

УДК 541.6 : 547.313.2

## СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА

*Р. А. Тертерян, Е. Е. Браудо и А. И. Динцес*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	660
II. Общие вопросы сополимеризации этилена . . . . .	660
III. Реакционная способность этилена при радикальной сополимеризации . . . . .	671
IV. Сополимеризация этилена с различными мономерами . . . . .	676

## I. ВВЕДЕНИЕ

Совместная полимеризация в настоящее время приобрела большое значение как метод, позволяющий изменять свойства полимера в желаемом направлении. Известно<sup>1, 2</sup>, что, подбирая различные сочетания этилена с соответствующими мономерами, можно в очень широком диапазоне изменять такие свойства полимера, как прочность, эластичность, температура плавления, адгезионные свойства, растворимость и т. п. Сополимеры этилена могут быть получены путем как свободно-радикальной, так и ионной сополимеризации. Большой интерес, в частности, представляет свободно-радикальный процесс, поскольку в этом случае в сополимеризацию с этиленом вовлекается гораздо большее число мономеров, чем при ионной сополимеризации. Если по ионному механизму этилен, в основном, сополимеризуется с моноолефиновыми и диеновыми углеводородами, то при радикальной полимеризации, помимо указанных углеводородов, в сополимеризацию с этиленом вступает большое число соединений различного типа, таких как галоидсодержащие олефины, виниловые эфиры, акриловые мономеры и даже соединения, не полимеризующиеся самостоятельно, например двуокись серы и окись углерода<sup>1, 2</sup>. Кроме того, присутствие в сополимерах, полученных путем радикальной сополимеризации, различных функциональных групп (например ацетатной, карбонильной), позволяет путем химического воздействия на них переходить к ряду новых сополимеров (бинарных или тройных в случае частичной замены функциональных групп), которые не могут быть получены непосредственно при сополимеризации с этиленом.

В настоящем обзоре рассматриваются сополимеры этилена, полученные путем радикальной сополимеризации. При составлении обзора использована литература до сентября 1964 г.; при этом работы до 1959 г. излагаются кратко, поскольку подробное описание их дано в монографиях, посвященных полиэтилену<sup>1, 2</sup>, и более детально освещаются последние работы.

## II. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Сополимеры этилена с такими легко полимеризующимися мономерами, как стирол, винилацетат и акриловая кислота, были впервые получены еще в 1930 г.<sup>3</sup>, т. е. до того, как были получены полимеры

самого этилена. Под действием перекисных соединений в условиях низких давлений в полимер включалось небольшое количество этилена. Однако сополимеризация этилена с ненасыщенными соединениями различного типа<sup>4</sup>, в основном, была описана после открытия полимеризации. В качестве вторых компонентов были предложены стирол, изобутилен, метилакрилат, *n*-бутилакрилат, метилметакрилат, винил-ацетат, бутадиен и др. Аналогично полимеризации этилена сополимеризация осуществлялась блочным способом, в условиях высоких давлений (1000—2000бар) при относительно высокой температуре (100—300°) в присутствии в качестве инициатора кислорода, а также перекисных соединений<sup>5—9</sup>. Сравнительно недавно была показана возможность сополимеризации этилена под воздействием ионизирующих излучений с олефинами<sup>10</sup>, винилхлоридом, винилацетатом и окисью углерода<sup>11</sup>.

Коломбо и Стайнберг<sup>12—14</sup> сообщают о радиационной сополимеризации этилена с большим числом мономеров, а именно: с пропиленом, бутеном-1, *цис*- и *транс*-бутеном-2, изобутиленом, изопреном, винилхлоридом, хлортрифтогеном, винилацетатом, аллилацетатом, аллиловым спиртом, акрилонитрилом, метилметакрилатом, стиролом, дивинилбензолом, винилпирролидоном, метилвинилкетоном и окисью углерода. Однако приведенные авторами данные по составу и свойствам образующихся сополимеров в ряде случаев вызывают сомнение, так как сополимеризация проводилась с большой степенью превращения. Основываясь на нижеприведенных данных по относительным активностям мономеров, можно полагать, что в случае сополимеризации с метилметакрилатом, метилакрилатом, винилпирролидоном и метилвинилкетоном, а также, возможно, с пропиленом и аллилацетатом продукты реакции содержали полиэтилен.

Колесников и сотрудники<sup>15, 16</sup> показали возможность сополимеризации этилена с некоторыми мономерами (винилхлорид, стирол, винил-ацетат, акрилонитрил, метилметакрилат) под воздействием боралкилов.

Температура сополимеризации этилена лежит в весьма широких пределах: от —70 до 250°. При этом в случае инициирования сополимеризации молекулярным кислородом процесс проводится обычно при 180—250°<sup>4</sup>, при инициировании органическими перекисями — в пределах 50—150°<sup>5—9</sup>. Применение  $\gamma$ -излучения<sup>12</sup> и боралкилов<sup>16</sup> позволяет проводить сополимеризацию при комнатной и более низких температурах. Не исключена возможность, что при температуре ниже 0° процесс полностью или частично протекает по ионному механизму. Известно, в частности, что под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  при —78° этилен полимеризуется по катионному механизму<sup>17, 18</sup>.

Чаще всего радикальную сополимеризацию этилена осуществляют при давлении ~1000бар<sup>4, 8, 9</sup>. Применение такого высокого давления, по-видимому, необходимо для создания значительной концентрации этилена с целью обеспечения достаточно высокой скорости реакции и получения сополимеров с оптимальной молекулярной массой. Однако можно полагать, что это условие в какой-то мере действительно лишь при сополимеризации этилена с небольшим количеством второго компонента в газовой фазе. В случае сополимеризации в жидкой фазе давление играет меньшую роль и может быть ограничено 100—300 бар<sup>5, 15, 16</sup>.

Помимо блочной сополимеризации, процесс проводят в среде легко-кипящих органических растворителей (например бензола, толуола, изооктана)<sup>9, 15, 16</sup>, воды<sup>7, 8</sup> и в эмульсии<sup>6</sup>.

Представления о физических свойствах сополимеров этилена можно

получить, исходя из сравнительно простой модели полиметиленовой цепи, в которой атомы водорода замещены различными боковыми группами. При этом свойства сополимеров будут определяться природой второго компонента, содержанием его в сополимере и характером распределения звеньев второго компонента по длине цепи.

Влияние природы второго компонента складывается, в основном, из двух факторов: полярности и размера звена. Присутствие полярных звеньев в полиэтиленовой цепи обусловливает внутримолекулярное и межмолекулярное взаимодействие постоянных и индуцированных диполей, что приводит к повышению жесткости и температуры плавления; одновременно ухудшаются диэлектрические показатели полимера, и возрастает его адгезия к различным материалам.

В молекулах сополимеров этилена, содержащих небольшое количество второго компонента, звенья последнего, как правило, будут связаны лишь с неполярными и неполяризующимися метиленовыми группами, не оказывающими существенного влияния на их дипольный момент. В этом случае дипольный момент таких звеньев можно считать приблизительно равным дипольному моменту соответствующего гидрированного соединения. Значения дипольных моментов соединений — гидрированных аналогов вторых компонентов в сополимерах этилена приведены в табл. 1. В соответствии с данными табл. 1, наиболее высокой жесткостью и температурой плавления из известных типов сополимеров этилена обладают сополимеры с окисью углерода и двуокисью серы.

ТАБЛИЦА 1

Дипольные моменты некоторых соединений — гидрированных аналогов вторых компонентов в сополимерах этилена<sup>19</sup>

Соединение	Дипольный момент, $D$
Гидрированные аналоги метилакрилата*, винилового спирта, метилметакрилата**, этилакрилата, <i>n</i> -бутилакрилата, винилхлорида, винилацетата, винилфторида и винилиденхлорида	1,7 — 1,9
1,1-Дифторэтан (винилиденфторид)	2,2
Диэтилкетон (окись углерода)	2,7
Ацетонитрил (акрилонитрил)	3,3
Янтарный ангидрид (малеиновый ангидрид)	3,8
Диэтилсульфон (двуокись серы)	4,4
Этиленкарбонат (винилиденкарбонат)	4,7

\* Дипольный момент мономерной единицы метилакрилата, связанной с двумя мономерными единицами стирола в сополимере метилакрилата со стиролом, равен  $1,61D$ , метилметакрилата —  $1,68D$ . Возможно, образование индуцированных диполей в соседних фенильных группах приводит к некоторому снижению дипольного момента мономерных единиц метилакрилата и метилметакрилата по сравнению с соответствующими гомополимерами<sup>20,21</sup>.

\*\* Данные взяты из работы Шима<sup>21</sup>.

Влияние размеров звеньев вторых компонентов на свойства сополимеров этилена оказывается следующим образом: при введении в полиэтиленовую цепь боковых групп, мало отличающихся по своим размерам от метиленовой, кристаллическая структура полиэтилена не нарушается. Изменяются лишь некоторые параметры кристаллической решетки, что сопровождается изменением физических свойств полимера<sup>22-25</sup>. В частности, температура плавления таких сополимеров монотонно изменяется с изменением состава от температуры плав-

ления полиэтилена до температуры плавления второго гомополимера. Это явление, аналогичное образованию смешанных кристаллов при совместной кристаллизации низкомолекулярных соединений, было названо изоморфизмом звеньев макромолекул<sup>26</sup>. В табл. 2 приведены значения ван-дер-ваальсовых радиусов некоторых заместителей<sup>27</sup>. В соответствии с этими данными, образование кристаллических сополимеров в широкой области составов наблюдалось при сополимеризации этилена с тетрафторэтиленом и окисью углерода\*, а также в сополимерах этилена с виниловым спиртом<sup>22-25, 28, 29</sup>. Установление кристаллической структуры сополимеров этилена с виниловым спиртом послужило поводом для пересмотра существовавших ранее представлений о природе кристалличности высокополимеров<sup>24, 25</sup>.

Если размеры боковых групп настолько велики, что упаковка молекул сополимера в кристаллическую решетку полиэтилена становится невозможной, тогда введение молекул сополимера в полиэтиленовую цепь приводит к постепенному снижению кристалличности сополимера. При небольшом содержании второго компонента температура плавления таких сополимеров быстро понижается, что находится в согласии с формулой Флори<sup>23</sup>. Одновременно уменьшается твердость полимеров, увеличивается их эластичность и растворимость. По-видимому, при небольшом содержании второго компонента характер этих изменений в основном зависит от количества введенного мономера и не зависит от его природы. Так, для сополимеров этилена с винилацетатом, этилакрилатом, N-винилпирролидоном и N-винилсукцинимидом, полученных при давлении 1000 бар и 70—90°, наблюдалась приближенная линейная зависимость логарифма модуля жесткости от молярного содержания в полимере второго компонента, независимо от природы последнего<sup>31</sup>.

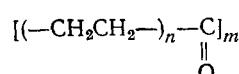
Влияние размера звена второго компонента на кристалличность сополимеров отчетливо проявляется при сравнении свойств сополимеров этилена с окисью углерода и пропиленом (последний сополимер был получен на катализаторе Циглера — Натта): степень кристалличности сополимеров этилена с окисью углерода составляет ~70% и не зависит от содержания второго компонента; степень кристалличности сополимеров этилена с пропиленом линейно снижается до нуля при увеличении содержания второго компонента от 0 до 15%<sup>32</sup>. Это показывает, что карбонильные группы входят в кристаллическую решетку полиэтилена, в то время как группы  $\text{CH}_3$  нарушают ее\*\*.

ТАБЛИЦА 2  
Ван-дер-ваальсовые радиусы заместителей<sup>27</sup>

Заместитель	Ван-дер-ваальсов радиус, Å
H	1,17
F	1,35
O	1,35*
Cl	1,80
$\text{CH}_3$	1,90

\* По данным Банна<sup>24</sup>.

\* Структура сополимера



\*\* Здесь и далее выводы относительно кристалличности сополимеров основаны на данных рентгеноструктурного анализа. Известно, однако, что структурные критерии кристалличности не всегда совпадают с термодинамическими<sup>33</sup>. Авторы не рассматривают также влияние межмолекулярного взаимодействия в расплаве, жесткости цепи и других факторов на кинетику кристаллизации и склонность сополимеров к переохлаждению.

Явление изоморфизма звеньев макромолекул можно проследить на примере сополимеров этилена и окиси углерода. По данным Четени и др.<sup>34, 35</sup>, сополимеры, полученные при комнатной температуре в газовой фазе, имеют кристаллическую структуру полиэтилена, однако параметры решетки изменяются по мере увеличения содержания окиси углерода.

Таким образом, оба рассмотренных фактора — полярность и размеры звена второго компонента оказывают противоположное действие на свойства сополимеров этилена. Если размеры звена второго компонента достаточно велики, то преобладают стерические факторы. Так, например, при сополимеризации этилена с небольшими количествами таких полярных мономеров, как винилацетат, получаются продукты с пониженной, по сравнению с полиэтиленом, жесткостью и температурой плавления. При омылении же этих сополимеров, в результате замены большой ацетатной группы на сравнительно небольшую гидроксильную, наблюдаются обратные эффекты, несмотря на то, что дипольный момент звена второго компонента практически не изменяется (см. табл. 1).

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на свойства сополимера, является его состав. Характер зависимости свойств сополимеров этилена от соотношения мономеров определяется размером молекул второго компонента. В случае образования изоморфных кристаллических структур следует ожидать монотонного изменения свойств сополимера по мере увеличения содержания второго компонента. Если при введении молекул второго компонента нарушается структура сополимера, то наблюдается резкая зависимость свойства сополимера от состава. Уже малые добавки таких мономеров, как винилхлорид, винилацетат, приводят к значительному снижению температуры плавления и кристалличности сополимера. При большом содержании второго компонента, продукт приобретает свойства, характерные для гомополимера второго мономера. Однако влияние состава сополимеров этилена оказывается не на всех его свойствах. В частности, специфический характер носит зависимость температуры стеклования сополимеров этилена от состава<sup>36, 37</sup>.

