

УДК 541.64:547.313.2

**РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С
ДИМЕТИЛОВЫМ И ДИЭТИЛОВЫМ ЭФИРАМИ МАЛЕИНОВОЙ
КИСЛОТЫ**

P. A. Тертерян, B. C. Храпов, B. H. Монастырский

Изучена радикальная сополимеризация этилена с диметиловым и диэтиловым эфирами малеиновой кислоты при давлениях 500 и 1500 кГ/см² и 130° в присутствии в качестве инициатора перекиси третичного бутила. Рассчитаны относительные активности мономеров. Установлено влияние концентрации эфиров в реакционной смеси на скорость процесса.

Наряду с сополимерами этилена с эфирамиmonoосновных кислот, характеризующимися повышенными (по сравнению с полиэтиленом) адгезионными свойствами, хорошей совместимостью с различными веществами, улучшенной способностью к окрашиванию и т. д. [1], значительный интерес, с нашей точки зрения, представляют сополимеры этилена с эфирами двухосновных ненасыщенных кислот. В этом случае при введении в сополимер того же количества сомономера достигается удвоенное содержание в сополимере эфирных групп, что, по-видимому, должно более эффективно влиять на адгезионные и другие свойства, связанные с полярностью и реакционной способностью второго мономера.

Настоящая работа посвящена исследованию сополимеризации этилена (M_1) с двумя простейшими представителями диэфиров двухосновной ненасыщенной кислоты — с диметиловым и диэтиловым эфирами малеиновой кислоты (ДММ и ДЭМ соответственно). Основное внимание уделено определению относительных активностей данных пар мономеров, особенно в связи с конверсией. Рассмотрено влияние давления на константы сополимеризации, а также микроструктура сополимеров.

В литературе практически отсутствуют сведения о сополимеризации этилена с диэфирами двухосновных кислот. Известны патенты [2—4], описывающие способы получения сополимеров этилена с различными диэфирами двухосновных ненасыщенных кислот, а также их имидов путем последующего аминирования сополимеров. В работе [5] определяли относительные активности при сополимеризации этилена с ДЭМ в условиях давления 840 кГ/см² и 150°. Однако полученные константы ($r_1=0,25$ и $r_2=10$) вызывают сомнение (в особенности значение r_2), так как в этом случае $r_1 \cdot r_2$ значительно больше единицы, что при свободно-радикальной сополимеризации практически невозможно; кроме того, в работе не указаны конверсии, при которых осуществлялись опыты, проведенные при малых концентрациях эфира, а конверсия, как это было показано в работе [6], при таких значениях констант сополимеризации очень сильно влияет на состав сополимеров.

Сополимеризацию проводили в присутствии в качестве инициатора перекиси третичного бутила (ПТБ) при 130°.

В связи с тем, что фазовое состояние систем этилен — ДММ и этилен — ДЭМ неизвестно, эксперименты проводили главным образом в рас-

Таблица 1

Сополимеризация этилена с ДММ (M_2) в растворе бензола при 1500 кГ/см^2
 $(130^\circ, [\text{бензол}] = 1,6 \text{ моль/л}, [\text{ПТБ}] = 0,66 \cdot 10^3 \text{ моль/л})$

Опыт, №	M_2 , мол. %		Время, часы	Конверсия, вес. %			m_2 , мол. %
	в начале процесса	в конце процесса		общая	этилена	ДММ	
1	0,25	0,22	0,12	1,1	1,0	12,5	3,2
2	0,25	0,18	0,25	3,7	3,3	30,4	2,3
3	0,25	0,17	0,50	4,4	4,0	33,1	2,1
4	0,34	0,22	1,0	5,5	5,0	36,6	2,5
5	0,51	0,32	1,0	5,9	5,0	39,2	3,7
6	0,67	0,55	1,0	2,9	2,3	18,5	5,7
7	1,27	0,98	1,0	5,0	3,7	25,5	8,2
8	2,56	2,25	1,0	4,1	2,5	16,2	14,6
9	3,45	3,02	1,0	4,4	2,4	15,1	18,2
10	4,26	3,68	1,0	5,3	2,7	16,6	21,6
11	6,60	5,45	1,0	9,3	4,6	22,2	26,3
12	8,03	6,10	1,0	9,0	3,7	20,9	33,7
13*	8,16	6,51	0,25	12,0	5,7	25,9	28,5
14*	10,0	8,0	0,25	11,3	4,9	20,4	32,6
15*	14,7	12,9	0,25	13,0	5,4	20,9	37,5
16*	19,0	17,2	0,25	12,3	6,1	17,3	39,5
17*	39,1	38,0	0,25	10,3	7,5	11,2	49,5
18*	60,0	56,4	0,25	1,5	2,0	1,5	52,0

