

УДК 541.64:547.(313.2+314.2)

© 1991 г. Л. Н. Руссиян, П. Е. Матковский, В. Н. Носкова,
А. Х. Юсупбеков, Л. Н. Распопов, В. М. Рудаков,
В. А. Штаркин

ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С АЦЕТИЛЕНОМ НА КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Изучено влияние различных факторов на кинетику расходования сомономеров в процессе сополимеризации этилена с ацетиленом на ванадий- и титансодержащих комплексных катализаторах и на строение образующихся продуктов. Кинетическим методом показано, что реакционная способность ацетиленна в процессе сополимеризации на комплексных катализаторах превышает реакционную способность этилена. Продукты сополимеризации этилена с ацетиленом окрашены, содержат сопряженные и винильные двойные связи, присоединяют озон, бром, иод и малеиновый ангидрид, проявляют парамагнетизм, содержат значительное количество кристаллической фазы. Все это свидетельствует о том, что они являются блок-сополимерами этилена с ацетиленом. Показано, что блок-сополимеры в процессе совместной полимеризации двух мономеров могут образовываться только при условии $k_{12} \rightarrow 0$ и $k_{21} \rightarrow 0$.

Сшивание полиолефинов позволяет улучшить эксплуатационные характеристики, расширить температурный диапазон и области их применения [1]. В настоящее время разрабатываются несколько направлений решения этой проблемы: сшивка полиолефинов с помощью органических перекисей и излучений высокой энергии, силанольная вулканизация, структурно-химическая модификация полиолефинов в сочетании с наполнением полисопряженными системами (ацетиленовой сажей, полифенил-ацетиленом, поликацетиленом) [2–12]. Все упомянутые методы имеют ограниченное применение, обусловленное их спецификой. Наиболее привлекательным представляется метод структурно-химической модификации полиолефинов. Применяемые в этом методе полисопряженные модификаторы выполняют функции термоинициатора сшивки, сивающего агента, фрагмента образующегося пространственно-структурного материала и антиоксиданта одновременно. Однако структурная микронеоднородность полимеров, а также неравномерное распределение модификатора обусловливают пространственную локализацию химических реакций в некоторых областях полимера. Это неблагоприятно влияет на весь комплекс свойств получаемого материала.

Мы предполагаем, что преодолеть эти затруднения можно, воспользовавшись достижениями в области вулканизации каучуков. Очевидно, что это возможно только при условии разработки методов введения в полиолефины достаточно реакционноспособных углеводородных фрагментов или путем идеального совмещения полиолефинов с реакционноспособными карбоцепными полимерами. Реакционноспособные карбоцепные фрагменты можно включить в полимерные цепи путем сополимеризации этилена или пропилена с конъюгированными, сопряженными или несопряженными диенами, а также с мономерами ацетиленового ряда. Идеальные полимерные смеси упомянутого типа можно получить путем синхронной или последовательной раздельной полимеризации низшего олефина и диена или ацетиленса.

Настоящий цикл исследований направлен на разработку именно этих подходов. Первые результаты были получены в 1966–1969 гг. [13–16].

В последние годы интерес к таким исследованиям сильно возрос, в первую очередь в связи с развитием химии ацетилена [8–12, 17]. Это стимулировало возобновление наших исследований в данной области.

Получение сополимеров этилена с ацетиленом позволило бы по-новому решать вопросы сшивки макромолекул, введения в сополимер различных реакционных групп [8–12, 17]. Кроме того, известно [17], что полиацетилен, допированный различными соединениями, обладает высокой электропроводностью. Однако неудовлетворительные деформационно-прочностные свойства, сложность переработки и низкая стабильность полиацетиленов значительно ограничивают его применение в качестве электропроводящего материала. Есть основания предполагать, что включение в макромолекулы полиацетилене некоторого количества этиленовых звеньев позволит улучшить упомянутые эксплуатационные свойства полиацетиленов.

В связи с изложенным основной задачей настоящего исследования явилось выяснение особенностей сополимеризации этилена с ацетиленом на комплексных металлоорганических катализаторах, включающих соединения титана и ванадия.

Было изучено влияние различных факторов (природы и мольного соотношения компонентов катализатора, мольного соотношения сомономеров в исходной смеси, давления, температуры) на кинетику дифференциального расходования сомономеров в процессе сополимеризации, на реакционную способность мономеров.