Известно, что зависимость температуры стеклования обычных виниловых сополимеров от их состава в первом приближении описывается прямой, соединяющей температуры стеклования соответствующих гомополимеров<sup>38</sup>. В качестве примера можно привести системы винилхлорид — винилацетат и винилхлорид — акрилонитрил. Следовало ожидать, что сополимеры этилена обладают аналогичными свойствами. Однако, как было показано Редингом и другими<sup>37</sup>, они ведут себя по иному. При помощи крутильного маятника и прибора для определения максимума механических потерь (прибора Инстрона) в сополимерах этилена обнаружено две температуры стеклования (два температурных перехода). Первый, низкотемпературный переход, происходит при  $-125^\circ$  и практически не зависит от состава сополимеров. Авторы<sup>37</sup> объясняют наличие этой температуры стеклования движением сегментов, состоящих из 3—5  $\text{CH}_2$ -групп. Второй, высокотемпературный переход, наблюдается в интервале от  $-25$  до  $+50^\circ$  и не зависит от состава только при значительном содержании этилена в сополимере (35—100 вес. %); при большом содержании второго компонента температура стеклования сополимера резко повышается, приближаясь к значению температуры стеклования соответствующего гомополимера по линейному закону. Было неясно, почему в широкой области составов температура стеклования сополимера не изменяется. Манделькорн

и другие<sup>39</sup> предположили, что в кристаллических сополимерах температура стеклования определяется составом аморфной фазы. Поскольку в сополимерах этилена по мере увеличения содержания последнего кристаллизуются только этиленовые звенья, состав аморфной фазы остается постоянным, что и обусловливает указанное постоянство температуры стеклования. Подобное объяснение для сополимеров этилена с винилацетатом дает Нильсен<sup>36</sup>. Однако, как справедливо отмечают Рединг и другие<sup>37</sup>, это объяснение не отражает действительности, поскольку последние следы кристалличности для сополимеров этилена с винилацетатом исчезают уже при 45 вес. % винилацетата, а температура стеклования постоянна до 65 %. Рединг с сотрудниками полагают, что высокотемпературный переход сополимеров этилена связан с локализованным движением небольших сегментов основной цепи, связанных с третичными атомами углерода. Это движение не зависит от природы остальной части молекулы. При высоком содержании второго компонента, вследствие стерических препятствий или диполь-дипольного взаимодействия боковых групп, это движение превращается в движение больших участков макромолекул, включающих длинные отрезки цепи и боковые группы, подобно тому, как это происходит в сополимерах типа винилхлорид-винилацетат.

Обе температуры стеклования сополимеров этилена со многими мономерами мало зависят от природы второго компонента<sup>37</sup>.

Очевидно, что свойства сополимеров зависят также от характера распределения мономерных звеньев по длине цепи, который определяется величиной произведения относительных активностей мономеров (см. раздел III): если эта величина близка к единице, звенья мономеров распределяются беспорядочно по длине цепи сополимера; по мере же уменьшения величины произведения относительных активностей возрастает степень чередования мономеров. В частности, если кристалличность сополимеров определяется кристаллизацией отрезков цепи, состоящих из звеньев лишь одного мономера (например этилена), то степень кристалличности такого сополимера возрастает с увеличением произведения относительных активностей мономеров. Это положение было подтверждено на примере сополимеров этилена с пропиленом со степенью кристалличности до 10 %, полученных на катализаторах Циглера — Натта<sup>40, 41</sup>. Исследованию кристалличности сополимеров этилена посвящена работа Килиана<sup>42</sup>.

Вопросы применения сополимеров этилена рассмотрены в обзорах<sup>43, 44</sup>. Некоторые сведения об их применении содержатся в разделах, посвященных сополимеризации этилена с различными классами соединений.

### III. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭТИЛЕНА ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Вследствие экспериментальных трудностей, связанных с проведением сополимеризации под высоким давлением, к настоящему времени опубликованы данные по относительным активностям лишь для сравнительно небольшого числа систем, включающих этилен (табл. 3). Приведенные в монографии<sup>55</sup> значения относительных активностей при сополимеризации этилена со стиролом ( $r_{\text{этilen}}=0,0069$ ,  $r_{\text{стирол}}=345$ ) нами не рассматриваются, так как неизвестны условия и метод их определения.

Ввиду отсутствия сопряжения двойной связи в молекуле этилена, последний является малореакционноспособным мономером. Поэтому скорость присоединения молекул этилена к обоим типам сополимерных

ТАБЛИЦА 3

## Экспериментально найденные значения относительных активностей и параметры сополимеризации этилена

Второй компонент	Условия сополимеризации		Относительные активности		Ссылки на литературу	$r_1, r_2$	Параметры сополимеризации этилена							
	Температура, °C	Давление, бар	$r_1$ (этилен)	$r_2$			По методу Алфрея и Прайса		По методу Кавабата и др.		По методу Спасского и Карась			
							$Q_1$	$e_1$	$Q_1$	$e_1$	$\alpha_1 \beta_1$	$e_1$		
Пропилен	130—220	1000—1700	$3,43 \pm 0,16$	—	45	—	—	—	—	—	—	—		
Бутен-1	130—220	1000—1700	$3,25 \pm 0,38^*$	—	45	—	—	—	—	—	—	—		
Октен-1	130—220	1000—1700	$3,66 \pm 0,15$	—	45	—	—	—	—	—	—	—		
Винилхлорид	70	до 300	$0,20 \pm 0,002$	$1,85 \pm 0,2$	46	0,37	0,019	$-0,79$	0,02	$-0,6$	—	—		
То же	90	1000	$0,24 \pm 0,07$	$3,6 \pm 0,3$	47,48	0,86	0,011	$-0,18$	0,01	0,0	—	—		
Винилфторид	160	1000	$4,4 \pm 0,8$	$0,16 \pm 0,05$	48	0,70	0,035	0,68	—	—	—	—		
Тетрафторэтилен	40—200	70—200	0,15	0,85	49	0,13	0,010**	$-0,21^{**}$	—	—	—	—		
Винилацетат	70	400	$0,77 \pm 0,04$	$1,02 \pm 0,02$	50	0,79	0,023	0,26	0,02	0,4	0,14	$-0,06$		
То же	130	400	$0,97 \pm 0,03$	$1,02 \pm 0,02$	50	0,99	0,022	$-0,13$	0,02	0,0	0,22	$-0,29$		
» »	90	1000	$1,07 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,19$	47,48	1,16	0,026	$-0,22$	0,02	$-0,1$	0,23	$-0,30$		
Акрилонитрил	20	10—45	0	4	51	0	—	—	—	—	—	—		
То же	18—50	100	0	7	51	0	—	—	—	—	—	—		
<i>n</i> -Бутилакрилат	70	1000	$0,03 \pm 0,01$	$11,9 \pm 2,5$	48	0,36	0,015	$-0,01$	—	—	0,26	$-0,34$		
Окись углерода	20	650	0,05	0***	13,52	0	—	—	—	—	—	—		
То же	70	120—240	$0,16 \pm 0,02$	0	53	0	—	—	—	—	—	—		
» »	120—130	850—1000	0,15	0***	54	0	—	—	—	—	—	—		
Среднее:							0,020	$-0,075$	0,02	$-0,1$	0,21	$-0,25$		

\* Без поправки на реакцию передачи цепи через  $\alpha$ -олефин.\*\* Значения взяты из сводки Юнга <sup>19</sup>.

\*\*\* Принято авторами рассматриваемых работ.

радикалов при сополимеризации с винилхлоридом, акрилонитрилом и *n*-бутилакрилатом меньше, чем скорость присоединения молекул второго компонента ( $r_1 < 1$ ,  $r_2 > 1$ ); при сополимеризации с винилфторидом зависимость обратная.

Если принять в качестве эталонного мономера этилен, то относительные скорости присоединения мономеров к сополимерным радикалам, оканчивающимся этиленовой группой, в реакциях роста цепи при радикальной сополимеризации этилена выражаются соответствующими значениями  $1/r_1$ . В табл. 4 сопоставлены значения  $1/r_1$  для некоторых мономеров с относительными скоростями присоединения тех же мономеров к метильному радикалу в жидкой фазе при  $65^\circ$ , вычисленными нами по данным Шварца, которые приводятся в монографии Багдасарьяна<sup>56</sup>. Поскольку относительные активности, как правило, мало зависят от температуры, значения  $r_1$  взяты из табл. 3 без температурных поправок\*. Относительная скорость присоединения пропилена к метильному радикалу была рассчитана нами по данным Манделькорна и Стиси<sup>56</sup> для температуры  $175^\circ$  (реакция в газовой фазе). Как видно из табл. 4, относительная реакционная способность моно-

ТАБЛИЦА 4

Относительные скорости присоединения мономеров к метильному радикалу и сополимерным радикалам, оканчивающимся этиленовой группой

Мономер ( $M_i$ )	$\frac{K_{CH_3 \cdot M_i}}{K_{CH_3 \cdot C_2H_4}}$	$\frac{1}{r_1}$	$n = \frac{\lg \frac{K_{CH_3 \cdot M_i}}{K_{CH_3 \cdot C_2H_4}}}{\lg \frac{1}{r_1}}$
Пропилен	1,22	0,29	-0,16
Тетрафторэтилен	10	6,7	1,2
Винилацетат *	2,2	1,3	3,0
Акрилонитрил	91	50—1000	—

\* Относительная скорость присоединения к этильному радикалу при  $90^\circ$  равняется 2,0;  $1/r_1 = 0,93$  \*\*.

меров по отношению как к метильному радикалу, так и сополимерным радикалам, оканчивающимся этиленовой группой, возрастает в ряду: пропилен < винилацетат < тетрафторэтилен < акрилонитрил. Однако между этими величинами не наблюдается количественной зависимости, отвечающей уравнению Шварца<sup>57</sup> ( $n \neq \text{const}$ ).

Существенно различна относительная скорость присоединения пропилена к метильному и сополимерному радикалам. В то время как к метильному радикалу пропилен присоединяется с большей скоростью, чем этилен, в случае присоединения этих мономеров к сополимерному углеводородному радикалу наблюдается обратная зависимость. Меньшая реакционная способность пропилена в случае присоединения к сополимерному радикалу не согласуется также с теорией идеальной радикальной реакционности, применимой к реакциям углеводородов<sup>58</sup>. Причины вышеуказанных расхождений неясны.

Относительные активности мономеров в реакциях сополимеризации, согласно Алфрею и Прайсу<sup>58</sup>, могут быть рассчитаны при помощи констант, характерных для индивидуальных мономеров: фактора

\* Для винилацетата взято значение  $r_1$  при  $70^\circ$ .

активности  $Q$  и фактора полярности  $e$ , которые вычисляются из опытных данных, причем для стирола принято  $Q=1,0$ ,  $e=-0,8$ . Теоретическая интерпретация метода Алфрея и Прайса дана в ряде исследований<sup>60-69</sup>. Несмотря на известные трудности, связанные с истолкованием физического смысла фактора полярности<sup>66, 67</sup>, этот метод полезен для предварительной оценки поведения мономеров в реакциях сополимеризации. В табл. 3 приведены рассчитанные нами значения параметров  $Q$  и  $e$  для этилена; значения тех же параметров для других мономеров взяты из сводки Юнга<sup>49</sup>.

Поскольку метод Алфрея — Прайса носит полуэмпирический характер, были предложены различные его модификации. Представляется, в частности, целесообразным принять в качестве эталонного мономера не стирол, а этилен, приняв для него  $Q=1$  и  $e=0$ , так как из всех мономеров с двойной углерод-углеродной связью этилен имеет простейшую структуру молекулы. Установление истинной нулевой точки шкалы факторов полярности позволило бы получить более точные значения факторов активности и полярности различных мономеров. Расчет относительных активностей при сополимеризации некоторых мономеров с помощью шкалы  $Q-e$ , основанной на этилене, был выполнен Зутти и Буркхардтом<sup>47, 48</sup>. Следует учесть, что эти величины отвечают лишь давлению порядка 1000 бар, при котором проводилась сополимеризация этилена, так как относительные активности и, следовательно, факторы активности и полярности зависят от давления<sup>47</sup>.

Кавабата, Цурута и Фурукава<sup>66, 67</sup> считают целесообразным принять величину  $e$  для стирола равной нулю; к такому же выводу пришли Бемфорд и Дженкинс<sup>65</sup>. Вычисленные нами значения факторов активности и полярности этилена по методу Кавабата и др. приведены в табл. 3.

Прайс, однако, возражает против выбора нулевого значения фактора полярности для этилена и стирола<sup>70</sup>. По его мнению, фактор полярности для этилена должен иметь отрицательную величину, так как двойная связь в молекуле этилена несет некоторый отрицательный заряд; нулевой же точке на шкале факторов полярности должен соответствовать винилхлорид, что отвечает значению  $e$  для стирола, равному  $-0,8$ . Автор ссылается при этом, в частности, на данные Зутти и Буркхардта<sup>48</sup>. Последние рассчитывали значения параметров сополимеризации этилена, основываясь на значениях  $Q$  и  $e$  для других мономеров, взятых из работ Алфрея и др.<sup>59</sup> и Томпсона и Рэннеса<sup>71</sup>; ими получены для этилена средние значения  $Q=0,03$  и  $e=-0,43$ . Полученное нами среднее значение фактора полярности для этилена по Алфрею — Прайсу близко к нулю; в то же время для винилхлорида в сводке Юнга приведено значение  $e=0,20$ . Очевидно, что величина фактора полярности может изменяться в довольно широких пределах в зависимости от выбора данных, положенных в основу расчета.

В методе Спасского и Карась<sup>72</sup> фактор активности  $Q$  заменяется произведением двух величин: фактора  $\alpha$ , отражающего влияние поляризуемости  $\pi$ -связей, характеризуемой рефракцией, и фактора  $\beta$ , отражающего влияние строения мономера, не учитываемое рефракцией. Рассчитанные нами значения параметров сополимеризации этилена по Спасскому и Карась приведены в табл. 3.

Исходя из средних значений факторов активности и полярности этилена (табл. 3), мы вычислили по методам Алфрея — Прайса, Кавабата и др. и Спасского и Карась значения относительных активностей при сополимеризации этилена с мономерами различных классов.

