

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1976

УДК 541.64:547 (313.2+344)

**РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА
С ИЗОПРОПЕНИЛКАРБОРАНОМ ИЛИ С ВИНИЛФЕРРОЦЕНОМ
ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

C. M. Самойлов, B. N. Монастырский, A. F. Жигач

Изопропенилкарборан (ИПК) и винилферроцен (ВФЦ) реагируют главным образом по двойным связям, хотя ферроценсодержащие полимеры можно получать также при реакции этилена с ферроценом (ФЦ). Полимеры, полученные из ВФЦ и ФЦ, имеют различное строение. При небольшом содержании ИПК и ВФЦ в реакционной смеси относительная активность этих мономеров выше, чем этилена ($r_e < 1$). Скорость термоокислительной деструкции продуктов, содержащих ИПК и ферроценовые звенья, меньше чем ПЭНП. С ростом содержания ИПК и ВФЦ плотность сополимеров повышается.

В связи с интенсивным исследованием радикальной сополимеризации соединений с карборановой или ферроценовой группами около двойной связи [1—14] представляет интерес еще совершенно не исследованная радикальная сополимеризация под давлением этилена с изопропенилкарбораном (ИПК) и винилферроценом (ВФЦ), тем более, что таким путем можно модифицировать полиэтилен низкой плотности [15—18].

Этилен (из нефти) сополимеризовали с 99%-ным ИПК (т. пл. 46°, т. кип. 280°) и сублимированным ВФЦ (т. пл. 47°) в автоклаве объемом 100 или 140 см³, в большинстве случаев при 1400 ат, 160° с ди-трет.бутилперекисью [19, 20]. Далее элементоорганические мономеры обозначены как ш. Продолжительность реакции составляла 7—90 мин., концентрация инициатора $3 \cdot 10^{-4}$ — $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, выход сополимеров 0,5—30 %. Сополимеризацию ИПК вели в массе или в присутствии *n*-гептана, так как ИПК растворим в алифатических углеводородах. Растворимость ИПК в *n*-алканах ($C_{18}-C_6$) заметно возрастает с уменьшением числа С-атомов и, например, для *n*-гептана составляет при комнатной температуре 0,74 г/мл растворителя или 0,45 г/мл раствора, а выше ~50° ИПК растворим в *n*-гептане полностью. Неко-

**Радикальная сополимеризация этилена с ИПК
(1400 ат, 160°, 30 мин., реакционный объем 140 см³*)**

Опыт, №	Исходная смесь			Конверсия		Исходная смесь	Конверсия			ИПК в сополимере, мол.-%	
	ИПК, мол.-%	перекись· 10^3 , моль/л	гептан, мол./л	суммарная, мол.-%	ИПК, %		Опыт, №	ИПК, мол.-%	перекись· 10^3 , моль/л	гептан, моль/л	
1	1,0	0,6	0	4,8	11,6	2,4	6	5,3	5,2	0,6	4,2
2	1,2	0,3	0,6	1,6	3,6	2,7	7	8,5	5,2	0,6	1,9
3	1,7	0,6	0,6	2,1	4,3	3,5	8	9,5	8,6	2,0	3,0
4	2,5	1,7	0,6	5,7	7,0	3,1	9	12,5	18,0	0,5	11,2
5	3,8	3,5	0,6	5,1	6,2	4,6	10	40	69,0	5,5	13,0
											8,1
											25,4

* В опытах 9 и 10 продолжительность реакции 120 и 180 мин. соответственно; в опыте 9 реакционный объем 385 см³.

торые данные по сополимеризации ИПК представлены в таблице. В том случае, когда реакцию вели в течение 30 мин. при содержании 1,8 мол.% ИПК и $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л перекиси в исходной смеси, получали (ниже приведены следующие данные: содержание гептана в исходной смеси, моль/л – ИПК в сополимере, мол.% – выход сополимера, г): 0,45–2,9–3,0; 0,6–3,4–4,0; 0,75–3,2–5,4; 0,9–2,7–4,9; 1,1–3,0–4,5.

