество этилена в автоклаве на 0,55 и 0,50 г при 1400 и 1000 atm соответственно.

ВТЭОС, по-видимому, также уменьшает количество этилена в автоклаве, поскольку и ВТЭОС и масло одинаково хорошо растворяются в *n*-гептане, моделирующем сжатый этилен. С ростом концентрации ВТЭОС в реакционной смеси точность расчета количества этилена в автоклаве понижалась, и при содержании ВТЭОС более 50 мол. % состав реакционной смеси, вероятно, рассчитан только приблизительно.

Хотя ВТЭОС полифункциональное соединение с реакционноспособными алкооксисилильными группами, можно считать, что он реагировал в основном по двойной связи, и звенья ВТЭОС в сополимерах имели одинаковый с исходным мономером состав. Это следует из того, что состав сополимеров, рассчитанный, исходя из этого предположения, двумя независимыми методами (по содержанию С или Si) был приблизительно один и тот же*, и, кроме того, были одинаковы составы растворимой части и гель-фракции сополимеров (таблица).

Далее, по сравнению с ВТЭОС, в ИК-спектрах сополимеров (рис.

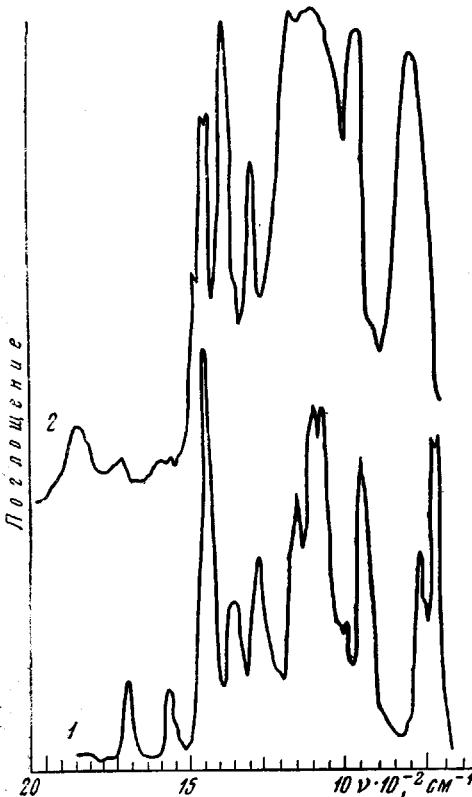


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров этилен + ВТЭОС, содержащих 5,4 (1) и 79,7 вес.% ВТЭОС (2)

1) нет новых полос ** и отсутствуют полосы двойной связи около 997 и 1600 (сильные), 1275 cm^{-1} (средняя). Поэтому сильную полосу 950 cm^{-1} (для ВТЭОС она может относиться как к винильной [8—10], так и к этоксильной [11] группам) следует отнести к SiOC_2H_5 , так как в полиэтилене ее нет. У сополимеров с малым содержанием ВТЭОС наблюдаются полосы в той же области спектра: 1057, 1083 (сильные), 1140 cm^{-1} (средняя) как и у мономера ВТЭОС в тонком слое. Конденсацией ВТЭОС можно пренебречь еще и потому, что мольное содержание воды, которая участвует в этой реакции, было в смеси мономеров значительно меньше чем ВТЭОС.

В подавляющем большинстве опытов суммарная конверсия обоих мономеров не превышала 15 мол. %, а для опытов с большим содержанием ВТЭОС в исходной смеси — 5 мол. %. Поэтому константы сополимеризации рассчитывали по дифференциальному уравнению состава: для 1400 atm и 160° $r_s = 0,75$, $r_{\text{ВТЭОС}} = 0,1$ (рис. 2). Малая величина $r_{\text{ВТЭОС}}$ (как и при сополимеризации со стиролом и акрилонитрилом [12]) согла-

* Состав сополимеров, рассчитанный по содержанию С, дан ниже.