ТАБЛИЦА 5

Рассчитанные значения относительных активностей при реактивной сополимеризации этилена

Второй компонент	Относительные активности					
	По методу Алфрея и Прайса		По методу Кавабага и др.		По методу Спасского и Карабь	
	$r_1$ (этилен)	$r_2$	$r_1$ (этилен)	$r_2$	$r_1$ (этилен)	$r_2$
Стирол	0,02	25	0,02	50	0,03	33
Бутадиен	0,01	43	0,02	64	0,02	58
Изопрен	0,01	41	—	—	0,01	75
Винилхлорид*	0,44	2,1	0,32	2,5	0,28	1,3
Винилиденхлорид	0,09	9,4	0,04	6,5	0,01	5,4
1, 1-Дихлор-2, 2-дифторэтилен	0,41	0,02	—	—	—	—
Хлортрифтотрэтилен	0,89	0,10	—	—	—	—
Винилфторид*	1,50	0,11	—	—	—	—
Тетрафторэтилен*	0,37	0,50	—	—	—	—
Винилацетат*	0,78	1,26	1,00	1,00	0,98	0,99
Винилизокапроат	0,49	1,32	—	—	—	—
Винилстеарат	0,61	1,29	—	—	—	—
Винилбензоат	0,36	2,4	—	—	—	—
Винилтиолацетат	0,07	2,1	—	—	—	—
Винилэтиловый эфир	0,68	0,45	—	—	—	—
Метилвинилкетон	0,03	21	0,00	15	0,04	19
Малеиновый ангидрид	0,07	0,06	—	—	0,01	0,41
Диэтилмалеинат	0,30	0,28	—	—	0,10	0,46
Диэтилфумарат	0,03	5,8	—	—	0,01	0,91
Виниленкарбонат	2,9	0,25	—	—	—	—
Акрилонитрил*	0,03	6,4	0,01	2,9	0,00	5,6
Метакрилонитрил	0,02	27	0,01	6,8	0,00	21
Метилакрилат	0,05	11	0,01	9	0,01	20
Метилметакрилат	0,03	31	0,01	20	0,02	33
Этилакрилат	0,04	24	—	—	—	—
Этилметакрилат	0,04	27	—	—	—	—
<i>n</i> -Бутилакрилат*	0,04	8,3	—	—	0,03	14
<i>n</i> -Бутилметакрилат	0,03	35	—	—	—	—
2-Винилпиридин	0,02	52	0,01	23	0,03	35
N-Винилкарбазол	0,05	4,0	—	—	—	—
N-Винилпирролидон	0,16	2,1	—	—	—	—
N-Винилсукцинимид	0,14	7,2	—	—	—	—

\* Экспериментальные значения приведены в табл. 3.

Результаты расчета приведены в табл. 5; параметры сополимеризации мономеров взяты из работ <sup>49, 66, 67, 72</sup>. Порядок величин относительных активностей, вычисленных различными методами, как правило, совпадает; имеются расхождения лишь в отношении малеинового ангидрида и диэтилфумарата. Сопоставление рассчитанных (табл. 5) и определенных экспериментально (табл. 3) значений относительных активностей при сополимеризации этилена позволяет считать примененные методы расчета достаточно точными.

Результаты расчетов, приведенные в табл. 5, естественно, нуждаются в экспериментальной проверке. Однако эти данные могут оказаться полезными при планировании экспериментов в области радиальной сополимеризации этилена.

Известно, что получение однородного по составу сополимера с большим выходом может быть осуществлено лишь в том случае, если применяемые мономеры не слишком сильно различаются по величинам относительных активностей. Из данных, приведенных в табл. 3 и 5,

видно, что наиболее «удобными» в этом смысле мономерами для сополимеризации с этиленом оказываются фторолефины, виниловые эфиры алифатических кислот, производные малеиновой кислоты и окись углерода.

Большие трудности, в частности, должна представлять сополимеризация этилена с акриловыми и особенно метакриловыми мономерами при получении сополимеров с небольшим содержанием второго компонента. Известно, однако, что в настоящее время в США производят сополимеры этилена с этилакрилатом, содержащие небольшие количества последнего<sup>73</sup>. Указывается, что этот сополимер выпускают на оборудовании, предназначенном для получения полиэтилена высокого давления, т. е. в условиях непрерывного процесса. Очевидно, что в этом случае значительно легче поддерживать постоянство состава мономерной смеси, чем при периодическом процессе.

Кавабата, Цурута и Фурукава<sup>68, 69</sup>, основываясь на предложенном Фукуи и др.<sup>61, 74, 75</sup> методе количественной характеристики энергии активации для реакций роста при виниловой полимеризации, вычислили дополнительные энергии сопряжения в переходном состоянии при взаимодействии этиленового радикала с различными мономерами ( $E_{R\cdot M}$ ), а также различных радикалов с этиленом ( $E_{RM\cdot}$ ). Если допустить, вслед за авторами, равенство предэкспоненциальных множителей в реакциях присоединения различных мономеров к одному и тому же радикалу, то относительные активности этилена при сополимеризации с различными мономерами будут выражаться уравнением:

$$\ln r_1 = -q \frac{E_M}{RT},$$

где  $E_M$  — разность между дополнительными энергиями сопряжения в случае реакции этиленового радикала со вторым компонентом и этиленом;  $q$  — коэффициент пропорциональности.

Факторы полярности в реакциях с участием молекулы этилена или этиленового радикала были приняты равными нулю.

Однако, как будет видно из данных, приведенных ниже, предположение о равенстве предэкспоненциальных множителей в случае сополимеризации этилена неоправдано; поэтому относительные активности при сополимеризации этилена с винилацетатом и винилхлоридом (табл. 3) не отвечают вышеупомянутому уравнению. Для многих мономеров все же наблюдается приближенная линейная зависимость между величиной  $E_M$  и значениями факторов активности, вычисленных по шкале, предложенной Кавабата и др. (для стирола  $Q=1,0$ ;  $e=0$ ), или по шкале, основанной на этилене (для этилена  $Q=1,0$ ;  $e=0$ )<sup>68, 69, 76</sup>.

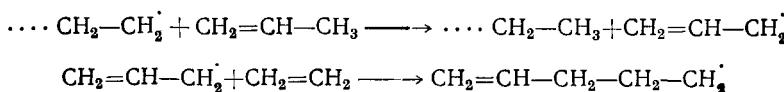
#### IV. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С РАЗЛИЧНЫМИ МОНОМЕРАМИ

а. *Сополимеризация с углеводородами.* В то время как ионная сополимеризация этилена с олеиновыми, ацетиленовыми и диеновыми углеводородами изучена весьма подробно (в особенности, сополимеризация этилена с пропиленом и бутиленами на металлоорганических комплексах и окиснохромовом катализаторе), свободно-радикальная сополимеризация этилена с этими углеводородами представлена малым числом работ.

В ранних патентах по сополимеризации этилена<sup>4, 5, 7</sup> в числе вторых компонентов приведены такие олефины, как пропилен, бутилен и изобутилен. Однако не было дано сколько-нибудь существенных доказа-

зательств образования сополимера. Позднее твердые высокомолекулярные сополимеры этилена с небольшими количествами пропилена или октадецина-1 были получены при более высоком давлении — от 2000 до 2500 бар<sup>77</sup>. Сополимеризация осуществлялась непрерывно, блочным способом при температуре  $\sim 200^\circ$  в присутствии кислорода в качестве инициатора. Полученные продукты отличались от полиэтилена повышенным содержанием винильных групп, определяемых методом ИК спектрофотометрии. Так, если полиэтилен, полученный обычным способом высокого давления, содержит 0,02—0,06 двойных связей на 1000 углеродных атомов, то сополимер этилена с пропиленом содержит 0,2—0,6 двойных связей на то же число углеродных атомов<sup>77</sup>.

Согласно Богетичу и др.<sup>45</sup>, единственным источником увеличения ненасыщенности полимера может быть реакция передачи цепи через  $\alpha$ -олефин:



ибо ни одна из четырех реакций роста при сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами не приводит к увеличению содержания двойных связей в сополимере.

В работе<sup>45</sup> даны убедительные доказательства совместной полимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами по радикальному механизму. Образование сополимера подтверждалось путем проведения сополимеризации этилена с пропиленом, бутеном-1 и октеном-1, меченными С<sup>14</sup>, и последующим определением активности образующегося продукта. Сополимеризация осуществлялась при давлении 1050—1750 бар и 130—200° под влиянием перекиси трет.-бутила и ацетоксиса. Относительные активности этилена при сополимеризации с различными  $\alpha$ -олефинами, как видно из табл. 3, близки друг к другу и составляют 3,4—3,6 с поправкой на передачу цепи, иными словами, в изучавшихся условиях этилен оказывается более активным мономером, чем  $\alpha$ -олефины. О протекании реакции передачи цепи судили по понижению молекулярной массы и повышению ненасыщенности полимера по мере увеличения содержания  $\alpha$ -олефина в исходной смеси. Значения констант передачи цепи приведены в табл. 6. Сопоставление данных по ненасыщенности и радиоактивности сополимеров показывает, что лишь небольшое количество  $\alpha$ -олефина (менее 10%) входит в сополимер путем передачи цепи, и превалирующей оказывается реакция сополимеризации.

Исследование непрерывной сополимеризации этилена с пропиленом в присутствии кислорода в качестве инициатора при давлении 1500—1800 бар в интервале 170—240° показало, что процесс может быть практически осуществлен при содержании пропилена в исходной смеси не выше 15%<sup>78</sup>.

Как было показано в разделе II, этилен сополимеризуется под действием  $\gamma$ -излучения Сo<sup>60</sup> с олефинами, стиролом, изопреном и дивинилбензолом<sup>10, 12—14</sup>.

ТАБЛИЦА 6

Константы передачи цепи при сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами<sup>45</sup>  
(Давление 1400 бар, температура 130°)

$\alpha$ -Олефин	Константа передачи цепи	
	по данным ИК спектрофотометрии	по понижению молекулярной массы
Пропилен	0,011 $\pm$ 0,003	0,015 $\pm$ 0,003
Бутен-1	0,033 $\pm$ 0,007	0,047 $\pm$ 0,002
Октен-1	—	0,036 $\pm$ 0,002

Сополимеризацию этилена со стиролом проводили также под действием трибутилбора при 18—50°<sup>15</sup> и триизобутилбора при —70—18°<sup>16</sup>. В последнем случае этилен сополимеризуется со стиролом значительно медленнее, чем с винилхлоридом и акрилонитрилом. Низкий выход сополимера авторы объясняют тем, что стирол, который является более активным мономером, плохо полимеризуется в растворе в присутствии боралкилов. Сополимеры этилена со стиролом хорошо растворяются в толуоле, дихлорэтане и тетралине при комнатной температуре и имеют температуру стеклования в пределах 55—95°<sup>16</sup>.

Описана также сополимеризация этилена с 9-метиленфлуореном<sup>79</sup>.

Свободно-радикальная сополимеризация этилена с ацетиленом и диеновыми углеводородами осуществляется в условиях высокого давления (порядка 1000 бар) и температуры до 200° под действием кислорода, органических перекисей<sup>7, 9, 80—82</sup> и γ-излучения Co<sup>60</sup><sup>10, 12, 13</sup>. Из диеновых углеводородов использовались бутадиен, изопрен<sup>7, 9, 12, 13, 81</sup> и норборнадиен<sup>82</sup>. Относительная активность таких мономеров как бутадиен и изопрен, согласно нашим расчетам (см. табл. 5), значительно превосходит относительную активность этилена, причем последняя равна нулю. Таким образом, сополимеры всегда будут обогащены вторым компонентом по сравнению с содержанием его в исходной смеси. Характерно, что в сополимерах этилена с ацетиленом и диеновыми углеводородами имеются двойные связи, за счет которых может осуществляться вулканизация. Молекулярная масса сополимеров этилена с ацетиленом снижается по мере увеличения последнего<sup>80</sup>.

Как показали Мортимер и Арнольд<sup>83</sup>, этилен не сополимеризуется с бензолом при давлении 1400 бар и температуре 130° в присутствии перекиси трет.-бутила.

б. *Сополимеризация с галоидсодержащими олефинами.* Согласно данным многочисленных патентов, этилен сополимеризуется с галоидсодержащими олефинами различного типа; сомономеры представляют собой хлор и фторсодержащие соединения, причем используются моно-, ди- и более замещенные олефины. Сополимеризация осуществлялась в основном при высоком давлении (700—1500 бар), температуре 50—200° под влиянием перекисных инициаторов в присутствии воды или в блоке. В этих условиях были получены сополимеры этилена с винилхлоридом<sup>84, 85</sup>, винилиденхлоридом<sup>86</sup>, винилиденфторидом<sup>87—89</sup>, тетрафторэтиленом<sup>90</sup>, хлортрифторэтиленом<sup>91</sup>, 1-хлор-1-фторэтиленом<sup>32</sup>, 1,1-дихлор-2,2-дифторэтиленом<sup>93</sup>, 3,3,3-трифторпропиленом<sup>94</sup> и гексафторцикlobутеном<sup>95</sup>. С некоторыми мономерами (тетрафторэтилен<sup>96</sup>, 3,3,3-трихлорпропилен<sup>97</sup>) сополимеризацию, инициируемую органическими перекисями, проводили при относительно невысоком давлении (до 200 бар).

Под влиянием γ-излучения Co<sup>60</sup> этилен сополимеризуется с винилхлоридом и хлортрифторэтиленом<sup>11—14, 98</sup>. Сополимеризация осуществлялась преимущественно при комнатной температуре. В случае сополимеризации с хлортрифторэтиленом при определенной мощности дозы облучения (порядка 3000 дж/кг·час) наблюдается развитие взрывной реакции<sup>13, 98</sup>. При раздельной полимеризации этилена и хлортрифторэтилена в аналогичных условиях взрыв не наблюдался. В опубликованных недавно работах Табата и др.<sup>28, 29, 99, 100</sup> показана возможность радиационной сополимеризации этилена и тетрафторэтилена в жидком состоянии при —78°. Авторы полагают, что реакция в этих условиях осуществляется в гомогенной среде. Характерно, что процесс сополимеризации протекает по радикальному механизму, тогда как этилен при этой температуре полимеризуется лишь по катионному механизму<sup>17, 18</sup>.