Ввиду низкой растворимости ВФЦ и ферроцена (ФЦ) * в *n*-алканах с этими *ш* реакцию проводили в присутствии растворителя – бензола. При 1 мол.% ВФЦ, 2,3 моль/л бензола и $\sim 10^{-2}$ моль/л инициатора в исходной смеси за 90 мин. получали (приведены: температура реакции, °С – суммарная конверсия мономеров, мол.% – ВФЦ в сополимере, мол.%): 87 ** – 0,5–9,9; 140–2,5–3,7; 160–6,7–3,3; 180–2,7–3,1. В одинаковых условиях (1400 ат, 160°, 90 мин., 1 мол.% *ш*, 0,027 моль/л инициатора и 2,3 моль/л бензола в исходной смеси) получали 6,8 г продукта с 2,8 мол.% ВФЦ и 14,6 г продукта с 0,4 мол.% ФЦ, причем в обоих случаях относительная вязкость раствора в декалине при концентрации 0,44 г/дл была 1,112. Продукты содержали значительно меньше ФЦ, чем исходная смесь, независимо от условий реакции с ФЦ (опыты в интервале 140–200°, 400–1500 ат, до ~ 15 мол.% ФЦ и до 0,15 моль/л инициатора в исходной смеси).

Сополимеры переосаждали из бензола или ксиола в ацетон или спирт и вакуумировали до постоянного веса; они содержали до 70 вес.% ИПК и до 50 вес.% ВФЦ. Среднее число *n* звеньев *ш* в одной макромолекуле можно оценить (ориентировочно) следующим образом (приведены значения *ш*, мол.%/*n*) для ИПК: 0,6/3, 1,1/4, 1,9/7, 2,6/10, 3,4/15, 4,6/16, 6,2/9, 19,8/10 и для ВФЦ: 1,1/5, 1,5/8, 2,8/11, 3,3/7, 5,6/10. Состав сополимеров, рассчитанный по содержанию С, был близок к составу по В или Fe, например 62,3 и 60,9 вес.% ИПК, 16,7 и 16,4 вес.% ВФЦ.

О ММ полимеров судили по криоскопическим (нафталине), а при незначительном содержании *ш* по вискозиметрическим (декалин, 100°) данным; в последнем случае расчет вели как для ПЭНП ***. Фракционирование проводили на колонке с насадкой растворением при 128° в смесях этилцеллозоль – ксиол с последующим осаждением этанолом (потери 10–20 вес.%). Содержание (Р) *n* фракций рассчи-

тывали как $\sum_{i=1}^{n-1} P_i + \frac{1}{2} P_n$. При дробном растворении в кипящем бензоле и ксиоле из сополимеров с ВФЦ, синтезированных в растворе, выделили близкие, а из сополимера, полученного в массе, различные по составу фракции, причем в последнем случае бензольная фракция содержала почти 100 вес.% ВФЦ. Деструкцию измельченных образцов весом ~ 10 мг измеряли термогравиметрическим методом на воздухе. В ИК-спектрах (пленки) сополимеров с ИПК нашли полосы поглощения (с – сильная) около 720 (с), 730 (с), 885, 915, 930, 1005, 1015 (с), 1075 (с), 1130, 1150, 1177, 1305 (с), 1365, 1380 (с), 1460 (с), 1720, 2020, 2580 (с), 2840 (с), 2880–2940 (с), 3090, 3600 cm^{-1} . В спектрах сополимеров, содержащих 19,8 и 25,4 мол.% ИПК (таблетки КВГ), присутствовала слабая полоса около 1620 cm^{-1} .

Изученные продукты представляли собой во всем диапазоне состава твердые пластичные массы, растворимые в ароматических углеводородах и прессовавшиеся (исключая низкомолекулярные образцы) при 130–170° в прозрачные эластичные пленки. Ряд образцов, содержащих 2–3 мол.% *ш*, имели сопротивление разрыву и относительное удлинение при растяжении не менее 100 $\text{kG}/\text{см}^2$ и 300% соответственно. Сополимеры с высоким содержанием ИПК представляли собой хрупкие вещества, растворимые в ароматических углеводородах, ацетоне и эфире и не растворимые в этаноле. Сополимер, содержащий 19,8 мол.% ИПК, имел плотность $\sim 1 \text{ g}/\text{cm}^3$. Ферроценсодержащие продукты, как правило, темно-красного цвета. Отдельные образцы, особенно с ВФЦ, частично были белые и полностью окрашивались только при нагревании (по элементному анализу и ИК-спектрам химический состав сополимеров при этом не менялся), что, вероятно, связано [21] со склонностью ферроценовой группы к окислительно-восстановительным процессам.

ИПК и ВФЦ реагируют с этиленом и основном по двойным связям без изменения химического строения *ш* (совпадение состава сополимеров, независимо рассчитанного по содержанию С или элементоорганических атомов). Для сополимеров ИПК и ВФЦ пропадает поглощение двойной связи *ш* $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ ****, присутствуют характерные полосы ПЭ (720, 730,

* Сублимированный ФЦ, т. пл. 173°.