Сополимеризацию этилена с ацетиленом изучали в среде гексана на катализитических системах $\text{VOCl}_3\text{-Al(изо-C}_4\text{H}_9)_3$ (ТИБА); TiCl_4 – ТИБА; $\text{Ti(O-}n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ (ТБТ) – ТИБА; $\text{VOCl}_3(\text{TXOB})$ – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (ДЭАХ); TiCl_4 – ДЭАХ; ТБТ – ДЭАХ; ТХОВ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (ЭАДХ); ТБТ – ЭАДХ; ТХОВ – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (СЭА) в интервале температур от 0 до 60° при давлении смеси сомономеров от 0,3 до 1,0 МПа.

Сополимеризацию ацетилен с этиленом проводили в щательно промытом автоклаве из нержавеющей стали 1Х18Н9Т емкостью 1 л в изотермических и изобарических условиях при непрерывном перемешивании реакционной массы. Перед полимеризацией в реактор загружали наполнитель, автоклав вакуумировали до 0,01 мм рт. ст. при нагревании до 60–80° в течение 30 мин, затем охлаждали до комнатной температуры, загружали в него растворитель, устанавливали с помощью термостата заданную температуру, подавали в реактор смесь ацетилен с этиленом до заданного давления, а затем с помощью шприца последовательно вводили компоненты катализатора. Сополимеризацию проводили при постоянном давлении, осуществляя подпитку реактора смесью сомономеров из расходного баллона известного объема.

Состав газовой фазы из баллона, а также из реактора перед началом и по ходу полимеризации определяли хроматографическим методом на приборе ЛХМ-8-МД с ионизационно-пламенным детектором и с колонкой (длина 150 см, диаметр 4 мм), заполненной окисью алюминия А-1 (0,25–0,50 мм), на которую предварительно насытили 5 вес. % аниезона L. После завершения реакции катализатор разрушали этанолом, полученные продукты отмывали этанолом от отработанного катализатора, после чего их сушили в вакууме при 50–60°.

Строение сополимеров этилена с ацетиленом (СЭА) изучали методами озонолиза, ЭПР, ИК- и электронной спектроскопии. Ненасыщенность СЭА определяли на анализаторе двойных связей АДС-2 в суспензии их в CCl_4 при 20°. Спектры ЭПР-сополимера снимали на спектрометре ЭПР-2 КБ ИХФ АН СССР. В качестве эталона для сравнения при количественном определении содержания в сополимере этилена с ацетиленом парамагнитных частиц использовали дифенилпикрилгидразил.

Образцы ПЭ и СЭА для съемки ИК-спектров готовили горячим прессованием в пресс-форме закрытого типа в виде пленок необходимой толщины. Образцы полиацетилены (ПАЦ) готовили в таблетках из KBr (0,5 мг ПАЦ на 200 мг KBr). ИК-спектры указанных продуктов регистрировали на спектрометре «Specord I-75» в области от 400 до 4000 cm^{-1} в следующем режиме: скорость регистрации 150 $\text{cm}^{-1}/\text{мин}$, время записи полного отклонения 4 с, масштаб регистрации 12 $\text{мм}/100 \text{cm}^{-1}$.

Электронные спектры тонких пленок СЭА снимали на спектрометре «Specord UV-VIS».

Рентгенограммы продуктов получали на дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием цилиндрической камеры и пропорционально чувствительного детектора в диапазоне углов дифракции 2θ от 14 до 30°, что позволило регистрировать рефлексы 110 и 200. При этом использовали излучение $\text{CuK}\alpha$ с Ni-фильтром.

Кинетические закономерности расходования сомономеров. Основные исследования по изучению сополимеризации этилена с ацетиленом выполнены на катализитической системе ТХОВ – ТИБА (I). Установлено, что

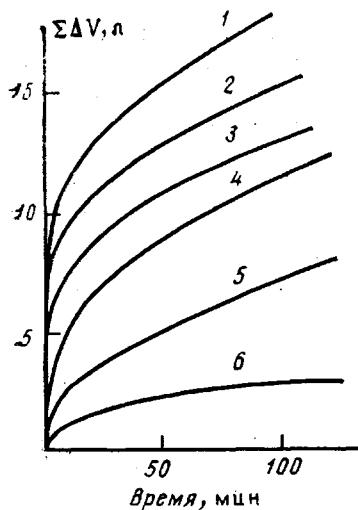


Рис. 1

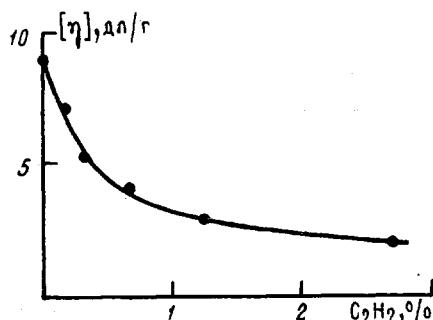


Рис. 2

Рис. 1. Влияние содержания ацетилена в исходной смеси с этиленом на кинетику расходования их в процессе сополимеризации на системе VOCl_3 – ТИБА в среде гексана (0,2 л) при 15° и общем давлении 0,3 МПа; VOCl_3 – 5,85 ммоль/л; $\text{Al}/\text{V}=6,2$. $[\text{C}_2\text{H}_2]=0$ (1); 2,6 (2); 3,4 (3); 10,3 (4); 23,1 (5) и 39,2 мол. % (6)

