

бутилхлорида, который улавливали в низкотемпературной ловушке. Экстракцию образцов с целью определения количества гель-фракции производили в аппарате Сокс-хлета диметилформамидом.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20 для образцов, запрессованных с КВг. Термомеханические кривые снимали при постоянно приложенной нагрузке $0,8 \text{ кг}/\text{см}^2$ и скорости нагревания $100 \text{ град}/\text{час}$.

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

Поступила в редакцию
28 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. D. L. Herring, C. H. Douglas, *Inorg. Chem.*, 4, 1012, 1965.
2. И. М. Райгородский, Диссертация, 1970.
3. H. R. Allcock, R. J. Best, *Canad. J. Chem.*, 42, 447, 1964.
4. B. W. Fitzsimmons, R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1735.
5. В. Н. Пронс, М. П. Гринблат, А. Л. Клебанский, В. В. Королько, Г. А. Николаев, Л. Н. Соловьева, Авт. свид. 271021, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 17.
6. H. R. Allcock, R. Z. Kugel, *Inorg. Chem.*, 5, 1016, 1964.
7. В. Г. Сартания, В. В. Киреев, В. В. Коршак, *Ж. общ. химии*, 43, 681, 1973.

УДК 541.64:547(313.2+35)

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛТРИЭТИЛОЛОВОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

*С. М. Самойлов, Н. А. Платэ, В. В. Мальцев,
В. Н. Монастырский*

Сополимеризация винилстанинов с другими винильными мономерами представляет интерес, в частности, для выяснения влияния оловоорганической группировки на реакционную способность винильной группы, а также для целей модификации полимеров. В литературе описана радикальная сополимеризация винилтриэтилолова (ВТЭО) с винилхлоридом (ВХ) [1], винилтриметил- (или -трибутил-) олова со стиролом или MMA [2], причем в этих реакциях активность винилстанинов оказалась очень низкой.

В этой связи представлялось целесообразным изучить особенности радикальной сополимеризации винилстанинов с этиленом — мономером, в котором минимальны полярные и стерические эффекты. Именно в реакции с этиленом удобно также оценить абсолютную реакционную способность оловоорганического мономера [3]. В данной работе изучали сополимеризацию этилена с ВТЭО (в масле, при 1400 atm , 160° , в присутствии ди-трет.бутилперекиси [4]).

ВТЭО, т. кип. $174-5^\circ/750 \text{ torr}$, $n_{D}^{20} 1,4783$, $d_4^{20} 1,195 \text{ g}/\text{cm}^3$, получали из $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ через $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ в соответствии с методикой [5, 6]. Характеристика этилена, методика сополимеризации (в качающемся автоклаве объемом 100 см^3 , куда загружали от 2,5 до 80 мл ВТЭО), очистки сополимеров, расчета состава смеси мономеров, определения элементного состава сополимеров (Sn по минеральному остатку) описаны в [7, 8]. В условиях реакции смесь мономеров была, по-видимому, гомогенной, на что указывают однородность сополимеров по составу и полная растворимость ВТЭО в *n*-гептане, моделирующем сжатый этилен. Конверсия ВТЭО не превышала 10 мол. %, а этилен периодически вводили в автоклав для поддержания давления на постоянном уровне, и поэтому в большинстве опытов состав смеси мономеров мало менялся в процессе реакции. Концентрацию инициатора меняли от $5,5 \cdot 10^{-5}$ до $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/\text{л}$, причем в контрольных опытах без ВТЭО инициатор вводили в 4 мл *n*-гептана. Продолжительность реакции составляла 30 мин., выход сополимеров в большинстве опытов 0,5—10 г, в отдельных случаях до 28 г, содержание в них ВТЭО — до 50 вес. %.

Сополимеры фракционировали на 10—15 фракций дробным растворением в смесях этилцеллозоль — ксиол на колонке с кварцевой насадкой при 128° с последующим осаждением этанолом, а низкомолекулярные сополимеры — дробным растворением в бензоле и ксиоле при нагревании или осаждением ацетоном из раствора в ксиоле при комнатной температуре. Образцом сравнения при ДТА служило вазелиновое масло (навески образцов 0,1 г), термопары (меди-константан диаметром 0,1 мм) погружали непосредственно в расплавленные сополимеры, температуру изменяли в пределах 20—200° со скоростью 2 град/мин, кривые записывали чувствительным двухкоординатным потенциометром оригинальной конструкции [9]. Молекулярные веса \bar{M}_v сополимеров с содержанием до 5 мол.% ВТЭО рассчитывали из данных по вязкости растворов в декалине при 100°, пользуясь уравнением для полиэтилена низкой плотности.