** Инициатор – ДАК.

*** ММ (~3000) сополимера, содержащего 19,8 мол.% ИПК, определили по данным гель-хроматографии и вискозиметрии.

**** Широкие полосы в интервале 1550–1750 cm^{-1} в спектрах ферроценовых полимеров относятся к ферроценовой группе [22].

1370, 1470 см^{-1}), карборановой (2600, 3100 см^{-1}) и ферроценовой групп (815, 1000, 1100 см^{-1}), и интенсивность поглощения элементоорганических групп закономерно возрастает с увеличением содержания m . Передача цепи играет, по-видимому, второстепенную роль, так как в среднем макромолекулы сополимеров содержат по несколько звеньев m .

Вместе с тем, при реакции этилена с ФЦ, в котором нет двойных связей, также образуются продукты с заметным (до ~20 вес. %) содержанием ФЦ и ММ до ~10 000. Однако при одинаковых условиях реакции продукты содержат значительно больше ВФЦ чем ФЦ, и эти данные непосредственно свидетельствуют, что ВФЦ реагирует главным образом именно по

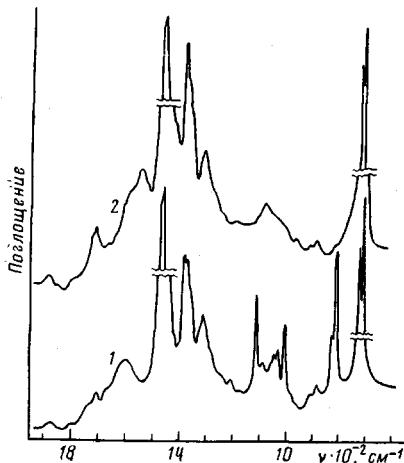


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры продуктов реакции этилена с ВФЦ (1) и ФЦ (2); содержание m в полимерах 1,6 мол. %

Рис. 2. Фракционный состав сополимеров этилена с 1,2 мол. % ФЦ (1), 1,7 мол. % ВФЦ (2) (точки с координатами 7,5 мол. %, 71,5 вес. % и 30,7 мол. %, 76,7 вес. % на рисунке не показаны), 1,4 мол. % ИПК (3) и 2,4 мол. % ИПК (4)

Кривые 1 и 2 — для сополимеров, полученных в бензоле; 3 и 4 — в присутствии гептана и в массе соответственно

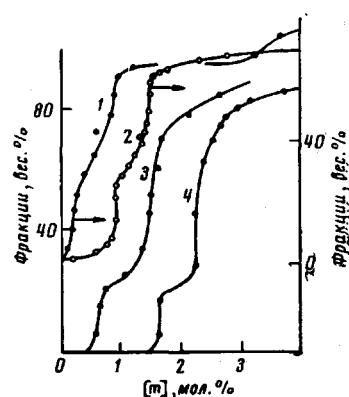


Рис. 2

двойным связям. Продукты реакции этилена с ВФЦ и ФЦ имеют, по всей вероятности, различную структуру. Сопоставляя ИК-спектры полимеров с одинаковым содержанием m , можно видеть, что для сополимеров с ВФЦ отчетливо выражены характерные полосы химически не связанного ФЦ (рис. 1). Если не принимать во внимание поглощение ПЭ, спектр сополимеров с ВФЦ практически аналогичен спектру гомополимера ВФЦ, в котором звенья ВФЦ сохраняют свою химическую структуру и являются боковыми по отношению к основной цепи [21]. Для продуктов реакции с ФЦ к ферроценовым звеньям можно отнести только одну достаточно интенсивную полосу ~1080 см^{-1} , которая при этом сильно размыта. Судя по тому, что в продуктах реакции с ФЦ одна макромолекула может содержать несколько (2–5) звеньев m , можно предположить, что ФЦ реагирует с этиленом, как при полирекомбинации вследствие отрыва атомов водорода от обоих цикlopентадиенильных колец [23], и ферроценовые звенья попадают в основную цепь полимера.

О фазовом состоянии реакционной смеси можно судить только косвенно. Хорошая растворимость ИПК в n -алканах позволяет, по аналогии, считать, что при небольшом содержании ИПК смесь этилена и ИПК была гомогенной при сополимеризации в массе и тем более в присутствии гептана. Для ВФЦ и ФЦ следует иметь в виду, с одной стороны, возможность расслоения смеси мономеров в условиях реакции (низкая растворимость

этих m в n -алканах), а с другой,— гомогенизацию среды под влиянием растворителя (бензола). При 1400 ат и 160° система этилен—ПЭ гомогенна во всем диапазоне состава при ММ ПЭ $\leq 20\,000$ [24]. Принимая во внимание, что ММ контрольного ПЭ 15 000—30 000 (в зависимости от условий реакции), что ММ сополимеров быстро уменьшается с ростом содержания m в реакционной смеси и что звенья сомономеров повышают растворимость ПЭ, можно допустить, что для всех m в подавляющем большинстве случаев продукты реакции оставались растворенными в реакционной смеси.