Сополимеризация этилена с рядом галоидсодержащих олефинов (винилхлорид, винилфторид, винилиденхлорид, винилиденфторид, хлортрифторметилен) проведена под воздействием боралкилов, например триэтилбора, трибутилбора<sup>16, 101–105</sup>. Существенно, что сополимеризация в этом случае осуществляется при весьма низких температурах (от  $-70$  до  $-80^\circ$ )<sup>16, 102</sup>.

Экспериментально установленные относительные активности при сополимеризации этилена с винилхлоридом<sup>46, 48</sup>, винилфторидом<sup>48</sup> и тетрафторэтиленом<sup>49</sup> приведены в табл. 3; рассчитанные значения при сополимеризации с другими галоидсодержащими олефинами — в табл. 5. Обращает на себя внимание значительно меньшая, по сравнению с этиленом, относительная активность винилфторида, а также, по-видимому, хлортрифторметилена и дихлордифторэтилена, в то время как винилхлорид намного превосходит по своей относительной активности этилен. Можно полагать, что винилиденхлорид обладает еще большей относительной активностью, нежели винилхлорид.

Дунтов и Ерусалимский<sup>46, 106</sup> исследовали сополимеризацию этилена с винилхлоридом под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты при  $70^\circ$  и давлении до 300 бар. Согласно данным этих авторов, в изученных условиях сополимеризации система этилен — винилхлорид гомогенна. Порядок начальной скорости реакции по инициатору при эквимолярном соотношении мономеров равен 0,5, что указывает на гомогенность системы этилен — винилхлорид — инициатор. Проведение процесса на большую глубину при содержании винилхлорида 5 мол. % (при этом содержание винилхлорида в сополимере колебалось от 13 до 17%, а температура плавления сополимера, определенная по термомеханическим кривым, составляла  $52$ – $53^\circ$ ) показало, что степень сополимеризации повышается с увеличением конверсии, что объясняется гетерогенностью системы мономеры — полимер при данном соотношении мономеров. Относительные активности, определенные авторами, близки по своим значениям к относительным активностям, установленным Зутти и Буркхардтом<sup>47</sup> для процесса при  $90^\circ$  и давлении 1000 бар.

Колесников и сотрудники<sup>16</sup> изучили сополимеризацию этилена с винилхлоридом в присутствии триизобутилбора при давлении этилена 98 бар и температуре от  $-70$  (начальная) до  $18^\circ$  (конечная) в среде толуола. С увеличением содержания этилена в исходной смеси выход сополимера возрастает. Утверждение авторов о том, что в условиях этого процесса этилен оказывается более активным мономером, нежели винилхлорид, представляется сомнительным, поскольку состав исходной смеси мономеров фактически был неизвестен (опыты проводили в широком температурном интервале, в основном, ниже критической температуры этилена).

Следует ожидать различия и в свойствах сополимеров этилена с фтор- и хлорсодержащими олефинами. Как было отмечено выше, замещение атомов водорода в полиэтиленовой цепи атомами фтора может происходить без разрушения кристаллической структуры полиэтилена. Поэтому, например, сополимеры этилена с тетрафторэтиленом кристалличны во всей области составов<sup>28, 29, 99, 100</sup>. Аналогичных свойств можно ожидать от сополимеров этилена и с другими фторзамещенными этиленами. В то же время введение атомов хлора в полиэтиленовую цепь, ввиду их больших размеров (см. табл. 2), должно приводить к разрушению кристаллической структуры. Так, в случае сополимера этилена с винилхлоридом<sup>16, 84, 85</sup> жесткость сначала падает по мере увеличения содержания винилхлорида, а затем повышается.

В средней области составов образуются каучукоподобные продукты. Добавка небольших количеств сополимера пластифицирует поливинилхлорид<sup>107</sup>.

Температура плавления сополимеров этилена с тетрафторэтиленом резко возрастает по мере увеличения содержания последнего в области составов, близкой к полиэтилену. Интересно отметить, что при одинаковом содержании фтора в полимере температура плавления сополимеров на 100—140° выше температуры плавления поливинилфторида и поливинилиденфторида<sup>28, 29</sup>.

В случае сополимеризации этилена с тетрафторэтиленом в среде третичного углеводорода (тегогена) под влиянием перекисных соединений получаются термостабильные масла<sup>108</sup>.

Тарутина<sup>109</sup> изучала термостарение сополимеров этилена и тетрафторэтилена при 200, 240 и 290°. ИК спектры этих сополимеров указывают на существование боковых разветвлений с метильной группой на конце. Установлено, что скорость термостарения сополимеров зависит от количества разветвлений. Автор<sup>109</sup> полагает, что старение идет главным образом по месту третичного углеродного атома, не влияя на количество метильных групп, поскольку интенсивность полос CH<sub>3</sub>-групп в процессе старения не изменяется. Таким образом, для образования продуктов, обладающих высокой стойкостью к старению, необходимо получать сополимеры преимущественно линейной структуры.

в. *Сополимеризация с винилацетатом и другими виниловыми эфирами.* Сополимеризация этилена с виниловыми эфирами открывает широкие возможности для получения разнообразных полимеров, поскольку в этом случае, кроме продуктов, образующихся непосредственно при сополимеризации, путем полимераналогичных превращений через эфирную группу можно переходить к ряду различных высокомолекулярных соединений.

Винилацетат — один из наиболее доступных виниловых эфиров и сополимеризация этилена с ним изучена наиболее подробно. Сополимеры этилена с винилацетатом могут быть получены в блоке, растворе и эмульсии; для инициирования реакции применяли органические перекиси, боралкилы и ионизирующее излучение.

Состав сополимера определяет свойства сополимеров этилена с винилацетатом, возможности его дальнейшей модификации и применения. Ряд патентов<sup>110—117</sup> посвящен получению сополимеров с небольшим содержанием винилацетата — до 20 мол.%. Эти сополимеры могут быть получены путем полимеризации при давлении 800—1500 бар и 50—150° под влиянием перекисных инициаторов в среде воды<sup>110, 111</sup> или в эмульсии<sup>112</sup>.

Описан непрерывный процесс в тех же условиях, но в среде пропана, бензола или циклогексана<sup>113</sup>. Непрерывную эмульсионную сополимеризацию проводили в присутствии окислительно-восстановительных инициаторов при 30°<sup>114</sup>.

Сополимеры этилена с небольшим содержанием винилацетата могут быть получены и при давлении 400—600 бар<sup>115—117</sup>. Применение невысоких температур (60—70°) и растворителей с невысокими константами переноса цепи позволяет получать сополимеры с достаточно высокой молекулярной массой; в этом случае удовлетворительная скорость процесса обеспечивается использованием инициаторов, обладающих при этих температурах высокой активностью, таких, например, как перекись лаурила, пероксида карбонаты, динитрил азоизомасляной кислоты.

Если при получении сополимеров с небольшим содержанием винилацетата необходимо применение высокого давления, то при сополимеризации этилена со значительным количеством винилацетата надобность в этом, по-видимому, отпадает<sup>118, 119</sup>. Так, уже при давлении 50—60 бар под влиянием свободно-радикальных инициаторов могут быть получены сополимеры достаточно высокой молекулярной массы с содержанием винилацетата более 50%<sup>118</sup>. Жидкие низкомолекулярные сополимеры, содержащие 60—75% винилацетата, получают либо путем проведения сополимеризации в среде таких обрывающих цепь растворителей, как метилэтилкетон, этилацетат и ацетон, либо путем добавки в реакционную среду небольшого количества обрывающих агентов, например, альдегидов, меркаптанов<sup>120</sup>.

Авторы настоящего обзора совместно с Рысаковым<sup>50</sup> провели исследование сополимеризации этилена с винилацетатом во всей области составов исходной смеси. Сополимеризация осуществлялась под давлением 400 бар в среде бензола при 70° в присутствии динитрила азотизомасляной кислоты и при 130° под влиянием перекиси трет.-бутила. Из установленных значений относительных активностей (см. табл. 3) видно, что с повышением температуры процесса увеличивается относительная активность этилена, в то время как относительная активность винилацетата остается постоянной. Таким образом, при 130° обе относительные активности практически равны единице. Согласно данным работы<sup>48</sup>, в которой приведены относительные активности (см. табл. 3), полученные при 90° и при давлении 1000 бар, значительное повышение давления, по-видимому, аналогично повышению температуры процесса, приводит к увеличению относительной активности этилена.

Зависимость относительной активности от температуры выражается уравнением<sup>59</sup>:

$$r_1 = \exp \left( \frac{\Delta S_{11}^+ - \Delta S_{12}^+}{R} \right) \exp \left( - \frac{\Delta H_{11}^+ - \Delta H_{12}^+}{RT} \right),$$

где  $\Delta S_{11}^+$ ,  $\Delta S_{12}^+$ ,  $\Delta H_{11}^+$  и  $\Delta H_{12}^+$  — соответственно изменения энтропии и теплосодержания при образовании активированного комплекса в реакциях радикала  $M_1$  с молекулами мономеров  $M_1$  и  $M_2$ .

Поскольку относительная активность винилацетата с повышением температуры процесса не изменяется, разности теплот и энтропий активации реакций роста винилацетатного радикала равны нулю. Для этиленового радикала

$$\Delta H_{11}^+ - \Delta H_{12}^+ = 4530 \text{ дж/моль}$$

$$\Delta S_{11}^+ - \Delta S_{12}^+ = 10,9 \text{ дж/моль·град.}$$

Скорость сополимеризации этилена с винилацетатом во всем интервале соотношений мономеров при 70 и 130° монотонно повышается с увеличением содержания винилацетата в исходной смеси. Характеристическая вязкость сополимеров, определяемая в растворе *p*-ксилола при 85°, минимальна при содержании винилацетата 40—60 мол. %<sup>50</sup>.

Аналогичные закономерности наблюдаются в случае блочного процесса, проводимого при давлении 500 бар и температурах 60, 100 и 150° в присутствии различных инициаторов перекисного типа: дициклогексилпероксидикарбоната, перекисей бензоила и трет.-бутила. Идентичный характер зависимости состава сополимера от исходного соотношения мономеров указывает на гомогенность системы этилен — винилацетат в изученных условиях<sup>122</sup>.

Интересные результаты получены при исследовании влияния концентрации бензола на скорость и степень сополимеризации при содержании винилацетата в исходной смеси 10 и 50 мол. % и температурах 70 и 130°. В обоих случаях соотношений мономеров при 70° и в случае эквимолярного соотношения при 130° наблюдается уменьшение скорости и степени сополимеризации с увеличением концентрации бензола, что объясняется гомогенностью системы мономеры — растворитель — инициатор, в которой увеличение относительного количества растворителя приводит к снижению суммарной молярной концентрации мономеров. Совершенно иная картина наблюдается при сополимеризации этилена с 10 мол. % винилацетата при 130°: скорость и степень сополимеризации значительно повышаются с введением в систему бензола, при этом оптимальным молярным соотношением бензола и мономеров является значение 0,2—0,25. Указанное явление может быть объяснено следующим образом. Реакционная смесь в этих условиях, по-видимому, состоит из расплава сополимера, насыщенного всеми компонентами, и газовой фазы, состоящей из мономеров и инициатора. В этом случае введение бензола и увеличение его концентрации до определенного предела будет способствовать диффузии мономеров в расплав сополимера, тем самым повышая скорость роста макрорадикалов. Снижение же скорости и степени сополимеризации по мере дальнейшего увеличения концентрации бензола объясняется уменьшением суммарной молярной концентрации мономеров в гомогенной системе<sup>119</sup>.

Зависимость скорости сополимеризации в блоке и растворе от соотношения мономеров во всем интервале концентраций носит характер, близкий к прямолинейному, что указывает на одинаковую вероятность реакций обрыва между разнородными и одинаковыми радикалами<sup>119</sup>.

Свойства сополимеров этилена и винилацетата по мере увеличения содержания последнего изменяются в следующем порядке<sup>50</sup>: сополимеры, содержащие до 10—12 мол. % винилацетата, представляют собой прочные пластики, сходные с полиэтиленом высокого давления, но отличающиеся от него более высокой эластичностью, прозрачностью и пониженной температурой плавления. При содержании винилацетата от 13 до 25 % образуются каучукоподобные продукты, а при содержании 30—80 % — мягкие и клейкие при комнатной температуре смолы. Сополимеры, содержащие более 80 % винилацетата, снова становятся жесткими и прочными. Растворимость сополимеров в таких растворителях, как бензол, ксиол, четыреххлористый углерод, спирт и ацетон, повышается с увеличением содержания винилацетата, причем в спирте и ацетоне сополимеры становятся растворимыми при содержании винилацетата выше 40 %<sup>50, 121</sup>.

Как показал рентгеноструктурный анализ сополимеров этилена с винилацетатом, кристалличность их снижается по мере увеличения содержания винилацетата<sup>36, 122</sup> (рис. 1). Плотность сополимера по мере увеличения содержания винилацетата сначала уменьшается, а затем растет, приближаясь к значению 1,2, характерному для поливинилацетата<sup>122</sup>. Зависимость прочности и относительного удлинения сополи-

мера при испытании на разрыв от содержания винилацетата представлена на рис. 2<sup>122</sup>.

Данные по температурам стеклования сополимеров этилена с винилацетатом, а также винилпропионатом приведены в работах<sup>36, 37, 123</sup>.

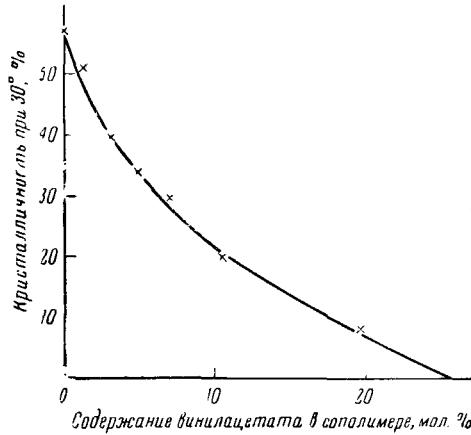


Рис. 1. Зависимость кристалличности сополимеров этилена и винилацетата от состава (график построен по данным работы Нильсена<sup>36</sup>)

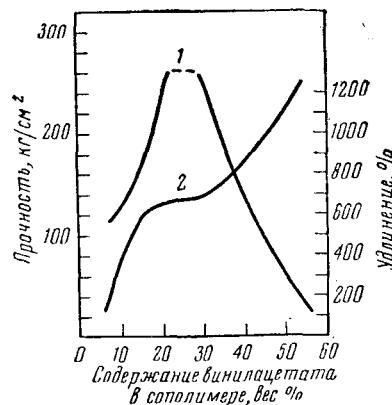


Рис. 2. Зависимость прочности и относительного удлинения при разрыве сополимеров этилена с винилацетатом от состава<sup>122</sup>: 1 — прочность, 2 — относительное удлинение

Морозостойкость сополимеров этилена с небольшим содержанием винилацетата практически не зависит от соотношения мономеров: все образцы, независимо от их состава, выдержали температуру  $-70^{\circ}$  (методом испытания на изгиб)<sup>121</sup>.