* Опыты проведены при $[\text{бензол}] = 3,1 \text{ моль/л}$ и $[\text{ПТБ}] = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

Таблица 2

Сополимеризация этилена с ДММ (M_2) в растворе бензола при 500 кГ/см^2
 $(130^\circ, [\text{бензол}] = 3,1 \text{ моль/л}, \text{время} = 1 \text{ час})$

Опыт, №	M_2 мол. %		$[\text{ПТБ}] \cdot 10^{-3}$, моль/л	Конверсия, вес. %			m_2 , мол. %
	в начале процесса	в конце процесса		общая	этилена	ДММ	
1*	0,90	0,79	1,26	1,9	1,24	13,7	9,7
2*	2,46	1,14	1,26	4,7	3,13	25,2	10,5
3**	2,09	1,72	1,26	4,7	2,9	21,0	13,3
4	2,65	2,38	1,26	3,6	2,3	13,1	13,4
5	3,98	3,46	1,26	4,9	2,5	16,1	21,0
6	5,30	4,05	1,26	10,0	4,8	28,4	25,0
7	8,13	7,55	1,26	4,9	2,1	9,8	29,5
8	9,55	8,30	2,1	9,1	4,2	18,1	31,2
9	14,00	13,35	2,1	4,3	1,9	7,2	37,7
10	27,20	29,60	3,2	26,9	14,4	33,4	46,5
11	34,70	31,30	3,2	25,2	16,2	28,4	47,6
12	41,80	38,60	3,2	16,7	12,5	17,8	52,5
13	51,20	50,80	3,2	12,6	10,9	12,9	56,0

* Длительность реакции 0,25 час.;

** — 0,5 час.

творе бензола; благодаря хорошей растворимости в нем как этилена, так и эфиров (а также и сополимеров), процесс протекал в гомогенной фазе.

Опыты по сополимеризации этилена с ДММ в растворе бензола проводили при давлении 1500 и 500 кГ/см^2 .

Результаты этих опытов приведены в табл. 1 и 2; сополимеризация этилена с ДЭМ — в табл. 3.

Из сопоставления данных состава исходных смесей и образующихся сополимеров следует, что сополимеры, особенно при малых концентрациях эфиров, значительно обогащены звенями сомономера. В начале (при

Таблица 3

Сополимеризация этилена с ДЭМ (M_2')
 (Давление 1500 кГ/см², 130°, [бензол] = 1,6 моль/л,
 [ПТБ] = $0,66 \cdot 10^{-3}$ моль/л, время — 1 час)

Опыт, №	M_2' , мол. %		Конверсия, вес. %			m_2' , мол. %
	в начале процесса	в конце процесса	общая	этилена	ДЭМ	
1 *	0,20	0,18	0,9	0,8	10,0	2,4
2 **	0,20	0,14	3,3	3,0	29,4	2,0
3	0,20	0,15	7,0	6,7	32,8	1,0
4 **	0,39	0,36	1,1	0,9	9,1	3,7
5 **	0,65	0,60	1,5	1,1	9,1	4,9
6	0,98	0,78	3,6	2,6	20,0	7,2
7	1,32	0,90	7,1	4,8	25,2	8,8
8	1,98	1,36	9,0	5,8	34,3	11,0
9	2,70	2,41	8,2	4,2	31,6	17,3
10	3,41	2,70	8,7	8,5	28,2	18,1
11	4,13	3,33	7,6	3,5	22,6	21,6
12 **	5,60	4,65	7,8	3,2	20,5	27,5
13	7,13	6,24	6,0	2,0	14,5	36,2

* Длительность реакции — 0,25 час.