** Отнесение полос: сильная 1375 (CH_3); сильная 750—780, средние 1296, 1445 (CH_2); сильные 1020—1200 cm^{-1} (кремнийорганические группы).

Сополимеризация этилена с ВТЭОС в автоклаве объемом 437 см³ при 160° и 30 мин. (опыты 20—240; 21—120 мин.) с ди-трет. бутилперекисью ($1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л — опыты 1—13 и 22; $3,1 \cdot 10^{-5}$ — опыт 14; $7,8 \cdot 10^{-4}$ — опыты 15 и 16; $3,9 \cdot 10^{-3}$ — опыты 17—21, 23 и 24)

Опыт, №	Содержание ВТЭОС в исходной смеси, мл	Выход сополимера, г	Общая конверсия мономеров, мол. %	Состав сополимера (растворимая часть), вес. %				
				C	H	Si	ВТЭОС по C	ВТЭОС по Si
Давление 1400 атм								
1*	0	57,5	27,6	85,52	14,40	0	0	0
2	5	14,5	6,7	83,38	14,14	—	6,6	—
3	10	29,0	13,7	83,80	14,33	—	5,4	—
4	20	44,0	19,2	80,50	13,87	—	14,8	—
5	30	46,2	20,0	79,30	13,74	—	18,2	—
6	35	36,0	15,1	78,00	13,32	—	21,9	—
7	45	33,2	13,5	76,32	13,23	—	26,7	—
8	50	28,4	11,3	75,21	13,17	4,55	29,8	30,9
9	60	18,0	6,9	74,92	13,12	4,70	30,7	31,8**
10	85	6,5	2,5	72,40	12,91	—	33,7	—
11	100	14,0	4,9	68,58	12,14	7,46	48,7	50,5
12	150	12,6	4,3	67,79	12,31	7,88	50,9	53,4**
13	200	9,8	3,8	64,73	11,44	10,36	59,6	70,3
14	50	17,4	6,4	64,26	11,31	10,22	61,0	69,1
15	50	55,0	26,1	73,16	12,53	4,82	35,7	32,6
16	300	0,9	0,5	80,96	13,88	2,22	13,5	15,0
17	250	1,4	0,6	61,87	11,01	9,55	67,8	64,6
18	300	3,1	1,1	64,80	11,38	9,94	59,4	67,3
19	300	4,5	1,8	57,09	10,59	11,94	81,3	80,8
20	300	33,1	12,7	58,07	10,69	11,40	78,6	77,2
21	400	2,6	0,9	57,66	10,60	11,73	79,7	79,4
				53,05	10,11	13,63	92,8	92,2
Давление 1000 атм								
22	50	32,4	12,5	71,69	12,18	7,59	39,9	51,4
23	150	7,9	3,3	68,10	11,95	7,38	50,1	49,9
24	250	1,7	0,9	65,16	11,62	9,98	58,4	70,8

* Инициатор вводили в растворе 4 мл гептана. ** Состав гель-фракции.

суется с очень низкой активностью ВТЭОС при радикальной гомополимеризации [13]. Судя по опытам 22—24, понижение давления реакции до 1000 атм сказывается на относительной реакционной способности мономеров более заметно, чем на общем выходе продукта (таблица, рис. 2).

Содержание фракции в сополимере 11, вес. %	54	23	10	2	7
Si во фракции, вес. %	6,93	6,65	6,33	8,77	5,04
ВТЭОС во фракции, мол. %	10,4	10,2	11,8	15,4	14,4
Содержание фракции в сополимере 12, вес. %	19	11	7	23	13
Si во фракции, вес. %	10,36	8,78	8,21	8,17	9,54
ВТЭОС во фракции, мол. %	20,8	22,1	22,5	20,1	17,8
					(по Si)

Сополимеры однородны по составу, на что указывают опыты по их фракционированию: ни одна из фракций не была существенно обогащена по сравнению с другими какими-либо из мономеров. Однородность сополимеров, а также неограниченная растворимость ВТЭОС в гептане, моделирующем сжатый этилен, косвенно указывают на полную гомогенизацию смеси этилен + ВТЭОС в условиях опытов.