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ СЭА от содержания ацетилена в исходной смеси его с этиленом. СЭА получены на системе VOCl_3 – ТИБА в среде *n*-гептана при 0° и давлении 0,025 МПа; VOCl_3 – 5,9 ммоль/л; $\text{Al}/\text{V}=1,5$

под действием системы (I) ацетилен полимеризуется с образованием черных полимеров, нерастворимых в органических растворителях. Скорость реакции быстро уменьшается во времени до полного прекращения полимеризации. Понижение скорости полимеризации обусловлено тем, что в исследуемой катализитической системе интенсивно протекают восстановительные процессы, приводящие кdezактивации активных центров полимеризации [18, 19]. В процессе гомополимеризации ацетилена и сополимеризации его с этиленом скорость dezактивации активных центров возрастает. Активность, производительность и время жизни катализитической системы (I) при сополимеризации выше, чем при гомополимеризации ацетилена, и ниже, чем при гомополимеризации этилена.

Увеличение концентрации ацетилена в исходной смеси сомономеров и в зоне реакции приводит к понижению скорости сополимеризации, производительности катализаторов ТХОВ – ТИБА (I) (рис. 1) и TiCl_4 – ТИБА (II) и к углублению окраски образующихся продуктов от белой к сиреневой и далее до черно-фиолетовой. Однако даже при содержании ацетилена в исходной смеси мономеров 20–30% сополимеризация проходит со значительной скоростью и с хорошим выходом продуктов сополимеризации.

Понижение скорости сополимеризации с увеличением содержания ацетилена в исходной смеси сомономеров обусловлено, видимо, образованием менее реакционноспособного по отношению к этилену активного центра в результате внедрения молекулы ацетилена по связи металл – углерод: $\sigma\text{-Mt}-\text{C}(\text{MtCH}_2\text{CH}_2-\text{R}\rightarrow\text{MtCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{R})$.

Другой причиной ингибирующего действия ацетилена в ходе сополимеризации может быть участие его в реакциях истинного обрыва цепей. Последнее подтверждается резким уменьшением характеристической вязкости СЭА по мере повышения содержания ацетилена в смеси сомономеров (рис. 2) и появлением полос винильных двойных связей (910 и 995 cm^{-1}) в ИК-спектрах СЭА (рис. 3).

Механизм ограничения роста цепей с участием ацетилена недостаточно ясен. Вероятно, что понижение молекулярной массы продуктов при увеличении содержания ацетилена в смеси сомономеров является следствием резонансной стабилизации активных центров.

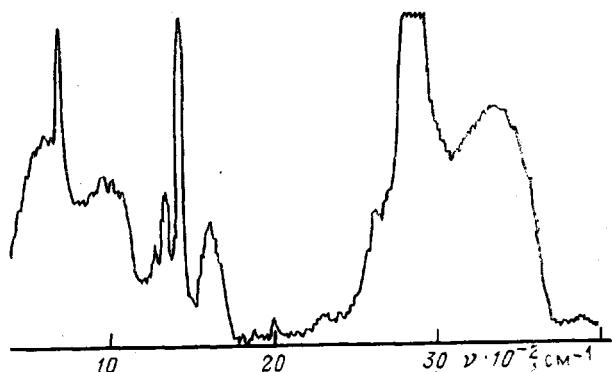


Рис. 3. ИК-спектр сополимера этилена с ацетиленом, полученного на системе VOCl_3 – ТИБА при 15° и давлении 0,3 МПа, VOCl_3 – 5,85 ммоль/л; $\text{Al}/\text{V}=6,2$; содержание ацетиlena в исходной смеси его с этиленом 2,6 мол. %

Анализ газовой фазы через различные промежутки времени в ходе сополимеризации показал, что мольное соотношение $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ по ходу процесса изменяется. Было установлено, что ацетилен в статических условиях при сополимеризации этилена с ацетиленом на системах ТХОВ – ТИБА и TiCl_4 – ТИБА в отсутствие и в присутствии наполнителей расходуется значительно быстрее этилена. Это проявляется в существенном понижении его содержания в газовой фазе реактора (табл. 1). В квазистатических условиях в газовой фазе реактора фактически происходит относительное и абсолютное повышение содержания этилена (т. е. этилен накапливается). Полученные кинетические данные о характере изменения состава газовой фазы реактора в ходе сополимеризации сами по себе качественно свидетельствуют о том, что константа относительной активности ацетиlena при сополимеризации его с этиленом на комплексных металлоорганических катализаторах выше константы относительной активации этилена. Если это заключение соответствует действительности, то можно утверждать, что обнаружена первая пара сомономеров, включающая более реакционноспособный, чем этилен, сомономер (ацетилен).