** — 0,5 час.

концентрации второго компонента до 2 мол. %) содержание эфира в сополимере возрастает почти на порядок, затем по мере увеличения концентрации сомономера разница в составе исходной смеси и сополимера уменьшается и в области, близкой к эквимольной, становится несущественной.

Большое влияние на состав сополимеров оказывает конверсия процесса. Особенно значительно это влияние при осуществлении сополимеризации в области малых концентраций сомономера, что можно видеть из первых трех опытов табл. 1 и табл. 3. Заметим, что столь значительное изменение состава сополимеров происходит при небольших величинах общей конверсии в пределах от 1 до 7%.

В таблицах, помимо общей конверсии, приведены значения конверсии по каждому из мономеров, из сравнения которых видно, что ДММ и ДЭМ претерпевают в процессе гораздо большее превращение, нежели этилен, особенно в области небольших концентраций эфира в реакционной смеси. Очевидно, что такое различие в превращениях мономеров вызывает изменение соотношения мономеров в процессе протекания реакции, даже при осуществлении сополимеризации на небольшую глубину (порядка 4–5%).

Исходя из значений выхода сополимеров и их состава, были рассчитаны концентрации диэфиров в мономерной смеси, достигаемые к концу процесса. Приведенные таким образом в табл. 1–3 значения исходного и конечного содержания второго компонента в мономерной смеси позволяют судить о фактическом соотношении мономеров в процессе сополимеризации.

Расчет относительных активностей данной пары мономеров осуществляли на основе дифференциального уравнения сополимеризации с помощью цифровой ЭВМ *. Для этого из полученных экспериментальных данных были отобраны результаты тех опытов, в которых относительные изменения исходной концентрации активного мономера не превышали 20%, полагая, что именно этот показатель является объективным при выборе опытов для дифференциального уравнения, а не величина общей кон-

* Вычисления производил Е. И. Монастырский на ЭВМ «Проминь».

версии, которая далеко не всегда, как это было показано в табл. 1 и 2, отражает изменение исходного соотношения мономеров. Например, в опытах 2–5 табл. 1 при общей конверсии 4–6% наблюдается значительное изменение исходной концентрации сополимера (на 28–37%), в то время, как в опытах 13–17 при довольно большой величине общей конверсии (10–13%) относительное изменение концентрации эфира невелико (< 20%).

Учитывая изменение соотношения мономеров в процессе сополимеризации для расчета были взяты средние значения содержания второго компонента в мономерной смеси.

При вычислении относительных активностей методом Файнемана – Росса [7] с определением среднеквадратичной ошибки были получены