При прочих равных условиях с ростом содержания ВТЭОС в реакционной смеси свойства сополимеров меняются следующим образом. Моле-

кулярный вес* уменьшается за счет более значительного понижения числа звеньев этилена, чем ВТЭОС (например, в опыте 12—106 и 23; в опыте 20—18 и 10 соответственно)**. Консистенция сополимеров изменяется от твердых пластических масс до эластомеров и вязкотекучих бесцветных смол. По сравнению с полиэтиленом растворимость сополимеров в бензole, ксиоле, гептане, хлорбензоле, минеральных маслах возрастает; в кислородсодержащих растворителях они, как правило, нераствори-

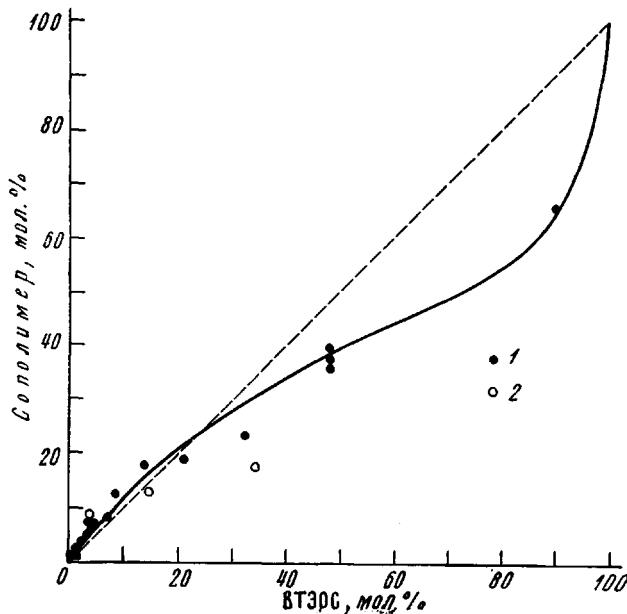


Рис. 2. Кривая состава сополимеров этилен + ВТЭОС:
при 1400 (1) и 1000 атм (2); сплошная линия — теоретическая кривая для $r_2 = 0,75$, $r_{\text{ВТЭОС}} = 0,1$

мы. Механические свойства сополимеров (сопротивление разрыву, относительное и остаточное удлинение) меняются типично для сополимеров этилена: сначала несколько повышаются (по сравнению с контрольным полиэтиленом), потом быстро снижаются (рис. 2 в [7]). Сополимеры легко спиваются даже в растворах вследствие конденсации аллоксисилильных групп. Скорость спивания определяется величиной молекулярного веса и концентрацией аллоксисилильных заместителей: у высокомолекулярных сополимеров (опыты 2—4) гель-фракция составляла ~ 25 вес. %, а у низкомолекулярных, но содержащих больше ВТЭОС (опыты 10—24), несколько весовых процентов, но при длительном хранении последние спивались быстрее.

Выводы

1. Определены константы радикальной сополимеризации этилена с винилтриэтилоксисиланом при 1400 атм и 160° ($r_2 = 0,75$, $r_{\text{ВТЭОС}} = 0,1$) и установлено, что сополимеры однородны по составу.

2. Показано, что конденсация и другие побочные химические превращения винилтриэтилоксисилана не влияют на состав сополимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по переработке нефти

Поступила в редакцию
14 IV 1970

* Опыт 20 (криоскопический в нафталине) — 2500; опыт 12 (в декалине при 100°) $[\eta] = 0,39 \text{ дL/g}$, остальные данные см [7].