Следует отметить, что скорость расходования ацетиlena в ходе опыта зависит как от применяемой катализитической системы, так и от условий

Таблица 1

Влияние содержания C_2H_2 в исходной смеси сомономеров и мольного соотношения Al/V в системе VOCl_3 – ТИБА на изменение содержания C_2H_2 в газовой фазе реактора в ходе сополимеризации C_2H_2 с C_2H_4 в среде гексана (0,2 л) при 15° и общем давлении 0,3 МПа (VOCl_3 – 5,85 ммоль/л)

τ , мин	C_2H_2 , %						
$\text{Al}/\text{V}=6,2$				$\text{Al}/\text{V}=6,3$		$\text{Al}/\text{V}=6,1$	
0	3,42	0	38,69	0	37,13	0	8,24
4	2,98	44	18,38	100	17,72	11	5,61
22	2,98	47	17,84	162	14,65	40	4,76
66	2,28	194	13,68	242	14,78	81	4,50
90	2,53	318	12,33	–	–	100	4,50
$\text{Al}/\text{V}=6,0$		$\text{Al}/\text{V}=4,7$		$\text{Al}/\text{V}=3,0$			
0	12,16	0	10,45	0	9,74		
3	6,50	4	4,41	17	8,64		
25	4,44	31	4,02	59	4,29		
61	4,14	77	4,02	107	4,10		
138	3,94	111	3,83	148	4,17		

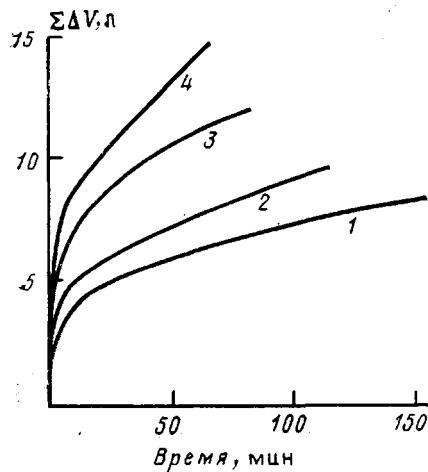


Рис. 4

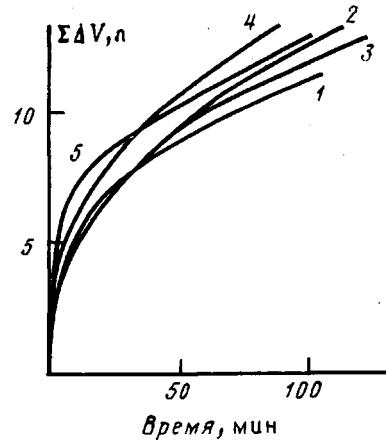


Рис. 5

Рис. 4. Расходование мономеров в процессе сополимеризации этилена с ацетиленом на системе VOCl_3 - ТИБА при 15° в среде n -гептана (0,2 л). VOCl_3 - 11,65 ммоль/л; $\text{Al}/\text{V}=6,2$; давление $\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_2\text{H}_2$ составляет 0,15 (1); 0,30 (2); 0,70 (3) и 1,0 МПа (4). $[\text{C}_2\text{H}_2]_0=23,3$ (1); 17,0 (2, 3) и 15,9 мол. % (4)

Рис. 5. Влияние мольного соотношения Al/V в системе VOCl_3 - ТИБА на кинетику расходования смеси этилена с ацетиленом в процессе сополимеризации их в среде гексана (0,2 л) при 15° и давлении 0,3 МПа; VOCl_3 - 5,85 ммоль/л (1,0 г/л). $\text{Al}/\text{V}=3,0$ (1); 4,7 (2); 6,2 (3); 10,0 (4) и 15,6 (5). $[\text{C}_2\text{H}_2]_0=9,7$ (1); 10,4 (2); 10,3 (3); 7,5 (4) и 8,5 мол. % (5)

сополимеризации на одних и тех же катализаторах. В частности, замечено, что высокий в начальный промежуток времени темп снижения концентрации ацетилена в газовой фазе постепенно уменьшается и практически во всех опытах в случае системы ТХОВ - ТИБА в реакторе достигается динамически постоянная (квазистационарная) концентрация ацетилена. Следовательно, при осуществлении сополимеризации этилена с ацетиленом в статических условиях состав образующихся продуктов по ходу реакции постепенно изменяется до некоторого постоянного для данных условий значения.