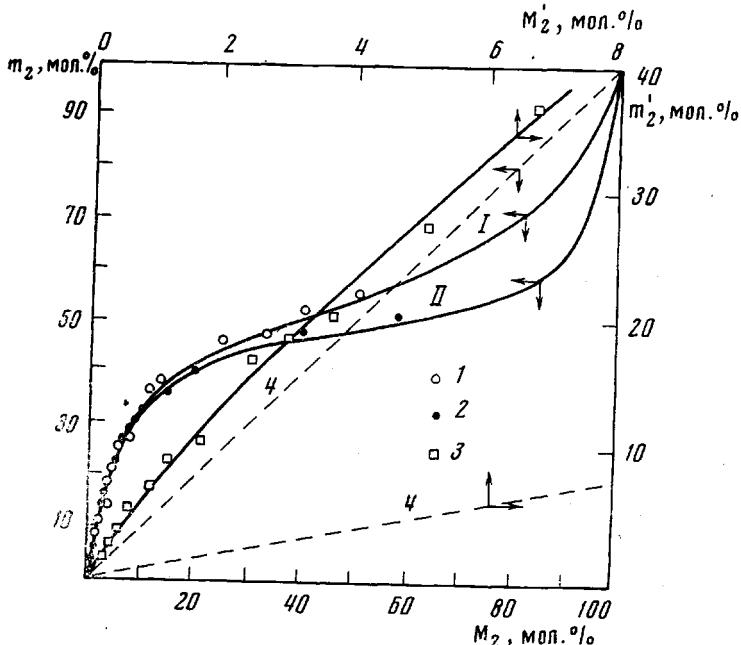


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров этилен – ДММ (1, 2) и этилен – ДЭМ (3) от соотношения мономеров в реакционной смеси. Полимеризация в растворе в бензole при 500 (1) и 1500 kG/cm^2 (2, 3); 4 – линии азеотропа; точки – экспериментальные данные, I и II – рассчитанные при $r_1 = 0,11, r_2 = 0,33$ (500 кГ/см^2) и $r_1 = 0,105, r_2 = 0,07$ (1500 кГ/см^2) соответственно

следующие константы сополимеризации для системы этилен – ДММ: при 500 кГ/см^2 $r_1 = 0,109 \pm 0,002$, $r_2 = 0,22 \pm 0,21$; при 1500 кГ/см^2 $r_1 = 0,106 \pm 0,004$, $r_2 = 1,7 \pm 4,7$.

Учитывая недостаток этого метода, связанный с несимметричностью уравнения, нами был проведен расчет относительных активностей по методу линеаризации с использованием симметричного уравнения [8]

$$\sqrt{kkx} - \frac{1}{\sqrt{kkx}} = r_1 \sqrt{\frac{x}{k}} - r_2 \sqrt{\frac{k}{x}},$$

где $k = m_1 M_2 / m_2 M_1$, а $x = M_1 / M_2$; получены следующие значения констант: при 500 кГ/см^2 $r_1 = 0,110 \pm 0,004$, $r_2 = 0,33 \pm 0,09$; при 1500 кГ/см^2 $r_1 = 0,105 \pm 0,003$, $r_2 = 0,07 \pm 0,13$.

Как видно из значений констант, определенных обоими методами, последний позволил получить более точные значения r_2 при той же точности значений r_1 .

Для системы этилен – ДЭМ была рассчитана только относительная активность этилена, поскольку мы располагали опытами, проведенными при малых концентрациях ДЭМ (при больших концентрациях ДЭМ процесс практически подавлялся). Используя последний метод, получили $r_1=0,116\pm 0,005$. При расчете констант сополимеризации по интегральному уравнению [8] были получены практически те же значения относительных активностей (для системы этилен – ДММ при $500 \text{ кГ/см}^2 r_1=0,110\pm 0,005$; $r_2=0,19\pm 0,13$; при $1500 \text{ кГ/см}^2 r_1=0,109\pm 0,004$; $r_2=0,148\pm 0,152$; для системы этилен – ДЭМ при $1500 \text{ кГ/см}^2 r_1=0,115\pm 0,018$).

На основании полученных констант были рассчитаны теоретические кривые составов (рис. 1), которые хорошо согласуются с эксперименталь-