В процессе реакции действительно образуется продукт, содержащий химически связанные с этиленом звенья ВТЭО, так как для каждого из подвергнутых фракционированию образцов (независимо от его \bar{M}_v и состава) большинство фракций по своему составу было близко к нефракционированному сополимеру, и композиционная неоднородность этих фракций не превышала нескольких мол.%. В то же время, судя по $[\eta]$ отдельных фракций одного и того же сополимера, значения которой различались в 100 и более раз, сравнительная однородность по составу сочетается в сополимерах с широким МВР. Так например, сополимер с $[\eta]=0,77$ и средним содержанием ВТЭО 0,8 мол.% имел следующий фракционный состав.

Фракция, №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Содержание фракций, вес. %	6,7	5,7	6,9	11,2	9,6	8,5	14,3	12,3	14,1	4,1	0,7
ВТЭО во фракции, мол. %	0,6	0,8	0,5	0,8	0,6	0,5	0,8	0,9	4,7	0,8	1,6

При этом $[\eta]$ фракций 2, 6 и 8 составляла 0,02, 0,76 и 0,90 соответственно.

Обнаружено, что ВТЭО вступает в реакцию по двойной связи и не изменяет при этом свой химический состав (совпадение данных по составу сополимера, рассчитанных, исходя из этого предположения, по элементному анализу на С или Sn). Об этом же свидетельствуют ИК-спектры продуктов сополимеризации, где с повышением содержания ВТЭО растет интенсивность полос поглощения C-Sn (506, 666 и 1190 см⁻¹), из которых полоса 1190 см⁻¹ относится к группе Sn(C₂H₅)₃ [4, 10, 11]. Сильные полосы поглощения винильной группы около 465 и 960 см⁻¹, которые присутствуют в спектре мономера ВТЭО, в спектрах сополимеров полностью пропадают или очень ослабляются. С ростом содержания ВТЭО интенсивность поглощения углеводородного скелета макромолекул изменяется, как в случае типичных сополимеров этилена, и заметно растет интенсивность полосы поглощения около 1015 см⁻¹, характерной для спектров ВТЭО и поливинилтриэтилолова. Кроме того, в продуктах реакции этилена с насыщенным соединением Sn(C₂H₅)₄, которые могли содержать Sn за счет передачи цепи, обнаружено значительно меньше Sn (по-видимому, в виде концевых групп), чем в сополимерах этилена с ВТЭО, и, в частности, при концентрации Sn(C₂H₅)₄ в смеси мономеров <5 мол.% в продуктах реакции Sn найдено не было.

Кривая состава сополимера, рассчитанная по данным, полученным при неглубоких степенях конверсии, приведена на рис. 1. Среднее значение эффективных констант сополимеризации составляет: $r_1=3,5\pm1,0$ и $r_2\rightarrow0$, что указывает на низкую активность мономера ВТЭО(M_2) в реакции с макrorадикалами обоего вида и согласуется с очень низкой активностью ВТЭО в радикальной гомополимеризации [12]. Среднее содержание звеньев ВТЭО как в высокомолекулярных (7—10 звеньев на молекулу), так и в низкомолекулярных сополимерах (2—3 звена на молекулу) незначительно, а кривая состава этилена и ВТЭО типична для случая, когда один из мономеров неактивен при радикальной гомополимеризации [13].

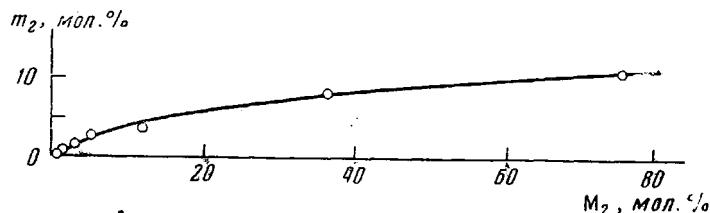


Рис. 1. Кривая состава сополимеров этилена (M_1) и ВТЭО (M_2)