Теоретический анализ кинетической модели процесса сополимеризации в статических условиях свидетельствует о том, что мольный состав сополимеров, образующихся после достижения квазистационарной концентрации ацетилена в газовой фазе реактора, равен мольному составу подаваемой в реактор исходной смеси сомономеров [1]. Содержание C_2H_2 в продуктах сополимеризации, полученных при квазистационарных концентрациях сомономеров, монотонно возрастает по мере повышения содержания ацетилена в исходной смеси сомономеров.

Из рис. 4 видно, что при повышении давления в реакторе (при прочих неизменных условиях) скорость расходования мономеров и производительность катализатора возрастают.

Проведенные исследования указывают на то, что сополимеризация этилена с ацетиленом протекает на всех выбранных коллоидно-дисперсных катализаторах, включающих ТХОВ, TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{O}-\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ (ТБТ). Наиболее активными среди них являются системы $\text{Mtx}_n - \text{AlR}_3$, где $\text{AlR}_3 = \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (ТЭА) или $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_3$ (ТИБА). В случае системы ТХОВ - ТИБА варьирование мольного соотношения Al/V в широких пределах при прочих неизменных условиях приводит лишь к незначительному изменению интегрального расхода сомономеров (рис. 5). При сополимеризации на системах $\text{Mtx}_n - (\text{C}_2\text{H}_5)_m\text{AlCl}_{3-m}$ повышение мольного соотношения Al/Mtx_n и температуры приводят к существенному возрастанию их активности и производительности. Особенно это характерно для системы ТБТ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$. Из этих данных следует, что природа алюминийорганического соединения (АОС) играет существенную роль в стадии образования активных центров сополимеризации.

Таблица 2

Влияние давления в реакторе и содержания ацетилена в исходной смеси сомономеров на изменение содержания C_2H_2 в газовой фазе реактора в ходе сополимеризации его с этиленом

(Каталитическая система $VOCl_3$ – ТИБА, гексан 0,2 л, 15°, $VOCl_3$ – 11,65 ммоль/л, $Al/V=6,2$)

Давление $C_2H_4+C_2H_2$, МПа	Общее время реакции, мин	Выход сополимера, г	Время отбора пробы, мин	C_2H_2 , %
0,15	150	8,40	0	23,30
			77	2,25
			132	2,95
0,30	112	9,84	0	17,00
			86	4,23
			114	4,53
0,70	82	11,76	0	17,00
			88	3,69
1,00	71	22,08	0	15,90
			21	2,83
			66	5,18

Таблица 3

Влияние природы компонентов катализатора на изменение содержания ацетилена в газовой фазе реактора в процессе его сополимеризации с этиленом (Растворитель – гексан (0,2 л), давление 0,3 МПа, MtX_n – 5,85 ммоль/л)

Каталитическая система	Al/MtX_n	T°	Выход сополимера, г	Время отбора пробы, мин	C_2H_2 , %			
ТБТ – ТИБА	3,11	70	7,52	0	12,55			
				112	0			
				139	0			
ТБТ – ДЭАХ	10,00	25	16,66	0	14,40			
				15	0			
				70	2,35			
VOCl ₃ – ТЭА	5,00	15	10,83	118	2,15			
				150	2,10			
				0	13,33			
				12	5,04			
				61	3,55			
VOCl ₃ – ДЭАХ	8,00	15	10,88	116	3,15			
				138	3,38			
				0	13,36			
VOCl ₃ – ЭАДХ	26,00	50	3,93	28	4,59			
				140	4,15			
				0	14,04			
VOCl ₃ – ТИБА	6,00	15	15,9	32	10,96			
				222	3,83			
				0	12,6			
				3	6,50			
				25	4,44			
				61	4,14			
				138	3,94			

В некоторых опытах в случае системы ТХОВ – ТИБА и почти во всех опытах в случае титансодержащих катализаторов через некоторый промежуток времени после достижения квазистационарных концентраций сомономеров содержание ацетилена в газовой фазе реактора начинает возрастать (табл. 2, 3).