Согласно данным работ<sup>36, 121</sup>, температура плавления сополимеров этилена с винилацетатом снижается по мере увеличения содержания последнего в интервале от 0 до 20 мол. % в соответствии с формулой Флори<sup>30</sup>. Сходство кривых зависимости температуры плавления от количества углеродных атомов в нормальных парафинах и в полиэтиленовых звеньях средней длины в сополимерах показывает, что температура плавления сополимеров определяется средней длиной полиэтиленовых звеньев в молекуле сополимера<sup>36</sup>.

Сополимеры этилена и винилацетата обладают высокой адгезией к различным синтетическим материалам (например, к полиэтилену, полиэфирным пленкам), дереву, металлу и бумаге<sup>124, 125</sup> и могут применяться в качестве компонентов различных kleющих композиций<sup>126—128</sup>. Эти сополимеры хорошо совмещаются со многими смолами, канифолью, парафином и восками<sup>124, 129—132</sup>, поливинилхлоридом<sup>133</sup>, а также с минеральными маслами, содержащими более 40 % ароматических углеводородов<sup>134</sup>. Их можно применять в качестве эластомеров в смеси с наполнителями<sup>134—136</sup>.

Нагревание сополимеров этилена с винилацетатом до  $280—320^{\circ}$  приводит к отщеплению от молекул сополимера уксусной кислоты и образованию двойных связей между соседними углеродными атомами; разрушения полимерной цепи при этом не наблюдалось<sup>137</sup>. При нагревании сополимеров выше  $350^{\circ}$  отщепляются молекулы уксусной кислоты и метана, причем при дальнейшем повышении температуры до  $490^{\circ}$

количество метана увеличивается, а количество уксусной кислоты остается постоянным<sup>138</sup>. Этот факт указывает на то, что при 350° происходит практически полное отщепление уксусной кислоты от сополимера. Это обстоятельство позволило разработать определение состава сополимеров этилена с винилацетатом путем газо-хроматографического анализа продуктов пиролиза по количеству отщепленной уксусной кислоты<sup>138</sup>. Наблюдается хорошее согласие результатов этого метода с данными методов нейтронного активационного анализа и ядерного магнитного резонанса высокого разрешения<sup>139</sup>. В сочетании с дифференциальным термическим анализом этот метод может служить для установления характера распределения мономерных единиц в сополимере<sup>140</sup>.

Свойства сополимеров этилена с винилацетатом изменяются в значительной степени при сшивании молекул сополимера, которое может осуществляться под действием перекисей<sup>122, 141–143</sup>, поликарбоновых кислот<sup>141, 144</sup> или ионизирующего излучения<sup>121, 145</sup>. Процесс сшивания сополимеров этилена с винилацетатом посредством перекисных соединений и свойства получаемых продуктов в смеси с различными наполнителями подробно описаны в работе Бартля и Петера<sup>122</sup>. С увеличением содержания винилацетата в сополимере степень сшивания увеличивается; предполагается, что сшивание макромолекул происходит как по месту третичных атомов углерода основной цепи, так и по месту первичных атомов углерода ацетатных групп. Вулканизованные сополимеры этилена с винилацетатом обладают рядом ценных свойств, а именно: повышенной теплостойкостью, высокой устойчивостью к старению, действию света и ультрафиолетовых лучей, озона и кислорода, атмосферным воздействиям, высокими механическими показателями. Особый интерес, по мнению авторов, эти продукты представляют для резиновой промышленности, поскольку добавление их в некоторые виды каучуков значительно улучшают свойства последних<sup>122</sup>. Вулканизованные эластомеры на основе сополимера этилена и винилацетата могут быть получены также путем пиролитического отщепления уксусной кислоты с последующей вулканизацией продукта по двойным связям<sup>137</sup>.

Согласно данным авторов настоящего обзора<sup>121</sup>,  $\gamma$ -облучение  $\text{Co}^{60}$  приводит к значительному повышению прочности и температуры плавления и сравнительно небольшому снижению относительного удлинения и морозостойкости сополимера этилена с винилацетатом.

Имеются сведения<sup>128, 146, 147</sup>, что сополимеры этилена с винилацетатом производят в промышленном масштабе и применяют в качестве эластомеров, пластиков, покрытий, клеев и т. п.

Сополимеры этилена и винилацетата легко гидролизуются с образованием сополимеров этилена и винилового спирта или, в случае частичного гидролиза,— трехкомпонентных сополимеров: этилен—винацетат—виниловый спирт<sup>148–151</sup>. Гидролизованные сополимеры представляют значительный практический интерес ввиду таких ценных свойств как прочность, жесткость, нечувствительность к обычным растворителям; существенным преимуществом их по сравнению с поливиниловым спиртом является нерастворимость в воде<sup>148–154</sup>. Область применения гидролизованных сополимеров этилена с винилацетатом может быть значительно расширена путем химической модификации этих продуктов<sup>155–167</sup>.

Кроме винилацетата, этилен сополимеризуется и с другими виниловыми эфирами. Почти во всех патентах, рассмотренных выше, наряду с винилацетатом упоминаются такие эфиры как винилпропионат, винил-

бутират, винилбензоат. Этилен может сополимеризоваться также с виниловыми эфирами карбоновых кислот разветвленной структуры (винилтритметилацетатом, винил-*трет*-бутилацетатом и т. п.)<sup>168</sup>, с виниловыми эфирами тиоловых кислот<sup>169</sup>, с винилметиловым и винил-этиловым эфирами<sup>170, 171</sup>, с дивиниловым эфиrom<sup>172</sup>, с моновиниловым эфиrom диэтиленгликоля<sup>173</sup>, с  $\beta$ -оксиэтилвиниловым эфиrom<sup>174</sup>, а также с дивиниловым и диаллиловым эфирами щавелевой и себациновой кислот<sup>175</sup>. Со всеми перечисленными виниловыми эфирами сополимеризация этилена осуществляется, как правило, при высоком давлении (1000—2000 бар) под влиянием кислорода или перекисных инициаторов. Как показывает расчет (табл. 5), относительные активности мономеров при сополимеризации этилена с виниловыми эфирами алифатических кислот близки друг к другу.

Куриан и Мутана<sup>176</sup> показали возможность сополимеризации этилена с винилизокапроатом при давлении 50—200 бар и температуре 80° под влиянием перекиси бензоила. Согласно их данным, винилизокапроат в этих условиях обнаруживает большую относительную активность, нежели этилен.

Значительный интерес представляют сополимеры этилена с винил- и аллилсалицилатом, ввиду их способности к образованию хелатных соединений<sup>177</sup>.

В ряде патентов описана трехкомпонентная сополимеризация с участием этилена и винилацетата<sup>174, 177—181</sup>. В качестве третьего компонента использовали оксиалкилвиниловые эфиры<sup>174, 179</sup>, винил- и аллилсалицилаты<sup>177</sup>, алкилакрилаты<sup>178</sup> и окись углерода<sup>180, 181</sup>. Весьма интересной представляется совместная полимеризация этилена, винилацетата и этилакрилата<sup>178</sup>. Процесс осуществлялся при давлении 800—1500 бар в среде бензола под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты или перекиси. Продукты сополимеризации подвергали гидролизу, в результате чего получали сополимеры, состоящие из 25—60 мол. % этилена, 10—30 % винилового спирта и 25—60 % акриловой кислоты; разрывная прочность этих сополимеров достигала 300—400 кг/см<sup>2</sup>.

г. *Сополимеризация с виниленовыми соединениями.* Из сополимеров этилена с мономерами виниленового типа известны сополимеры с производными малеиновой кислоты, диэтилфумаратом и виниленкарбонатом. Сополимеризация этилена с малеиновым ангидридом осуществляется при сравнительно невысоком давлении под влиянием свободно-радикальных инициаторов в среде различных органических растворителей<sup>182, 183</sup>. Низкомолекулярные сополимеры с большим содержанием малеинового ангидрида образуются при давлении 20—30 бар под влиянием перекисных инициаторов в присутствии таких обрывающих цепь агентов, как кумол или альдегиды<sup>184—188</sup>. Относительные активности данной пары мономеров, по-видимому, меньше единицы (табл. 5). Сополимеры этилена и малеинового ангидрида растворимы в воде<sup>189</sup>. В настоящее время их производят в промышленном масштабе в виде ангидрида, кислоты или амидаммониевой соли и применяют для изготовления прозрачных пленок, клеев, фунгицидов, загустителей красок и т. п.<sup>147, 189—197</sup>. Этилен сополимеризуется также с моноэфирами малеиновой кислоты<sup>198</sup>.

Копф и Старк<sup>199, 200</sup> показали возможность эмульсионной сополимеризации этилена и диэтилфумарата, в результате которой образуются продукты с температурой размягчения ниже комнатной. Молекулярная масса (определенная осмотическим методом) наиболее высокомолекулярной фракции составляла 41 000. Согласно нашим расче-

там (табл. 5), диэтилфумарат должен обладать намного большей относительной активностью, нежели этилен.

Интересной особенностью сополимеризации этилена с виниленкарбонатом, по-видимому, является значительно более высокая относительная активность этилена по сравнению с виниленкарбонатом (см. табл. 5). При сополимеризации этилена с виниленкарбонатом, осуществляемой под высоким давлением в присутствии свободно-радикальных инициаторов, получаются продукты, которые не уступают полиэтилену по свойствам и имеют ряд преимуществ: высокую прочность, стабильность в переработке, хорошую текучесть, отсутствие сшитых молекул, прозрачность и блеск<sup>201</sup>. Сополимеры с содержанием виниленкарбоната до 30 вес. % могут быть использованы в качестве добавок к поливинилиденхлорфториду<sup>202</sup>, поливинилформалию<sup>203</sup> и стирол-акрилонитрильным сополимером<sup>204</sup> с целью улучшения их качества. Добавление небольших количеств (до 10%) сополимера этилена и виниленкарбоната при полимеризации стирола приводит к получению полимера с повышенной прочностью и разрывом<sup>205</sup>.

При гидролизе сополимеров этилена и виниленкарбоната образуются соединения типа сополимера этилена с виниловым спиртом, в которых гидроксильные группы находятся у соседних углеродных атомов<sup>201</sup>. Уместно заметить, что сополимеры этилена с гидроксильными группами в боковых цепях могут быть получены также непосредственно при сополимеризации этилена с аллиловым или металлиловым спиртом при высоком давлении, однако в этом случае образуются воскоподобные продукты с низкой молекулярной массой  $\sim 1500$ <sup>206</sup>.

д. *Сополимеризация с акриловыми мономерами.* Этилен легко сополимеризуется с такими акриловыми соединениями как акриловая кислота, акрилонитрил, эфиры акриловой и метакриловой кислот<sup>3-7, 9</sup>, о чем уже упоминалось выше. Указывалось, что реакция может инициироваться кислородом, органическими перекисями<sup>5-7</sup>,  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$ <sup>12-14</sup> и боралкилами<sup>15, 16</sup>. Получены также сополимеры с перфторакрилонитрилом<sup>207</sup>.

В табл. 5 приведены рассчитанные значения относительных активностей при сополимеризации этилена с различными акриловыми и метакриловыми мономерами. Основываясь на этих данных, можно полагать, что соединения этого типа обладают значительно большей относительной активностью, нежели этилен, причем относительная активность последнего близка к нулю. Таким образом, сополимеры с акриловыми мономерами всегда будут обогащены вторым компонентом. Эти выводы согласуются с экспериментально установленными относительными активностями для акрилонитрила и *n*-бутилакрилата (см. табл. 3).

Наиболее подробно исследована сополимеризация этилена с акрилонитрилом. Радиационная сополимеризация этих мономеров исследована Громовым и др.<sup>51</sup>. Процесс осуществлялся в растворе толуола при давлении этилена от 10 до 44 бар, мощности поглощенной дозы 1080 дж/кг · час и температуре 20°. Выход сополимера при содержании акрилонитрила в смеси мономеров, равном 10 и 50 мол. %, линейно зависит от времени полимеризации до 40%-ного превращения; при содержании акрилонитрила 70% наблюдается увеличение скорости во времени (до 25%-ного превращения), что авторы объясняют гетерогенным характером процесса. На это указывает также и тот факт, что характеристическая вязкость сополимера возрастает с глубиной превращения. Найдено, что скорость сополимеризации и характеристиче-

ская вязкость продуктов увеличиваются с повышением содержания акрилонитрила в исходной смеси мономеров.

$\gamma$ -Облучение смеси акрилонитрила с жидким этиленом при  $-78^\circ$  приводит к образованию только гомополимера акрилонитрила, причем в случае небольшого содержания акрилонитрила в смеси полимеризация идет исключительно по связи  $-C \equiv N$ ; в растворах средней концентрации акрилонитрила в этилене полимеризация протекает как по связи  $-C \equiv N$ , так и по связи  $\begin{array}{c} > \\ C = C \\ < \end{array}$ <sup>208, 209</sup>.

Колесников с сотрудниками<sup>16</sup> изучали сополимеризацию этилена с акрилонитрилом под воздействием триизобутилбора при давлении этилена 98 бар в среде бензина. Так же как и в случае радиационной сополимеризации, увеличение содержания акрилонитрила в исходной смеси мономеров приводит к повышению выхода сополимера; однако при этом наблюдалось снижение его характеристической вязкости. С увеличением концентрации триизобутилбора от 1 до 2 вес. % повышается выход сополимера от 10 до 25%; дальнейший же рост концентрации катализатора не только не вызывает увеличения выхода, но даже сопровождается небольшим его понижением. Снижение начальной температуры полимеризации от 18 до  $-70^\circ$  приводит к увеличению содержания этиленовых звеньев в сополимере, причем этот эффект в основном наблюдается при значительном содержании этилена в исходной смеси. Во всех случаях понижение начальной температуры приводит к возрастанию выхода сополимера.