Со сказанным согласуется фракционный состав сополимеров (рис. 2). Сополимеры с небольшим содержанием ИПК практически однородны по

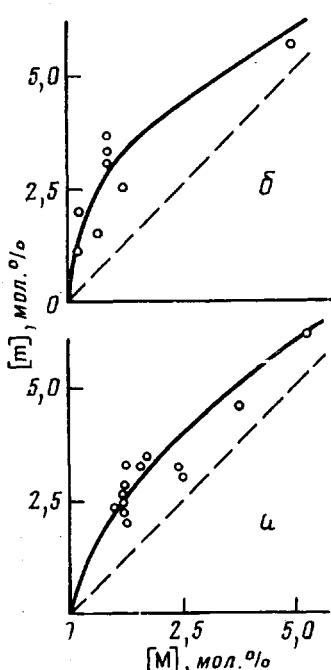


Рис. 3

Рис. 3. Начальный участок кривых состава этилена и ИПК (a) и этилена и ВФЦ (b); $[M]$ — содержание сомономера в исходной смеси, $[m]$ — в сополимере; пунктиром показана линия эквимольного состава

Рис. 4. Зависимость плотности сополимеров от содержания m для сополимеров с ИПК (1) и ВФЦ (2)

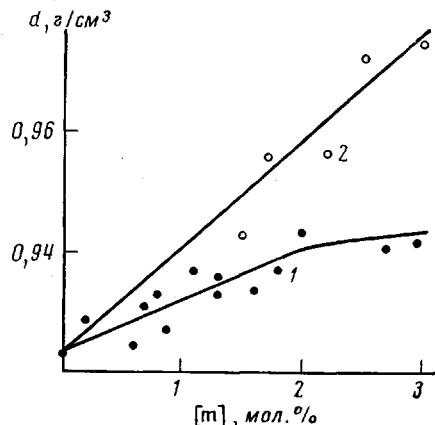


Рис. 4

композиционному составу, независимо от количества растворителя в реакционной смеси. Для сополимеров ВФЦ, полученных в растворе, имеется неоднородность, обусловленная наличием фракций с повышенным содержанием m , но в основном эти сополимеры также состоят из фракций, которые близки по составу к среднему составу сополимеров (такой же характер имеет композиционный состав продуктов с ФЦ, полученных в растворе). В то же время в сополимерах ВФЦ, полученных в массе, по-видимому, есть фракция гомополимера ВФЦ. Гомогенный характер сополимеризации этилена с небольшими количествами ИПК согласуется так же с тем, что заметное изменение содержания гептана в реакционной смеси практически не сказывается на составе и выходе этих сополимеров.

Таким образом, при небольшом содержании m в реакционной смеси сополимеризация этилена и ИПК уже в массе происходит, по-видимому, в гомофазных условиях, а для ВФЦ гомогенизация среды наступает только в присутствии растворителя, как это практически имело место в данной работе.

О кривых состава рассматриваемых систем, построенных для неглубокой суммарной конверсии мономеров (<10 мол. %), можно сказать следующее. При небольшом содержании ИПК и ВФЦ в реакционной смеси (до 5—15 мол. %, при 160°) кривые состава этилена как с ИПК, так и с ВФЦ

(рис. 3) лежат выше линии азеотропа и соответствуют $\gamma < 1$ (обогащение сополимеров ВФЦ в области начального участка кривой состава имеет место при температурах синтеза 80—180°). При дальнейшем увеличении содержания ИПК в реакционной смеси кривая состава пересекает линию азеотропа и соответствует пониженной относительной активности ИПК в сравнении с этиленом, что коррелирует с невозможностью осуществить радикальную гомополимеризацию ИПК [6]. Кривую состава этилена и ВФЦ в области больших концентраций ВФЦ в реакционной смеси не исследовали. Судя по тому, что в сополимерах этилена с ВФЦ были обнаружены фракции с содержанием ВФЦ до ~30 мол.%, можно предположить, что с ростом содержания ВФЦ в реакционной смеси содержание ВФЦ в сополимерах будет повышаться. Такое заключение согласуется со способностью ВФЦ к радикальной гомополимеризации [11—13].