Особенности кинетики сополимеризации этилена и ВТЭО обусловлены, по-видимому, ингибионным характером этой реакции вследствие образования неактивных макрорадикалов со звеньями ВТЭО на конце. Действительно, в большом диапазоне состава смеси мономеров средняя скорость сополимеризации при одинаковом составе смеси пропорциональна концентрации инициатора приблизительно в первой степени (рис. 2). Последнее означает, что фактически вся реакция носит ингибионный характер [14]. Кроме того, при одинаковой концентрации инициатора с ростом содержания ВТЭО в смеси мономеров уже при незначительной (до 5 мол. %) концентрации ВТЭО происходит резкое снижение скорости реакции и \bar{M}_v сополимеров (рис. 3). При этом только снижение \bar{M}_v можно отнести

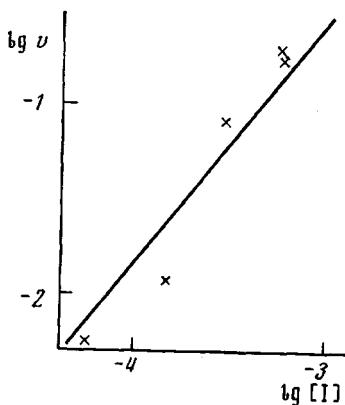


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации этилена и ВТЭО (v , моль/л·сек) от концентрации инициатора ($[I]$, моль/л) в реакционной смеси при $[ВТЭО]=1,6$ мол. %

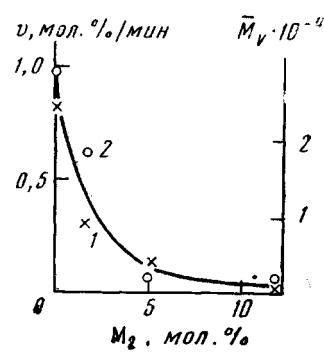


Рис. 3. Зависимость средней скорости сополимеризации (1) и молекулярного веса сополимеров (2) от содержания ВТЭО в реакционной смеси при $[I]=2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л

к передаче цепи через мономер ВТЭО, так как при использовании вместо ВТЭО насыщенного производного $Sn(C_2H_5)_4$ при прочих равных условиях \bar{M}_v продуктов реакции также заметно снижается. Скорость же полимеризации этилена в присутствии $Sn(C_2H_5)_4$ снижается незначительно. Таким образом, как мономер ВТЭО характеризуется низкой «общей реакционной способностью».

Пониженная активность мономеров и радикалов (по-видимому, вследствие $(p-d)_{\pi}$ -сопряжения в молекуле) — характерное свойство винилстанианов. Действительно, при радикальной сополимеризации ВТЭО с ВХ, винилтриметил- (или -трибутил-)олова со стиролом или ММА кривые состава аналогичны кривой для этилена и ВТЭО, константы сополимеризации винилстанианов близки к нулю и значительно ниже, чем сомономеров;

в сравнении с большинством других мономеров значения Q и e винилстанинов соответственно низкие и высокие [2], скорость сополимеризации и \bar{M}_n продуктов быстро уменьшаются с ростом содержания винилстанинов в реакционной смеси. Вместе с тем отметим, что скорость сополимеризации этилена и ВТЭО при одинаковом мольном составе смеси мономеров и меньшей (на два порядка) концентрации инициатора была заметно выше, чем при сополимеризации винилстанинов с другими мономерами, возможно, как следствие высокого давления при методике, принятой в данной работе.

С падением \bar{M}_n при увеличении содержания в сополимерах ВТЭО эти сополимеры изменялись от белых пластических масс, хорошо прессовавшихся в прозрачные эластичные пленки, до серых липких воскоподобных веществ с оцененным криоскопически в нафталине \bar{M}_n 1000–1500; при этом возрастали плотность, а также растворимость в углеводородах сополимеров, например разрывная прочность 130 кГ/см², плотность 0,95 г/см³ при содержании ВТЭО в сополимере 6 вес. %.

По данным ДТА (рис. 4) до ~1 мол. % ВТЭО степень кристалличности сополимеров несколько выше, чем контрольного полиэтилена (за счет снижения молекулярного веса [15]). Дальнейшее повышение содержания звеньев ВТЭО снижает температуру плавления и кристаллизации, а также содержание кристаллической фазы, и при ~3 мол. % ВТЭО сополимеры становятся полностью аморфными.

Наличие звеньев ВТЭО способствует спшиванию сополимеров, причем при температуре до ~200° этот процесс сопровождается, по-видимому, отщеплением этильных групп от атома Sn (повышенное содержание Sn в гель-фракции). При более высокой температуре, как об этом свидетельствуют данные термогравиметрии, происходит элиминирование групп Sn(C₂H₅)₃ (особенно интенсивно около 310°). Сшиванием обусловлено закономерное уширение пиков ДТА и снижение температуры плавления при повторных исследованиях этим методом образцов сополимеров с содержанием ВТЭО выше 1 мол. %.

Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчева АН СССР

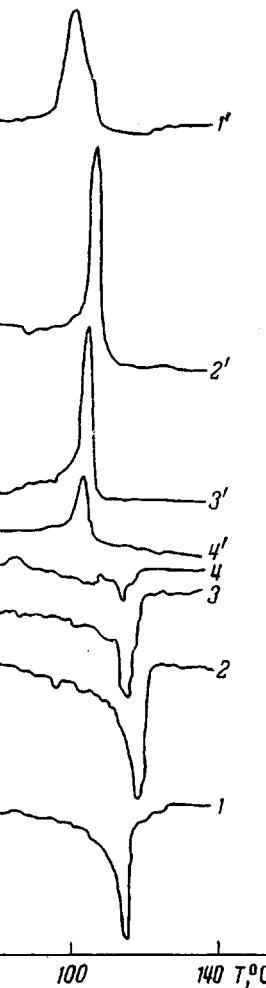


Рис. 4. Кривые ДТА сополимеров, содержащих 0 (1, 1'), 0,8 (2, 2'), 1,6 (3, 3') и 2,7 мол. % ВТЭО (4, 4') при нагревании (1–4) и охлаждении (1'–4')

Поступила в редакцию
3 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Плата, Т. Б. Заварова, В. В. Мальцев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, В. А. Каргий, Высокомолек. соед., А11, 803, 1969.
2. Y. Minoura, Y. Suzuki, Y. Sakanaka, H. Doi, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2757, 1966.

3. Н. А. Зутти, Р. Д. Буркхарт, Сб. Сополимеризация, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1971, стр. 445.
 4. С. М. Самойлов, Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, В. Н. Монастырский, В. А. Каргин, Пат. ФРГ 2046730, 1972; Англ. пат. 1303097, 1973.
 5. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Ж. общ. химии, 29, 2042, 1959.
 6. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1491.
 7. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., А14, 499, 1972.
 8. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., Б14, 595, 1972.
 9. С. М. Самойлов, Л. Е. Калмыков, Б. А. Френкель, Заводск. лаб., 34, 1537, 1968.
 10. Н. А. Платэ, В. В. Мальцев, Высокомолек. соед., 8, 1890, 1966.
 11. В. В. Мальцев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А12, 182, 1970.
 12. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 178.
 13. Дж. П. Хоган, Сб. Сополимеризация, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1971, стр. 90.
 14. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
 15. С. М. Самойлов, М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 1316, 1967.
-

УДК 541.64:542.952

О ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЯХ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Е. Н. Зильберман, Е. М. Переплетчикова,
Е. Н. Гетманенко, Э. Г. Померанцева*

ПВХ при деструкции в инертной среде в относительно мягких условиях (до 200°) подвергается внутримолекулярному дегидрохлорированию с образованием в макромолекулах полиеновых участков линейного строения. Возможны также превращения, приводящие к структурированию полимера: межмолекулярное дегидрохлорирование, в результате которого двойные связи не образуются, и взаимодействие между дегидрохлорированными участками макроцепей, которое идет по схеме реакции диенового синтеза [1–5].

Дегидрохлорирование и структурирование ПВХ катализируется хлористым водородом, выделяющимся при деструкции полимера [1–3].

Представляло интерес изучить влияние температуры и степени дегидрохлорирования на протекание внутри- и межмолекулярных процессов при деструкции порошкообразного ПВХ и в частности выяснить, начинаются ли оба процесса одновременно или один из них является первичным, а другой – вторичным. В работе [6] в результате сравнения данных по дегидрохлорированию ПВХ в органических растворителях и УФ-спектров, полученных продуктов показано, что при 175° внутримолекулярная деструкция предшествует образованию сетчатой структуры.

В данной работе для оценки структурирования порошкообразного ПВХ на начальных стадиях деструкции определяли количество отщепившегося хлористого водорода и количество двойных связей в продукте реакции, для чего использовали недавно разработанную методику анализа, основанную на присоединении бромных паров [5]. В отличие от спектрального метода этот метод позволяет определить степень ненасыщенности не только в растворимых, но и в частично растворимых полимерах. Наличие разности между количеством дегидрохлорированных и виниленовых звеньев указывает на протекание межмолекулярных реакций при деструкции ПВХ. Относительная ошибка метода ±5%.