Получена хорошая сходимость значений относительных активностей, рассчитанных Громовым и др.<sup>51</sup> по данным работы<sup>16</sup> и установленных при радиационной сополимеризации (см. табл. 3). Этот факт может свидетельствовать о том, что процесс сополимеризации, инициированный боралкилами, протекает по радикальному механизму.

Интересно отметить, что на металлоорганических комплексах сополимеризация этилена с акрилонитрилом не протекает<sup>210</sup>.

В литературе почти отсутствуют сведения о свойствах сополимеров этилена с акрилонитрилом. Известно<sup>16</sup> лишь, что сополимеры растворимы только в диметилформамиде и, по данным рентгеноструктурного анализа, характеризуются высокой упорядоченностью внутри пачек цепей; температура стеклования их практически не зависит от соотношения мономеров и температуры реакции и лежит в пределах 60—70°.

Сополимеры этилена с алкилакрилатами (например с этилакрилатом, *n*-бутилакрилатом) могут быть получены в условиях непрерывного процесса в трубчатом реакторе при давлении 1500—2000 бар и 100—200° в присутствии кислорода или органических перекисей<sup>211, 212</sup>. Сополимеризация проводилась при очень небольших концентрациях сомономеров в исходной смеси (0,2—1,5 мол. %), что, по-видимому, обусловливается их весьма высокой относительной активностью (см. табл. 3 и 5).

Состав сополимеров этилена с этилакрилатом может быть определен методами газовой хроматографии продуктов пиролиза<sup>138</sup>, ядерного магнитного резонанса высокого разрешения<sup>139</sup>, нейтронного активационного анализа<sup>139</sup>, ИК спектрофотометрии и гидролиза<sup>213</sup>. В последнем случае для получения удовлетворительных результатов необходимо, чтобы аналитическая реакция проводилась в гомогенной среде. Распределение мономерных звеньев в сополимере может быть установлено путем сочетания газовой хроматографии продуктов пиролиза с дифференциальным термическим анализом<sup>140, 214</sup>.

Жидкие сополимеры этилена с алкилакрилатом или алкилметакрилатом с содержанием второго компонента ~30 мол. % образуются при сополимеризации под влиянием перекисных инициаторов при давлении порядка 300 бар в среде гексана, кумола и др.<sup>215</sup>. Известны также сополимеры этилена с эфирами оксибензофенона и акриловой или метакриловой кислот<sup>216</sup>, с  $\omega$ -(метакрилоиламино)ундекановой кислотой<sup>217</sup>, трехкомпонентные сополимеры этилена, этилакрилата и винил-ацетата<sup>178</sup>, этилена, алкилакрилата и моноэфира малеиновой или фумаровой кислот<sup>218</sup>, получаемые приблизительно в аналогичных условиях.

Из алкилакрилатов наибольшее распространение в качестве сомономера этилена получил этилакрилат, процесс сополимеризации с которым в настоящее время осуществлен в промышленном масштабе<sup>73, 219</sup>. Из ряда сообщений<sup>73, 219-223</sup> следует, что сополимеры этилена с этилакрилатом обладают сочетанием таких свойств как гибкость в широком интервале температур, высокая стойкость к растрескиванию под напряжением, высокая прочность при низкой температуре, хорошие технологические показатели. Весьма существенным преимуществом этих сополимеров по сравнению с полиэтиленом является низкая температура хрупкости, достигающая для некоторых образцов — 100°. Сополимеры обладают высокой адгезией и хорошей совместимостью с парафином<sup>224</sup> и полиэтиленом<sup>218</sup>, механические свойства которых улучшаются при введении небольших количеств сополимеров этилена и этилакрилата с содержанием последнего до 8 мол. %.

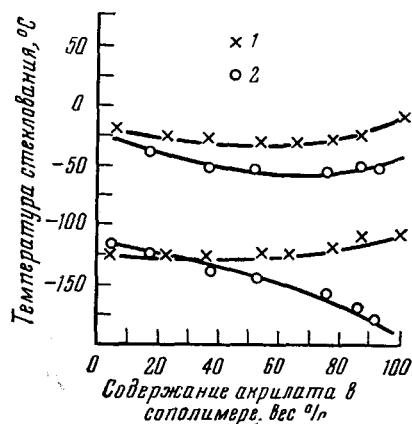


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования сополимеров этилена с этилакрилатом (1) и *n*-бутилакрилатом (2) от состава. (Верхние кривые построены по данным измерений на приборе Инстрона, нижние — на крутильном маятнике)<sup>37</sup>

меров, в отличие от сополимеров этилена с винил-ацетатом, является понижение температуры их стеклования (в особенности для сополимеров с *n*-бутилакрилатом) с увеличением содержания сомономера.

е. *Сополимеризация с гетероциклическими соединениями.* Согласно патентным данным, этилен сополимеризуется с такими N-винильными соединениями, как N-винилфталимид, N-винилсукцинимид<sup>225</sup> и N-винилкарбазол<sup>226</sup> при давлении 1000—2000 бар, температуре 50—150° под влиянием органических перекисей или азосоединений в среде воды или углеводородного растворителя. Проведена радиационная сополимеризация этилена с N-винилпирролидоном<sup>12</sup>.

Основываясь на рассчитанных значениях относительных активностей при радикальной сополимеризации этилена с N-винилкарбазолом, N-винилпирролидоном и N-винилсукцинимидом (см. табл. 5), можно полагать, что эти соединения обладают значительно большей относительной активностью, нежели этилен.

Жесткость сополимеров этилена с N-винилсукцинимидом и N-винил-

пирролидоном\* снижается по мере увеличения содержания последних<sup>31</sup>. Сополимеры, содержащие 5—30 вес.% N-винилкарбазола, характеризуются более высокой прочностью, эластичностью, стойкостью к растворителям и повышенными адгезионными свойствами по сравнению с полиэтиленом высокого давления<sup>226</sup>.

Согласно патентным данным, могут быть получены сополимеры этилена с 1,2-окисями алкиленов (например, с окисью этилена)<sup>227, 228</sup>, с  $\beta$ -пропиолактоном<sup>229</sup>,  $\beta$ -метилен- $\beta$ -пропиолактоном<sup>230</sup> и винилизокумаринами<sup>231</sup>. Сополимеризация осуществляется при высоком давлении (500—1500 бар) и температуре 50—200° под влиянием перекисных инициаторов. В первых двух случаях, однако, неясен механизм процесса.

ж. *Сополимеризация с соединениями, не образующими гомополимеров.* К числу соединений, не способных к гомополимеризации, но образующих сополимеры с этиленом, относятся окись и двуокись углерода и двуокись серы.

1. *Сополимеризация с окисью углерода.* Впервые сополимеры этилена с окисью углерода были получены одним из авторов настоящего обзора с сотрудниками<sup>232, 233</sup>. Путем сополимеризации мономеров при давлении 2000—2500 бар и температуре 300° были синтезированы высокомолекулярные продукты, представлявшие собой вязкие жидкости или твердые вещества, в зависимости от условий проведения опыта и соотношения исходных компонентов. Процесс сополимеризации, по-видимому, инициировался молекулярным кислородом. В дальнейшем были описаны способы сополимеризации этилена и окиси углерода под действием молекулярного кислорода<sup>180</sup>, ортосиликатов<sup>234</sup>, комплексных цианидов никеля<sup>235—237</sup>, щелочных металлов, их гидридов и органических производных<sup>238</sup>, катализаторов Фриделя—Крафтса, карбонилобразующих тяжелых металлов и их производных<sup>239</sup> (в последних двух работах процесс по Бидиману инициировался следами кислорода<sup>240</sup>),  $\gamma$ -излучения CO<sup>60</sup><sup>11—14, 34, 52, 53, 241</sup>. Наибольшее число исследований посвящено сополимеризации, инициированной органическими перекисями<sup>54, 180, 234, 242—259</sup>.

В случае радиационной сополимеризации в газовой фазе при 70° и давлении 160—180 бар скорость процесса пропорциональна мощности поглощенной дозы (скорости инициирования) в степени 1,3. Отклонение скорости радикальной полимеризации от пропорциональности корню квадратному из скорости инициирования было объяснено гетерогенным характером процесса<sup>53</sup>.

Сополимеризация этилена с окисью углерода протекает в пределах температуры 75—275°, а в случае инициирования  $\gamma$ -излучением и при комнатной температуре. При высоких температурах процесс осложняется побочными реакциями<sup>260</sup>. При инициировании сополимеризации перекисями (давление 600 бар) повышение температуры от 200 до 260° приводило к снижению молекулярной массы продуктов реакции примерно втрое<sup>54</sup>. Максимальная скорость радиационной сополимеризации при давлении 120—300 бар наблюдалась при 70—120°<sup>53</sup>.

Давление сополимеризации изменялось в широком диапазоне: от 14 до 2500 бар. При давлении ниже 100 бар образуются лишь низкомолекулярные продукты<sup>180, 257, 258</sup>. Сополимеризацию под действием перекисных инициаторов в большинстве случаев проводили при давлении 600—1000 бар, радиационную сополимеризацию — при 120—300 бар, а также при 650—700 бар<sup>12—14</sup>.

\* Имеются в виду сополимеры с небольшим содержанием второго компонента.

Сополимеризация, инициированная перекисями, осуществлялась как в газовой фазе<sup>54, 180, 246, 248</sup>, так и в различных реакционных средах: изооктане, бензоле, циклогексане, диоксане, воде и др.<sup>54, 180, 243–258</sup>. В присутствии хлорированных углеводородов, изопропилового спирта, меркаптанов, кетонов, сложных эфиров и хлора образуются низкомолекулярные теломеры<sup>258, 261–263</sup>. Теломеризация проводилась при давлении от 30 до 8000 бар и температуре 75–130° под действием перекисей или нитрилов азокислот; сероводород в этих условиях ингибирует сополимеризацию<sup>263</sup>. Радиационная сополимеризация этилена и окиси углерода осуществлялась, как правило, в газовой фазе.

Процесс сополимеризации этилена и окиси углерода осуществляется как по периодической, так и по непрерывной схеме<sup>32, 54, 234</sup>. Для предотвращения образования в ходе реакции карбонила железа рекомендуется футеровать реактор алюминием<sup>53</sup>, серебром или другим инертным материалом<sup>180</sup>.

Значения относительных активностей данной пары мономеров приведены в табл. 3, из которой видно, что относительная активность окиси углерода во всех случаях равна нулю \*. Это означает, что в ходе реакции роста цепи молекулы окиси углерода присоединяются лишь к радикалам, оканчивающимся метиленовыми группами. Следовательно, образующийся сополимер не содержит  $\alpha$ -дикарбонильных групп, а содержание окиси углерода в нем не может превышать 50% \*\*. Данная пара мономеров обладает высокой склонностью к чередованию; поэтому в широком диапазоне исходных концентраций мономеров состав образующегося сополимера мало зависит от исходного соотношения мономеров.

Состав сополимеров этилена и окиси углерода находится в большой зависимости от температуры: с повышением температуры реакции снижается содержание окиси углерода в сополимере. Зависимость относительной активности этилена от температуры отвечает вышеприведенному уравнению (см. раздел IV, в) в интервале температуры 70–150°<sup>53</sup>. Параметры этого уравнения равны:

$$\Delta H_{11}^+ - \Delta H_{12}^+ = 19300 \pm 1700 \text{ дж/моль}$$

$$\Delta S_{11}^+ - \Delta S_{12}^+ = 41,9 \pm 3,8 \text{ дж/моль·град}$$

По данным Коффмана и др.<sup>52</sup>, в интервале температур 200–260°.

$$\Delta H_{11}^+ - \Delta H_{12}^+ = 36000 \text{ дж/моль}$$

$$\Delta S_{11}^+ - \Delta S_{12}^+ = 67 \text{ дж/моль·град}$$

Как было отмечено выше, при столь высоких температурах имеют место побочные реакции. Этим, возможно, и объясняется значительное расхождение в приведенных выше данных.

Обращают на себя внимание необычно высокие значения разностей изменений энтропии и теплосодержания при образовании активированного комплекса в реакциях присоединения этилена и окиси углерода к радикалу, оканчивающемуся метиленовой группой (ср., например, данные, приведенные в монографии Алфрея и др.<sup>264</sup>).

\* Вычисленные Громовым и др.<sup>51</sup> по данным Брубейкера и др.<sup>257</sup> значения относительных активностей:  $r_{\text{этан}} + 0,57$  и  $r_{\text{окись углерода}} = 0,25$  — неверны, так как авторы не учли растворимых мономеров. Аналогичную ошибку допускают Стейнберг и Коломбо<sup>18, 52</sup>.

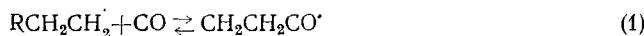
\*\* Значения молярных и весовых процентов совпадают.

Интересной особенностью сополимеризации этилена и окиси углерода является зависимость состава сополимера от давления. В работе<sup>257</sup> приведены данные, указывающие на то, что с повышением давления в реакционной системе от 14 до 1000 бар содержание окиси углерода в сополимере возрастает от 13 до 45% (сополимеризация проводилась в растворе циклогексана под влиянием перекиси трет.-бутила при 135° и содержание окиси углерода в исходной смеси 42%). Объяснение этого факта было предложено Барбом<sup>265, 266 \*</sup>, который считает, что окись углерода вступает в реакцию сополимеризации не непосредственно, а в виде нестойкого эквимолярного комплекса с этиленом, подобно тому, как это происходит при сополимеризации олефинов с двуокисью серы (ср.<sup>237</sup>).