С ростом содержания m в исходной смеси (при прочих равных условиях) происходит быстрое снижение скорости сополимеризации и уменьшение ММ продуктов до нескольких тысяч. В этом смысле активность ИПК и ВФЦ в реакции с этиленом аналогична активности этих m при сополимеризации с другими мономерами, так как для других систем скорость сополимеризации и ММ продуктов тоже быстро снижаются с увеличением содержания ИПК и ВФЦ в реакционной смеси. Кроме того, сополимеры ИПК с другими мономерами отличаются низким содержанием m . Скорость сополимеризации ИПК и ВФЦ с этиленом, по-видимому, пропорциональна концентрации инициатора в степени ~0,5. Реакция с ФЦ носит ингибиционный характер (прямая пропорциональность между скоростью реакции и концентрацией инициатора, затухание реакции при продолжительности 10 мин.).

С ростом содержания ИПК и ВФЦ плотность сополимеров увеличивается, причем плотность сополимеров с ВФЦ растет быстрее (рис. 4). Введение в ПЭ небольших количеств звеньев ИПК и ВФЦ приводит к понижению температуры плавления и кристаллизации ПЭ (по ДТА), как это обычно имеет место для сополимеров этилена.

Термоокислительная деструкция продуктов, содержащих ИПК и ферроценовые звенья, происходит с заметно меньшей скоростью, чем ПЭНП (например, для контрольного ПЭ и сополимера, содержащего 4,6 мол.% ИПК, в изотермическом режиме при 340° потеря веса через 2 часа составляет 60 и 23 вес.%; при нагреве со скоростью 400 град/час потеря веса этих продуктов происходит в основном при 370 и 430° соответственно). При этом характерная особенность ферроценсодержащих продуктов — практически постоянная скорость термоокислительной деструкции в изотермическом режиме (например, при 340° — 12 и 15 вес.%/час при содержании 2,8 мол.% ВФЦ и 1,2 мол.% ФЦ соответственно; в этих же условиях деструкция ПЭ в течение первых 10 мин. — 30 вес.%).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по переработке нефти

Поступила в редакцию
20 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Sh. L. Clark, J. T. Duke, T. B. Larchar, W. K. Taft, Пат. США 3093687, 1963.
2. J. Green, N. Mayes, Пат. США 3301836, 1967.
3. A. C. Haven, Пат. США 2821512, 1958.
4. M. G. Baldwin, S. F. Reed, Пат. США 3718633, 1973.
5. В. В. Коршак, И. Г. Саришвили, А. Ф. Жигач, Б. А. Акимов, Л. А. Ефремова, Высокомолек. соед., Б12, 751, 1970.
6. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., A3, 3275, 1965.
7. S. F. Reed, J. Polymer Sci., 10, A-1, 1557, 1972.
8. S. F. Reed, J. Polymer Sci., 9, A-1, 825, 1971.
9. Ch. U. Pittman, P. L. Grube, J. Polymer Sci., 9, A-1, 3175, 1971.
10. Ch. Aso, T. Kunitake, T. Nakashima, Kogyo kagaku zasshi, 72, 1411, 1969.

11. M. G. Baldwin, K. E. Johnson, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2091, 1967.
 12. F. S. Arimoto, A. C. Haven, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6295, 1955.
 13. J. C. Lai, Th. Rounsfell, Ch. U. Pittman, J. Polymer Sci., 9, A-1, 651, 1971.
 14. Ch. U. Pittman, R. L. Voges, J. Elder, J. Polymer Sci., B9, 191, 1971.
 15. С. М. Самойлов, Е. П. Саморокова, В. Б. Лосев, В. Н. Монастырский, Авт. свид. 328103, 1971; Бюлл. изобретений, 1973, № 21.
 16. С. М. Самойлов, Е. А. Зимакова, В. Н. Монастырский, Авт. свид. 248213, 1969; Бюлл. изобретений, 1973, № 31.
 17. С. М. Самойлов, С. Т. Пудовик, Л. С. Семенова, В. И. Иванов, Е. П. Саморокова, Б. Р. Пигур, В. Н. Монастырский, XVIII конференция по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 196.
 18. С. М. Самойлов, Е. В. Кузнецов, Е. А. Зимакова, В. Н. Монастырский, V Всесоюзное координированное совещание по полиолефинам, Ленинград, 1969, стр. 26.
 19. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., А14, 499, 1972.
 20. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., Б14, 595, 1972.
 21. Ch. Aso, T. Kunitake, T. Nakashima, Makromolek. Chem., 124, 232, 1969.
 22. E. R. Lippincott, R. D. Nelson, Spectrochim. acta, 10, 307, 1958.
 23. Е. А. Зимакова, Сб. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, под ред. В. В. Коршака, «Наука», 1966, стр. 242.
 24. P. Ehrlich, G. A. Mortimer, Advances Polymer Sci., 7, 386, 1970.
-