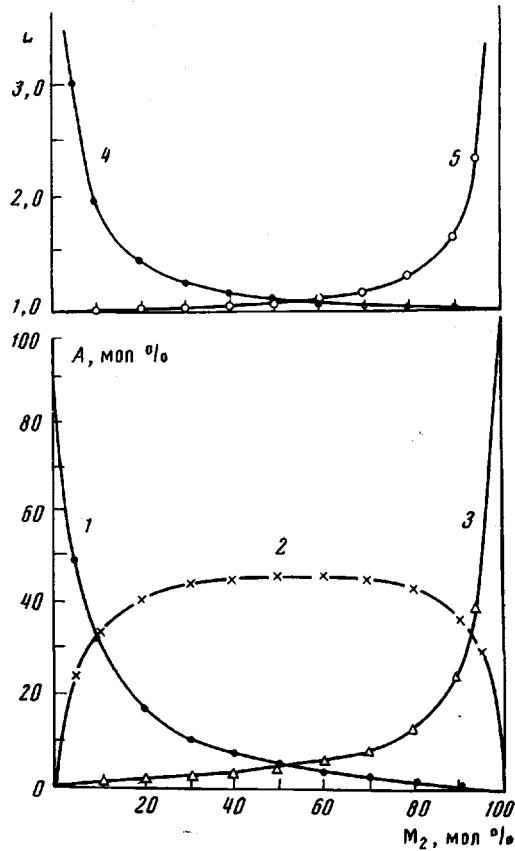


Рис. 2

Рис. 2. Теоретическая зависимость вероятностей образования структур f и средней длины последовательностей мономерных звеньев L от соотношения мономеров в исходной смеси:

1 — $f_{M_1-M_1}$; 2 — $f_{M_1-M_2}$; 3 — $f_{M_2-M_2}$; 4 — L_{M_1} ; 5 — L_{M_2} .

Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации и вязкости от концентрации эфиров в реакционной смеси:

1, 3 — 1500 кГ/см^2 , $[ПТБ] = 0,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ в растворе бензола; ДММ (1), ДЭМ (3); 130° ; 2 — 500 кГ/см^2 , ПТБ = $0,07 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ в блоке (этилен – ДММ), 130° ; 4 — зависимость $[\eta]$ от средней концентрации ДММ в реакционной смеси (декalin, 100°)

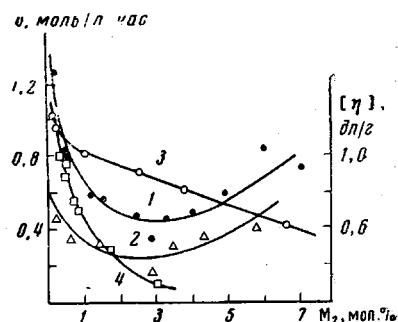


Рис. 3

ными точками. Давление, как видно из значений констант для системы этилен – ДММ, не оказывает существенного влияния на относительные активности мономеров. Полученные значения r_1 и r_2 указывают на значительную склонность исследованных мономерных пар к чередованию, причем с увеличением давления эта склонность возрастает (для системы этилен – ДММ при $500 \text{ кГ/см}^2 r_1 \cdot r_2=0,033$, а при $1500 \text{ кГ/см}^2 r_1 \cdot r_2=0,007$).

Результаты расчета по методу Медведева [9] вероятностей образования различных структур ($M_1 - M_1$; $M_1 - M_2$ и $M_2 - M_2$) и средней длины последовательностей мономерных звеньев в сополимерах этилен – ДММ различного состава представлены на рис. 2. Видно, что в подавляющем диапазоне составов (при соотношении от 1 : 10 и 10 : 1) сополимеры содержат в основном структуры $M_1 - M_2$ и лишь в областях составов, близких к одному из гомополимеров, становятся значительными вероятности

образования соединений $M_1 - M_1$ и $M_2 - M_2$, соответственно возрастают и средние длины этих последовательностей.

Такая картина распределения мономерных звеньев в сополимере объясняется стерическими затруднениями при присоединении двух или более эфирных молекул, которые характерны для 1,2-замещенных этиленов. Так, в случае диэфиров малеиновой кислоты, которые находятся в *циклической* форме, близость полярных групп и их вращение придают молекуле не плоскостную конфигурацию, что в свою очередь затрудняет подход молекулы эфира к цепи, оканчивающейся эфирным радикалом, а пространственную. Это и обуславливает их низкую полимеризационную способность, которая подтверждается экспериментальными данными [10].