Из этого допущения следует, что между соотношением чисел молекул этилена и окиси углерода в сополимере ( $n$ ) и концентрацией окиси углерода в реакционной системе [CO] должна наблюдаться зависимость:

$$n = 1 + \frac{\text{const}}{[\text{CO}]}$$

Как показал Уоллинг<sup>268-270</sup>, это соотношение может быть также получено, исходя из допущения об обратимости одной из элементарных реакций роста цепи:



Обработав экспериментальные данные Брубейкера и сотрудников, Барб показал, что вышеуказанная зависимость действительно наблюдается при давлении до 300 бар. Однако при этом Барб сделал ряд необоснованных допущений: постоянство коэффициентов растворимости этилена и окиси углерода в циклогексане до парциальных давлений 200 бар, применимость законов идеальных газов к системе этилен — окись углерода при парциальном давлении этилена выше критического. Возможно, что изменение состава сополимера в зависимости от общего давления в системе объясняется изменением отношения растворимостей этилена и окиси углерода в циклогексане \*\*. В пользу этого предположения свидетельствует, в частности, тот факт, что в случае сополимеризации в газовой фазе при 70° не наблюдалось изменения относительной активности этилена с изменением общего давления от 120 до 270 бар или концентрации окиси углерода в реакционной системе от 0,2 до 6,3 моль/дм<sup>3</sup><sup>53</sup>.

Тем не менее не исключена возможность, что при более высоких температурах действительно имеет место зависимость состава сополимера от давления, обусловленная обратимостью реакции (1). Исходя из этого предположения можно объяснить следующие факты: 1) значительное уменьшение содержания окиси углерода в сополимере с повышением температуры сополимеризации, 2) уменьшение выхода и молекулярного веса сополимеров с повышением температуры и 3) необычный для радикальной сополимеризации факт увеличения склонности мономеров к чередованию с повышением давления (при 120° и 220—230 бар  $r_{\text{этанена}} = 0,33$ <sup>53</sup>, при 120—130° и 850—1000 бар — 0,15<sup>54</sup>). Для выяснения этого вопроса необходимы дополнительные исследования.

\* Умозрительные предположения о механизме процесса высказали также Карфи<sup>259</sup> и Вацулик<sup>267</sup>.

\*\* Гоникберг<sup>271</sup> считает, что повышение давления чрезвычайно резко увеличивает скорость присоединения групп — CO — к растущей полимерной цепи.

С увеличением содержания окиси углерода в исходной смеси возрастает скорость радиационной сополимеризации<sup>53</sup>.

Сополимеры этилена и окиси углерода имеют структуру линейных поликетонов. Это было доказано методом ИК спектрофотометрии<sup>12, 257, 260</sup>, а также химическими превращениями сополимеров<sup>257</sup>. Состав сополимера может быть определен элементарным анализом или методом ИК спектрофотометрии (по интенсивности поглощения карбонильной группой<sup>272</sup> или по отношению интенсивностей поглощения метиленовых групп, связанных и не связанных с карбонилом<sup>260</sup>).

Сополимеры этилена и окиси углерода с достаточно высокой молекулярной массой представляют собой кристаллические вещества<sup>32, 180</sup>. Высокую степень упорядоченности имеют, по данным рентгеноструктурного анализа, сополимеры, полученные путем радиационной полимеризации в газовой фазе при 25—70°<sup>34, 35, 53</sup>. Как указывалось выше, эти продукты сохраняют кристаллическую структуру полиэтилена. На рис. 4 показано строение ортотромбической ячейки полиэтилена и двух сополимеров с различным содержанием окиси углерода<sup>35</sup>.

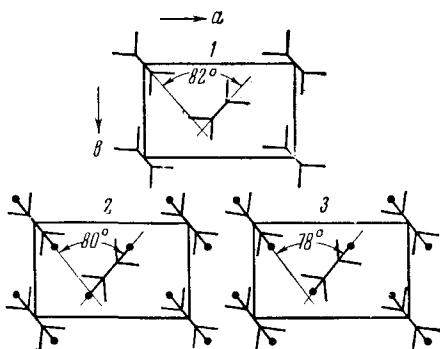


Рис. 4. Кристаллическая структура полиэтилена и сополимеров этилена с окисью углерода<sup>35</sup>: 1 — полиэтилен, 2 — сополимер, содержащий 31% окиси углерода, 3 — сополимер, содержащий ~50% окиси углерода

сополимера, содержащего 21% окиси углерода, еще присутствует полоса  $730 \text{ см}^{-1}$ , связываемая с кристаллической структурой полиэтилена. Эта полоса исчезает при увеличении содержания окиси углерода в сополимере до 43%; одновременно наблюдается появление полосы  $1338 \text{ см}^{-1}$  и расщепление полосы валентных колебаний карбонильной группы. Эти явления в спектре связываются с кристаллической структурой поликетона<sup>260</sup>.

Температура плавления высокомолекулярных сополимеров этилена и окиси углерода лежит в пределах 90—200°. С увеличением содержания окиси углерода в сополимере температура плавления несколько снижается, что может быть объяснено снижением молекулярной массы<sup>53</sup> или теплоты плавления сополимера<sup>32</sup>. При дальнейшем увеличении содержания окиси углерода температура плавления сополимера возрастает. Сополимер, содержащий 10—20% окиси углерода, имеет температуры стеклования —25 и —125°<sup>37</sup>.

Сополимеры этилена и окиси углерода, полученные в газовой фазе при 25—120° под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$ , практически нерастворимы в парафиновых и нафтеновых углеводородах, *t*-крезоле и пиридине<sup>13, 14, 53</sup>. Плотность этих сополимеров лежит в пределах 1,1—1,2 (эти значения близки к расчетной величине)<sup>13, 14, 34, 35, 53</sup>. Плотность сополимеров, полученных при 200—250° и давлении 700—1100 бар возрастает от 0,92 до 1,02 при увеличении содержания окиси углерода в сополимере от 3 до 23%<sup>32</sup>. Сополимеры этилена и окиси углерода совмещают

полученные путем радиационной полимеризации в газовой фазе при 25—70°<sup>34, 35, 53</sup>. Как указывалось выше, эти продукты сохраняют кристаллическую структуру полиэтилена. На рис. 4 показано строение ортотромбической ячейки полиэтилена и двух сополимеров с различным содержанием окиси углерода<sup>35</sup>.

В работе Натта с сотрудниками<sup>26</sup> указано, что полосы поглощения в ИК спектрах гомополимеров, обычно связываемые с кристаллическостью образца, быстро исчезают даже при изоморфном замещении звеньев в полимерных цепях. Это явление наблюдается, в частности, в спектрах сополимеров этилена и окиси углерода. Так, в спектре со-

ются с парафином и восками<sup>252</sup>, полиуретановыми эластомерами<sup>258</sup> и хлорсодержащими полимерами<sup>261</sup>; совместимость последних с сополимерами улучшается по мере увеличения содержания в них окиси углерода. Недостатком сополимеров этилена и окиси углерода, ограничивающим возможности их применения, является хрупкость. По-видимому, оптимальным сочетанием механических свойств обладают сополимеры с очень небольшим содержанием окиси углерода<sup>180</sup>.

Характерным свойством сополимеров этилена и окиси углерода является их термореактивность<sup>180, 234, 259, 260</sup>. При нагревании этих продуктов выше температуры плавления как на воздухе, так и в вакууме, они быстро превращаются в твердые, хрупкие, неплавкие и нерастворимые вещества, размягчающиеся при нагревании. Учет этого обстоятельства дает основание поставить под сомнение выводы<sup>32, 257</sup>, которые делают, исходя из данных по вязкости расплавов сополимеров. Превращения сополимеров сопровождаются выделением воды. Скорость реакции резко повышается с температурой. Высказано предположение<sup>259, 260</sup>, что этот процесс сводится к термически инициированной кротоновой конденсации. Возможность протекания реакции в значительной степени определяется подвижностью молекулярных цепей; поэтому при плавлении сополимера скорость процесса резко возрастает. По-видимому, процесс протекает по межмолекулярному механизму, о чем свидетельствует автоторможение реакции и неплавкость, и нерастворимость продуктов<sup>260</sup>. Поликетоны могут конденсироваться также под действием щелочей<sup>180, 243, 247, 250, 259, 273, 274</sup>.

Сшивание сополимеров этилена и окиси углерода перекисями<sup>180, 275</sup>, хлорамином<sup>275</sup> и азотистыми основаниями<sup>180, 248</sup> приводит к возрастанию их прочности, температуры размягчения и снижению растворимости.

Высокая реакционная способность поликетонов открывает широкие возможности для химической модификации этих продуктов и получения на их основе высокомолекулярных соединений различных классов: поликсимов<sup>180, 257</sup>, гетероцепных полiamидов и политетразолов<sup>160, 276, 277</sup>, поли- $\alpha$ -кетоноксимов и -диоксимов<sup>278</sup> и хелатных соединений на их основе<sup>279</sup>, аллильных производных<sup>181</sup>, фосфорсодержащих полимеров<sup>256</sup>, поликетонитрилов и поликетокислот<sup>180, 242, 280</sup>, полициангиринов<sup>251, 257</sup>, полигидантоинов<sup>255</sup>, полиспиртов<sup>180, 245, 253, 257, 287–284</sup> и полиуретанов<sup>245, 253, 282–281</sup>, политиолов и полисульфидов<sup>254</sup>, полиаминов и их производных<sup>249, 259, 285–296</sup>. При окислении сополимеров этилена и окиси углерода азотной кислотой образуется смесь дикарбоновых кислот, по составу которой можно судить о распределении карбонильных групп в цепи сополимера<sup>180, 246, 257</sup>.

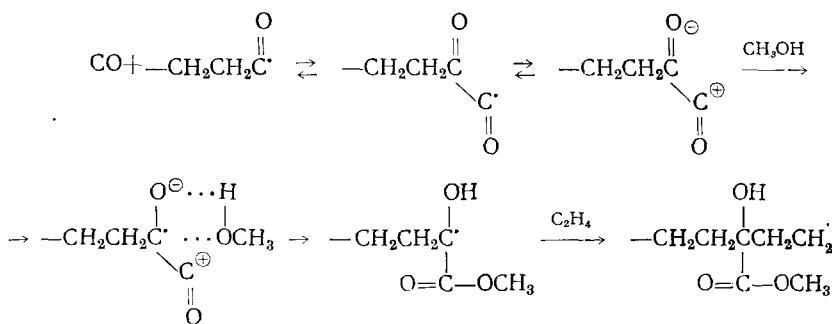
Наряду с сополимерами этилена и окиси углерода в патентной литературе приводятся описания синтеза трехкомпонентных сополимеров этилена и окиси углерода с пропиленом<sup>180, 181, 240, 245, 248, 253, 261, 262</sup>, изобутиленом<sup>180, 181, 240, 261</sup>, бутадиеном<sup>180, 181</sup>, винилацетатом<sup>180, 181</sup>, диэтилмалеинатом<sup>180, 181, 247</sup>, диаллилфталатом<sup>180</sup> и двуокисью серы<sup>297</sup>, а также четырехкомпонентного сополимера этилена, окиси углерода, винилацетата и диэтилмалеината<sup>180</sup>. Условия сополимеризации в принципе не отличались от условий сополимеризации этилена и окиси углерода. Трехкомпонентные сополимеры могут подвергаться тем же химическим превращениям, что и сополимеры этилена и окиси углерода.

Если сополимеризацию этилена с окисью углерода при высоких давлениях проводят в присутствии спиртов, а также алкилформиатов, то молекулы этих веществ химически связываются с сополимером,

модифицируя его структуру (сополимеризация осуществлялась при 130° под влиянием перекиси *трет*-бутила) <sup>298, 299</sup>. Количество химически связанного спирта возрастает с повышением давления; так, сополимер, полученный в присутствии метанола при давлении 1000 бар, содержал 7% метоксильных групп, а при 8000 бар — 27%. С увеличением содержания окиси углерода в исходной смеси снижается выход и увеличивается содержание алcoxильных групп в сополимере. На основании химических и спектральных данных полагают, что в молекулах этих сополимеров содержатся группы:  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ ,  $(-\text{CO}-)$  и



этилена и окиси углерода не взаимодействуют с окисью углерода и метанолом в условиях указанной реакции. Следовательно, молекулы спирта связываются с сополимером непосредственно в ходе сополимеризации. Кэйрнс и др.<sup>299</sup> предполагают следующий механизм реакции:

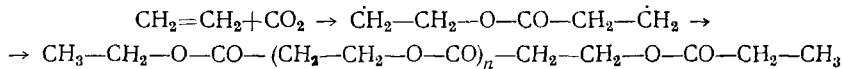


Этот механизм реакции трудно согласовать с тем фактом, что при сополимеризации этилена и окиси углерода не образуются  $\alpha$ -дикарбонильные группы.

Описаны также продукты химических превращений сополимеров (гидролиза, окисления, гидрирования, обработки формальдегидом и перекисями<sup>298-300</sup>).

Своеобразный свободно-радикальный процесс представляет собой катализическая гидроконденсация этилена и окиси углерода; при гидрировании окиси углерода образуются метиленовые радикалы, сополимеризующиеся с этиленом<sup>301</sup>.

2. Сополимеризация с двуокисью углерода. По патентным данным<sup>302</sup>, этилен сополимеризуется с двуокисью углерода под действием перекисных инициаторов при повышенных температурах и давлении до 1000 бар. Вацулик<sup>267</sup> предлагает следующий механизм реакции:



не приводя, однако, каких-либо аргументов в пользу вышеприведенной схемы.

3. *Сополимеризация с двуокисью серы.* Процесс сополимеризации олефинов с двуокисью серы представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения, и ему посвящено большое число исследований. Этилену в этих работах отведено скромное место. Поскольку в литературе имеется ряд довольно подробных обзоров<sup>303-310</sup>, мы остановимся лишь на некоторых работах, посвя-

щенных сополимеризации этилена, не касаясь общих вопросов сополимеризации олефинов с двуокисью серы.

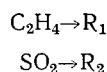
Этилен легко сополимеризуется с двуокисью серы под действием перекисей<sup>311-313</sup>, азосоединений<sup>314-316</sup>, солнечного света<sup>317</sup>, ультрафиолетовых лучей<sup>317, 318</sup> и  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$ <sup>319-321</sup>.

В качестве инициаторов сополимеризации применялись, в частности, перекисные продукты автоокисления серного эфира и этилбензола<sup>311-313</sup>. В последнем случае жидкую двуокись серы сополимеризуется при температуре от  $-20$  до  $-30^\circ$  и атмосферном давлении как с чистым этиленом, так и с техническим продуктом, содержащим лишь 50% этилена<sup>312, 313</sup>.