Это наблюдение можно объяснить различным характером эволюции применявшихся катализаторов в ходе сополимеризации. Дезактивация исходных активных центров в системе ТХОВ – ТИБА приводит к образованию практически неактивных в полимеризации продуктов. В противоположность этому в системе $TiCl_4$ – ТИБА дезактивация исходных ак-

тивных центров полимеризации на основе Ti^{IV} ведет к возникновению активных центров полимеризации на основе Ti^{III} .

Различие в динамике изменения концентраций сомономеров в случае ванадиевых и титановых катализаторов обусловлены тем, что моноцентровая система ТХОВ – ТИБА более активна, но менее стабильна, чем бицентровая система $TiCl_4$ – АОС. Полученные результаты свидетельствуют о том, что вторичные активные центры восстановленных катализаторов менее реакционноспособны по отношению к ацетилену. Это является причиной увеличения содержания ацетилена в конце опыта в газовой фазе реактора.

Сравнение активности и производительности изученных в сополимеризации этилена с ацетиленом каталитических систем позволяет сделать вывод о том, что по совокупности показателей предпочтение следует отдать системам на основе трихлорокиси ванадия.

Строение сополимеров этилена с ацетиленом. Как уже отмечено, СЭА окрашены. По мере увеличения содержания ацетилена и исходной смеси сомономеров окраска их изменяется от белой до сиреневой, далее к сине-фиолетовой и до черно-фиолетовой. Окраска СЭА может быть обусловлена только наличием системы сопряженных хромофорных двойных связей макромолекулы. В электронных спектрах тонких темно-фиолетовых пленок СЭА присутствует широкая полоса вблизи 510 нм. В соответствии с данными работы [21] это свидетельствует о наличии в фиолетовых СЭА блоков сопряженных двойных связей, включающих не менее 10 ацетиленовых звеньев. Окраска СЭА и широкое поглощение в видимой области спектра обусловлено $\pi-\pi^*$ -переходом между наивысшей занятой и низшей вакантной орбиталами в блоках сопряжения полимерной макромолекулы.

Озонолиз продуктов совместной полимеризации этилена с ацетиленом свидетельствует о значительной их иенасыщенности (табл. 4). Бромное число продукта, полученного на системе $VOCl_3$ – ТИБА ($C_2H_2 = 17\%$) равнялось 9,25 г Br_2 /100 г СЭА. При допировании иодом этот образец СЭА поглощал 11 вес. % иода.

Методом ЭПР обнаружено, что обогащенные ацетиленом СЭА проявляют парамагнетизм. Сигнал ЭПР представляет собой синглетную симметричную узкую ($\Delta H \sim 15$ Гц) линию с g -фактором 2,0028 без СТС. Содержание парамагнитных частиц в сополимерах изменяется в пределах от $1,4 \cdot 10^{17}$ до $3,6 \cdot 10^{18}$ спин/г (табл. 5) и зависит от содержания ацетилена в исходной смеси сомономеров, а также от природы компонентов катализатора.

Как видно из рис. 3, ИК-спектры СЭА содержат полосы поглощения 1898, 1630, 1470, 1372, 1358, 1306, 1042, 995, 909, 730 и 722 см⁻¹. Из анализа всех групп полос можно получить важную информацию о строении продуктов сополимеризации. Обращает на себя внимание изменение вида полосы 720 см⁻¹ при переходе от ПЭ к СЭА. Эта полоса определяется маятниковыми колебаниями регулярных полиметиленовых блоков, ограниченных звеньями других типов. Указанные блоки участвуют в маятниковых колебаниях независимо от остальной части макромолекулы, и поэтому интенсивность полосы 720 см⁻¹ содержит информацию о средней длине полиметиленового блока.

Для всех охарактеризованных образцов СЭА отношения оптической плотности полосы 720 см⁻¹ к оптической плотности полосы ножничных колебаний метиленовых групп 1460 см⁻¹ ниже, чем у ПЭ. Различия возрастают с увеличением содержания ацетилена в смеси сомономеров при получении СЭА. Это свидетельствует о том, что в процессе совместной полимеризации этилена с ацетиленом образуются сополимеры, а не смесь гомополимеров. Относительно высокое абсолютное значение указанного соотношения свидетельствует о большой протяженности полиметиленовых блоков.