Таблица 4

Блочная сополимеризация этилена с ДММ при 1500 кГ/см²
(130°, [ПТБ]=0,07·10⁻³ моль/л, время — 1 час)

Опыт, №	M ₂ , мол. %		Конверсия, вес. %			m_2 , мол. %
	в начале процесса	в конце процесса	общая	этилена	ДММ	
1	0,22	0,17	2,9	2,7	22,9	1,9
2	1,47	1,31	2,5	1,7	13,0	10,6
3	3,00	2,86	1,5	0,8	6,1	18,8
4	3,71	3,27	3,4	1,4	13,2	26,5
5	3,71	3,02	5,5	2,4	21,0	25,0
6	6,15	5,51	4,9	2,2	13,0	28,8

Сравнение данных табл. 4 и 1 свидетельствует о том, что при блочной сополимеризации этилена с ДММ в исследованном диапазоне соотношения мономеров образующиеся сополимеры имеют тот же состав, что и сополимеры, полученные при соответствующих концентрациях ДММ в растворе бензола. Таким образом, отсутствие растворителя в данном случае, по-видимому, не оказывается на фазовом равновесии системы этилен — ДММ.

Приведенные на рис. 3 данные показывают, что во всех случаях наблюдается понижение скорости процесса с увеличением содержания в мономерной смеси эфиров. Это, по-видимому, является результатом стерических затруднений, указанных выше. При сополимеризации образуется неактивный радикал эфиров $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CA}$, который обладает



меньшей склонностью к взаимодействию с мономером M₂, чем с мономером этилена M₁. Поэтому увеличение концентрации эфиров приводит к снижению общей скорости сополимеризации. С другой стороны, противоположность полярностей мономеров ($\epsilon_{\text{этilen}}=-0,20$; $\epsilon_{\text{дмм}}=1,27$; $\epsilon_{\text{дем}}=-1,49$) [11] способствует протеканию реакций перекрестного обрыва цепи, что не только приводит к снижению общей скорости процесса, но и молекулярного веса сополимеров (рис. 3).

Экспериментальная часть

Исследования проводили на установке периодического действия, оборудованной качающимися автоклавами объемом 200 и 625 мл, рассчитанными на давление 500 и 1500 кГ/см² соответственно. Методика проведения опытов и чистота исходных веществ (этилен, инициатор, растворитель) были теми же, что в работах [12, 13].

В работе использовали эфиры, имеющие физические показатели, соответствующие лит. данным [14]: ДММ — т. кип. 200–202°; d^{20}_{40} 1,150–1,151; n_D^{20} 1,442; ДЭМ — т. кип. 224–226°; d^{20}_{40} 1,067–1,068; n_D^{20} 1,440.

Продукты сополимеризации в зависимости от их состава выделяли и очищали путем переосаждения либо из раствора в бензole ацетоном (для образцов с содер-

жанием ДММ до 15 мол. %), либо из раствора в ацетоне водой с последующей осушкой их в вакууме до постоянного веса. Во всех случаях образования гомополимеров исходных мономеров не наблюдалось, состав сополимеров определяли по результатам элементного анализа на углерод и водород.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по переработке нефти

Поступила в редакцию
21 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. E. C. Norgate, Plast. Today, 1967, № 31, 5.
2. H. Fikentscher, K. Herrlie, E. G. Kastning, Пат. ФРГ 1022796, 1958; Chem. Abstrs, 54, 13745, 1960.
3. R. L. Alexander, H. D. Anspon, F. E. Brown, Пат. США 3466265, 1969; РЖХим, 1970, 18C223.
4. Г. Маэмото, И. Фудзии, Яп. пат. 18784, 1968; РЖХим, 1969, 11C226.
5. F. E. Brown, G. E. Ham, J. Polymer Sci., A2, 3623, 1964.
6. R. Roberts, R. D. Lundberg, N. L. Zutty, J. Polymer Sci., A3, 3977, 1965.
7. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 279, 1950.
8. А. И. Езриев, Э. Л. Брохина, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., А11, 1670, 1969.
9. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
10. A. Ogszagh, Nucleonika, 10, 177, 1965.
11. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 600.
12. Р. А. Тертерян, Ю. И. Бараш, Л. Н. Шакина, Высокомолек. соед., А10, 1673, 1968.
13. Р. А. Тертерян, Высокомолек. соед., А11, 1793, 1969.
14. А. Вайсбергер, Э. Проксгаузер, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 158.