** Как и для других сополимеров этилена [14], по-видимому, при $n \leq 5$ в ИК-спектре пропадает полоса $\sim 720 \text{ см}^{-1}$ группы $\sim (\text{CH}_2)_n \sim$ (например, для опыта 20, где $n = 5$).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Самойлов, В. Б. Лосев, В. Н. Монастырский, А. П. Голосов, Авт. свид. 241006, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 43.
2. С. М. Самойлов, М. А. Кадина, В. Н. Монастырский, Авт. свид. 304261, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 17.
3. С. М. Самойлов, К. А. Андрианов, Л. Н. Юдкина, Пласт. массы, 1967, № 6, 45.
4. С. М. Самойлов, К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения НИИТЭХим, 1967, вып. 3, стр. 19.
5. N. L. Zutty, Пат. США, 3225018, 1965.
6. Ch. R. Donaldson, Пат. США 3392156, 1968.
7. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., А14, 499, 1972.
8. В. Ф. Миронов, Н. А. Чумаевский, Докл. АН СССР, 146, 1117, 1962.
9. J. J. Eisch, J. T. Trainor, J. Organ. Chem., 28, 487, 1963.
10. Ю. П. Егоров, Г. Г. Кирей, Ж. общ. химии, 34, 3615, 1964.
11. A. L. Smith, Spectrochim. Acta, 16, 87, 1960.
12. C. E. Scott, C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2670, 1959.
13. R. Y. Mixer, D. L. Bailey, J. Polymer Sci., 18, 573, 1955.
14. Н. И. Макаревич, В. Н. Никитин, Н. И. Сушкин, Ф. И. Дунтов, Высокомолек. соед., А11, 2410, 1969.

УДК 541.64 : 542.952 : 547.415.3

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕННИМИНА АЛКИЛИРУЮЩИМИ АГЕНТАМИ И КИСЛОТАМИ

*П. А. Гембциккий, А. И. Чмарин, Л. М. Колесова,
Д. С. Жук*

Известно, что полимеризация этиленнимина кислотами приводит к низкомолекулярному предельно разветвленному полиэтиленнимину (ПЭИ), в то время как полимеризация, инициированная органическими дихлоридами или полиакриловой кислотой, позволяет получить высокомолекулярный ПЭИ [1, 2].

В данной работе для выяснения возможности регулирования структуры, молекулярного веса (M) и молекулярно-весового распределения (МВР) ПЭИ изучено варьирование в широких пределах условий полимеризации: типа и количества инициатора, наличия или отсутствия растворителей и их количества, температуры и способа полимеризации.

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах или в колбах (с мешалкой, термометром и обратным холодильником). Конец полимеризации установили по исчезновению этиленниминных циклов в полимеризационной смеси (цветной реакцией с тиомочевиной и нитропрусидом), которое отвечает достижению предельного значения молекулярного веса полученного ПЭИ. M рассчитывали по формуле Марка — Куна [1] из результатов определения характеристической вязкости $[\eta]$ в 0,1 н. растворе NaCl . Для исследования МВР использовали фракционирование (гель-фильтрацию на Сефадексе).

Полимеризацией, инициированной 0,1—1,0 мол.% кислот и монохлоридов (хлорпропил, этиленхлоргидрин и др.), был получен ПЭИ с M до 15 000 ($[\eta] = 0,15\text{--}0,2 \text{ dl/g}$), и это значение мало менялось с изменением условий полимеризации (рисунок, *a* — *e*). Блочный полимер характеризуется узким МВР и имеет один максимум на соответствующей кривой. Использование растворителей (особенно воды) приводит к получению ПЭИ с бимодальным МВР, однако невысокой полидисперсности ($M_w/M_n = 1,03\text{--}1,1$), которая несколько возрастает с увеличением содержания растворителя в реакционной смеси. Низкотемпературная (0—20°) полимеризация в водном растворе, кроме того, характеризуется тем, что наряду с обычным ПЭИ образуется небольшое количество (5—15%) практически неразветвленного полимера (один сигнал C^{13} в ЯМР-спектре) в виде трудно растворимого в холодной воде кристаллогидрата.