В ИК-спектрах СЭА, как и в ИК-спектрах ПЭ, имеется четко выраженный дуплет 720–730 см⁻¹, указывающий на относительно высокую степень кристалличности СЭА. Результаты изучения СЭА методами ДСК

Таблица 4

Влияние содержания ацетилена в газовой фазе реактора на ненасыщенность сополимеров этилена с ацетиленом

Содержание C_2H_2 в газовой фазе реактора в ходе опыта, вес. %		Ненасыщенность сополимеров, $\left[\begin{array}{c} > \\ C=C \end{array}\right] \cdot 10^4$, моль/г СЭА
начало	конец	
8,2	4,5	28,5
8,4	4,5	38,2
12,4	5,0	43,0
13,3	4,1	14,0
14,4	2,1	29,1
17,0	4,5	55,0
24,4	1,0	53,3

Таблица 5

Влияние содержания ацетилена в исходной смеси сомономеров на содержание парамагнитных частиц в СЭА

Каталитическая система	C_2H_2 , %	$N \cdot 10^{-17}$, спин/г
$VOCl_3$ – ТИБА	10,35	0,5
	17,00	1,4
	17,00	2,5
	17,03	5,3
	29,60	36,0
$TiCl_4$ – ТИБА	30,20	3,4
	38,35	2,8

и рентгенографии подтверждают это заключение. Совокупность данных о высокой кристалличности СЭА указывает на то, что этиленовые блоки в макромолекулах СЭА состоят не менее чем из 15–20 мономерных единиц.

Кроме того, в ИК-спектрах СЭА присутствует полоса поглощения при 1630 см^{-1} , которая обусловлена валентными колебаниями сопряженных двойных связей. Относительная интенсивность этой полосы в ИК-спектрах СЭА существенно ниже, чем в ИК-спектрах полиацетилена. Сходство ИК-спектров СЭА и ПА в указанной области свидетельствует о присутствии в СЭА длинных блоков, состоящих из ацетиленовых звеньев. Это заключение дополнительно подтверждается наличием в ИК-спектрах СЭА полосы 1020 – 1050 см^{-1} , которая приписывается внеплоскостным деформационным колебаниям С–Н в двойных связях *транс*-конфигурации высокосопряженной полимерной цепи.

Наличие сопряжения ацетиленовых звеньев в СЭА подтверждается также обесцвечиванием СЭА при взаимодействии их с малеиновым ангидридом и тетрацианэтilenом. В соответствии с результатами ИК-спектрального исследования аддуктов разрыв цепи сопряжения в ацетиленовых блоках происходит в результате протекания реакции Дильса – Альдера.

В ИК-спектрах СЭА имеются также слабые полосы 670 – 699 , 910 и 995 см^{-1} и относительно интенсивная полоса 1388 см^{-1} . Наличие первой из них определяется внеплоскостными деформационными колебаниями С–Н в двойных связях *цикло*-конфигурации, а остальных – винильными и метильными группами, видимо, на конце цепи. Из проведенного сравнения ИК-спектров СЭА, ПЭ и ПА следует, что ИК-спектр СЭА содержит полосы поглощения, характерные как для ПА, так и для ПЭ.

Установлено, что при сополимеризации этилена с фенилацетиленом на системе ТХОВ – ТИБА в η -гептане при 0° также образуются окрашенные сополимеры. Интенсивность окраски синтезированных сополимеров этилена с фенилацетиленом, обусловленная наличием блоков из сопряженных двойных связей, ниже, чем у сополимеров этилена с ацетиленом.

Наличие окраски у сополимеров этилена с ацетиленами, результаты изучения их методами ЭПР и ИК-спектроскопии, а также химические и другие свойства изученных продуктов свидетельствуют о том, что они являются блок-сополимерами этилена с ацетиленом.

При этом замечено, что интенсивно окрашенные сополимеры получают даже тогда, когда в реакционной среде на каждые 100–150 молекул этилена приходится только одна молекула ацетиленена. Образование длинных ацетиленовых блоков в указанных условиях возможно только в том случае, если константа относительной активности ацетиленена имеет намного более высокое значение, чем константа относительной активности этилена.

Из рассмотрения кинетической схемы каталитической сополимеризации двух мономеров с учетом адсорбционных коэффициентов мономеров следует, что блок-сополимеры в процессе совместной полимеризации двух мономеров могут образовываться только при условии $k_{12} \rightarrow 0$ и $k_{21} \rightarrow 0$ [14, 18], где k_{12} и k_{21} – константы скорости присоединения соответствующих мономеров к активным центрам с концевыми группами другого типа.

В этом случае общее дифференциальное уравнение состава сополимеров имеет следующий вид:

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \frac{K_1 k_{11}}{K_2 k_{22}} \cdot \frac{M_1^2}{M_2^2} \quad (1)$$

где M_1 , M_2 – концентрация мономеров в зоне реакции; m_1 , m_2 – содержание мономеров в сополимере; K_1 , K_2 – коэффициенты адсорбции мономеров активными центрами.

Из уравнения (1) видно, что состав блок-сополимеров будет определяться адсорбционными характеристиками мономеров по отношению к активному центру сополимеризации, константами скорости гомополимеризации сомономеров и их концентрациями в зоне реакции.

При наличии молекул ацетиленена в зоне реакции даже в очень малом количестве может происходить преобладающая адсорбция их активными центрами с вытеснением этилена из активного центра. Этот процесс можно уподобить избирательной сольватации активных центров одним из мономеров. Если мономеры при этом способны к гомополимеризации, то в таких системах может образоваться блок-сополимер. Образование длинных ацетиленовых блоков, определяющих окраску сополимеров, при соотношении $C_2H_4/C_2H_2 > 100$ может свидетельствовать также и о значительном различии констант скорости гомополимеризации этилена и ацетиленена ($k_{aa} > k_{ss}$).

Константа скорости роста ацетиленовых блоков ($k_{aa} = k_{22}$) по мере удлинения цепи, по-видимому, уменьшается, так как образующаяся система сопряженных связей должна приводить к упрочнению σ -Мт–С-связи между переходным металлом активного центра и растущей цепью сопряжения [20]. Именно поэтому количественное определение констант сополимеризации для рассматриваемой пары сомономеров, видимо, не имеет кинетического смысла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коновал И. А., Коваленко Н. Г., Иванчев С. С. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 1. С. 134.
2. Юсупбеков А. Х., Ибадуллаев А., Абдурашидов Т. Р., Ахмедов К. С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 5. С. 1165.
3. Юсупбеков А. Х., Абдурашидова Ш. Т., Дьячковский Ф. С. // Докл. АН УзССР. 1983. № 4. С. 41.
4. Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 276.
5. Ковтун Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 8. С. 1918.
6. Берлин А. А., Басс С. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1962. № 8. С. 1494.
7. Кузьминский А. С. Полимерные противостарители для каучуков и резин. М., 1975.
8. Galwin M. E., Wnek G. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1982. V. 23. № 1. P. 99.
9. Galwin M. E., Wnek G. E. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 2727.

10. Lee K. I., Jopson H. // Makromolek. Chem. Rapid. Commun. 1983. V. 4. № 6. S. 375.
11. Druy M. A., Rubner M. F., Walsh S. P. // Synthetic Metals. 1986. V. 13. № 1. P. 207.
12. Busfield W. K., Appleby R. W. // Brit. Polymer J. 1986. V. 18. № 5. P. 340.
13. Матковский П. Е., Заворожин Н. Д., Чирков Н. М., Киссин Ю. В., Леонов И. Д. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 10. С. 1712.
14. Матковский П. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 3. С. 205.
15. Матковский П. Е., Азербаев И. Н., Помогайло А. Д., Бельхольд Г. А., Чирков Н. М. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1969. № 1. С. 66.
16. Матковский П. Е., Заворожин Н. Д., Чирков Н. М. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1966. № 2. С. 30.
17. Лопырев Е. А., Мячина Г. Ф., Шавалеевский О. И., Хидекель М. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2019.
18. Чирков Н. М., Матковский П. Е. Сополимеризация на комплексных катализаторах. М., 1974. 232 с.
19. Матковский П. Е., Бейхольд Г. А., Джабиев Т. С., Зиненко Ж. А., Чирков Н. М., Шилов А. Е. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. № 9. С. 1979.
20. Кац Г. Ф., Стайн Ф. Дж. А. // Химия металлоорганических соединений/Под ред. Цейсса Г. М., 1964. 115 с.
21. Dias A. J., McCarthy T. J. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 869.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
14.02.90

L. N. Russiyan, P. Ye. Matkovskii, V. N. Noskova,
A. Kh. Yusupbekov, L. N. Raspopov, V. M. Rudakov,
V. A. Shtarkin

**FEATURES OF COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE
WITH ACETYLENE ON COMPLEX ORGANOMETALLIC
CATALYSTS**

S u m m a r y

Influence of various factors on kinetics of consumption of comonomers in the course of copolymerization of ethylene with acetylene on vanadium- and titanium-containing complex catalysts and on the structure of formed products has been studied. It has been shown by the kinetic method that reactivity of acetylene in this process exceeds that of ethylene. Products of copolymerization of ethylene with acetylene are colored, contain conjugated and vinyl double bonds, react with ozone, bromine, iodine and maleic anhydride, are paramagnetic and contain the essential amount of the crystalline phase. All these facts point out that they are the block copolymers of ethylene with acetylene which can be formed only when $k_{12} \rightarrow 0$ and $k_{21} \rightarrow 0$.