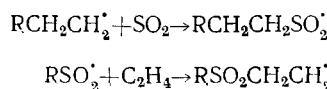
Характерной особенностью процесса сополимеризации олефинов с двуокисью серы является существование специфической для каждого олефина предельной температуры, выше которой реакция неосуществима. Эта температура не зависит от природы инициатора, но изменяется в зависимости от концентрации мономеров<sup>310</sup>. Для этилена такая температура не определена; указано лишь, что она значительно выше, чем для других олефинов<sup>318, 322</sup>.

Кинетика радиационной сополимеризации этилена и двуокиси серы при  $0^\circ$  была исследована Бреем, Мартином и Андерсоном<sup>321</sup>. Авторы исходили из следующей схемы процесса сополимеризации:

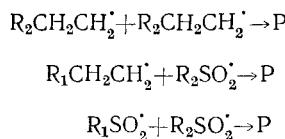
Инициирование:



Рост цепи:

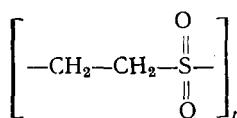


Обрыв цепи:



Как видно из вышеприведенной схемы, авторы считали, что обе величины относительных активностей при сополимеризации этилена и двуокиси серы равны нулю (мономеры не присоединяются к «своим» радикалам). Это допущение не строго обосновано, так как исследования проводились только с эквимолярной смесью мономеров (отношение исходных молярных концентраций этилена и двуокиси серы лежало в пределах 0,9–1,4); кроме того, содержание серы в продуктах реакции было несколько ниже того, которое соответствует эквимолярному соотношению мономеров. Согласно экспериментальным данным, в процессе сополимеризации реакции деполимеризации растущих радикалов практически не протекают.

При сополимеризации этилена с двуокисью серы образуются линейные сополимеры, имеющие структуру полисульфонов<sup>311</sup>. В большинстве случаев были получены сополимеры с эквимолярным соотношением мономеров. Строение этих сополимеров может быть описано формулой:



Продукты этого типа имеют кристаллическую структуру<sup>324</sup> и отличаются необычно высокими температурами плавления. Так, сополимеры, полученные при 0° под действием γ-излучения Co<sup>60</sup>, плавились в интервале температур 312—341°, причем плавление сопровождалось разложением сополимера<sup>321</sup>. Как правило, температуры плавления сополимеров лежат выше температур их термического разложения. Столь высокие температуры плавления, по-видимому, обусловлены высокой полярностью сульфоновых групп (табл. 1) и регулярной структурой сополимера.

Эквимолярные сополимеры этилена и двуокиси серы не растворяются ни в одном из известных растворителей, включая концентрированную серную и азотную кислоты<sup>311, 324</sup> (по данным Брея и др.<sup>321</sup>, эти сополимеры очень слабо растворимы в алифатических кетонах). Они устойчивы к действию сильных окислителей, но распадаются под действием разбавленных растворов щелочи, образуя соли сульфиновых кислот и небольшое количество нейтральных продуктов<sup>311</sup>. Эквимолярные сополимеры отличаются высокой термической стабильностью. Штадингер и Ритценхальтер<sup>311</sup> отмечают, что эти сополимеры распадаются на исходные компоненты при температуре выше 300°. По данным Нейлора и Андерсона<sup>315</sup>, распад сополимеров моноолефинов с двуокисью серы протекает по мономолекулярному механизму.

Среди эквимолярных сополимеров олефинов с двуокисью серы сополимеры этилена отличаются наиболее высокими температурами плавления, наименьшей растворимостью и наивысшей термической стабильностью. Из-за неплавкости и нерастворимости этих продуктов их переработка крайне затруднительна, поэтому они не нашли практического применения. По патентным данным, значительно лучшими свойствами обладают полисульфоны, содержащие менее 50 мол.-% двуокиси серы<sup>316, 325</sup>. Такие сополимеры, отличающиеся высокой разрывной прочностью, можно перерабатывать методом литья под давлением или экструзии при 200°. Сополимеры могут быть использованы в качестве добавок к высыхающим маслам<sup>326</sup>.

В статье Нейлора и Андерсона<sup>315</sup> приведено описание синтеза и данные по скорости термической деструкции трехкомпонентного сополимера этилена, пропилена и двуокиси серы. Авторы указывают, что такого рода трехкомпонентная сополимеризация может быть осуществлена при температурах ниже предельных температур сополимеризации обоих олефинов с двуокисью серы. Описан также непрерывный процесс трехкомпонентной сополимеризации этилена, бутена-1 и двуокиси серы<sup>327</sup>. Отношение реакционных способностей циклогексена и этилена в условиях трехкомпонентной сополимеризации с двуокисью серы было установлено Хезеллом и Айвиным<sup>328</sup>. Выше был упомянут трехкомпонентный сополимер этилена, окиси углерода и двуокиси серы<sup>297</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Raff, J. B. Allison, *High Polymers*, vol. 11, *Polyethylene*, Interscience, L., 1956, стр. 114.
2. E. D. Pieski, *Polythene*, Interscience, N. Y.—L., 1960, стр. 345—373.
3. H. Mark, W. Ruppel, Герм. пат. 650038 (1937); C. A., 32, 1019 (1938).
4. M. W. Perrin, E. W. Fawcett, J. G. Paton, E. G. Williams, Англ. пат. 497643 (1938); C. A., 33, 3930 (1939); Франц. пат. 836988 (1939); C. A., 33, 5949 (1939); Ам. пат. 2200429 (1940); C. A., 34, 5972 (1940).

5. Н. Норфф, S. Goebel, Ам. пат. 2334195 (1943); С. А., 33, 2770 (1944).
6. Н. Норфф, S. Goebel, C. W. Rautenstrauch, Ам. пат. 2342400 (1944); С. А., 38, 4726 (1944).
7. Англ. пат. 578584 (1946); С. А., 41, 1885 (1947).
8. М. М. Бивакер, Ам. пат. 2396677 (1946); С. А., 40, 3302 (1946).
9. Англ. пат. 578992 (1946); С. А., 41, 2424 (1947).
10. R. Roberts, S. J. Skinner, Англ. пат. 777847 (1957); РЖХим., 1959, 479.
11. R. Roberts, S. J. Skinner, Англ. пат. 778225 (1957); С. А., 51, 17240 (1957).
12. P. Colombo, M. Steinberg, Nucl. Sci. Abstr., 17, 2362 (1963).
13. M. Steinberg, P. Colombo, Industrial uses of large radiation sources, vol. 1, Intern. Atomic Energy Agency, Vienna, 1963, стр. 121.
14. P. Colombo, M. Steinberg, D. Macchia, J. Polymer Sci., B1, 483 (1963).
15. Г. С. Колесников, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 242.
16. Г. С. Колесников, А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Высокомол. соед., 1, 627 (1959).
17. Y. Tabata, A. Naga, H. Shibano, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., 65, 694, A 64 (1962); РЖХим., 1963, 4C64.
18. Y. Tabata, H. Shibano, H. Sobue, K. Naga, J. Polymer Sci., A1, 1049 (1963).
19. О. А. Осипов, В. И. Минкин, Ю. Б. Клетеник, Справочник по дипольным моментам, Изд. Рост. ун-та, 1961.
20. M. Shima, A. Kotera, Makromol. Chem., 64, 172 (1963).
21. M. Shima, J. Polymer. Sci., 56, 213 (1962).
22. C. W. Bunn, H. S. Peiser, Nature, 159, 161 (1947).
23. R. B. Richards, J. Inst. Petr., 34, 237 (1948).
24. C. W. Bunn, J. Appl. Phys., 25, 820 (1954).
25. Ч. Банин, в кн. Волокна из синтетических полимеров, ИЛ, М., 1957, стр. 217.
26. G. Natta, P. Corradini, D. Sianesi, D. Mogero, J. Polymer Sci., 51, 527 (1961); Химия и технол. полимеров, 1962, № 4, 53.
27. В. Б. Коршак, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 15.
28. Y. Tabata, K. Shigure, H. Shibano, K. Oshima, H. Sobue, Industrial uses of large radiation sources, vol. 1, Intern. Atomic Energy Agency, Vienna, 1963, стр. 179.
29. Y. Tabata, H. Shibano, H. Sobue, J. Polymer Sci., A2, 1977 (1964).
30. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, N. Y., 1943, стр. 569.
31. N. L. Zutty, J. A. Faucher, J. Polymer Sci., 60, 36 (1962).
32. B. Wunderlich, D. Poland, Там же, A1, 357 (1963).
33. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, М., 1960.
34. Y. Chatany, T. Takizawa, S. Murahashi, Y. Sakata, Y. Nishimura, J. Polymer Sci., 55, 811 (1961).
35. Y. Chatany, T. Takizawa, S. Murahashi, Там же, 62, S 27 (1962).
36. L. B. Nielsen, Там же, 42, 357 (1960).
37. F. P. Reding, J. A. Faucher, R. D. Whitman, Там же, 57, 483 (1962).
38. L. A. Wood, Там же, 28, 319 (1950).
39. L. Mandelkorn, G. M. Martin, F. A. Quinn, J. Res. Natl. Bur. Standards, 58, 137 (1957).
40. J. F. Jackson, J. Polymer Sci., A1, 2119 (1963).
41. W. Ring, Там же, B1, 323 (1963).
42. H. G. Killian, Kolloid-Ztschr. und Z. Polymere, 189, № 1, 23 (1963).
43. K. Tatebayashi, T. Chamaia, Chem. Ind. (Jap.), 13, 585 (1962).
44. Modern Plastics Encyclopedia Issue for 1962, Plastics Catalogue Corp., N. Y., 1961, стр. 256, 265.
45. L. Boghetich, G. A. Mortimer, G. W. Daves, J. Polymer Sci., 61, 3 (1962); Symposium on copolymers of alpha-olefins, 1962, Intersci., N. Y., стр. 5; Chem. a. Eng. News, 40, № 15, 50 (1962).
46. Ф. И. Дунтова, Б. Л. Ерусалимский, Тезисы X Конференции ин-та высокомол. соед. АН СССР, Л., 1963, стр. 42.
47. N. L. Zutty, R. D. Burkhardt, в сб. Polymerization and Polycondensation Processes, Am. Chem. Soc., Wash., 1962, стр. 52.
48. R. D. Burkhardt, N. L. Zutty, J. Polymer Sci., A1, 1137 (1963).
49. L. Y. Young, Там же, 54, 411 (1961).
50. Р. А. Тертерян, А. И. Динцес, М. В. Рысаков, Нефтехимия, 3, 719 (1963).
51. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомол. соед., 3, 1015 (1961).
52. P. Colombo, M. Steinberg, J. Fontana, J. Polymer Sci., B1, 447 (1963).
53. Е. Е. Браудо, А. И. Динцес, Нефтехимия, 4, 68 (1964).
54. D. D. Coffman, P. S. Pinkley, F. T. Wall, W. H. Wood, H. S. Young, J. Am. Chem. Soc., 74, 3391 (1952).

55. E. D. Pieski, *Polythene*, Intersci., N. Y.—L., 1960, стр. 348—349.

56. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 218—220.

57. Там же, стр. 236.

58. Там же, стр. 184—192.

59. Т. Альфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, М., 1953, стр. 49—112.

60. M. G. Evans, Disc. Faraday Soc., 2, 271 (1947).

61. K. Hayashi, T. Yonezawa, C. Nagata, S. Okamura, K. Fukui, J. Polymer Sci., 20, 537 (1956).

62. K. Hayashi, T. Yonezawa, S. Okamura, K. Fukui. Там же, A1, 1405 (1963).

63. Х. С. Багдасарьян, Кинетика и катализ, 1, 503 (1960).

64. G. S. Levinson, J. Polymer Sci., 60, 43 (1962).

65. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, Trans. Faraday Soc., 59, 530 (1963).

66. N. Kawabata, T. Tsuruta, J. Furukawa, J. Chem. Ind., Chem. Sect., 65, 60 (1962).

67. N. Kawabata, T. Tsuruta, J. Furukawa, Makromol. Chem., 51, 70 (1962).

68. N. Kawabata, T. Tsuruta, J. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 65, 64 (1962).

69. N. Kawabata, T. Tsuruta, J. Furukawa, Makromol. Chem., 51, 80 (1962).

70. C. C. Price, J. Polymer Sci., B1, 433 (1963).

71. B. R. Tompson, R. H. Raines, Там же, 41, 265 (1959).

72. С. С. Спасский, Л. Я. Карась, Высокомол. соед., 3, 505 (1961).

73. Modern Plastics Encyclopedia Issue for 1962, Plastics Catalogue Corp., N. Y., 1961, стр. 138.

74. T. Yonezawa, K. Hayashi, C. Nagata, S. Okamura, K. Fukui, J. Polymer Sci., 14, 312 (1954).

75. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 276—279.

76. R. D. Burkhardt, N. L. Zutty, Makromol. Chem., 67, 219 (1963).

77. J. M. Davidson, J. F. Erdman, Ам. пат. 2839515 (1958); C. A., 52, 17809 (1958); Англ. пат. 834906 (1960); C. A., 54, 17970 (1960).

78. H. Steiner, W. Heilmann, K. Schoepmann, Kunststoffe, 54, 498 (1964).

79. J. B. Dickey, H. W. Coover, Ам. пат. 2533207 (1950); C. A., 45, 2266 (1951).

80. J. G. Paton, E. G. Williams, Ам. пат. 2192931 (1940); C. A., 34, 4931 (1940).

81. P. A. Walter, Ам. пат. 3055875 (1962); C. A., 58, 590 (1963).

82. L. Schmerling, Ам. пат. 2930781 (1960); C. A., 54, 16927 (1960).

83. G. A. Mortimer, L. C. Arnold, J. Am. Chem. Soc., 84, 4986 (1962).

84. M. M. Brubaker, J. R. Roland, M. D. Peterson, Ам. пат. 2422392 (1947); C. A., 41, 6078 (1947).

85. M. M. Brubaker, J. R. Roland, M. D. Peterson, Ам. пат. 2497291 (1950); C. A., 44, 4722 (1950).

86. W. E. Hanford, J. R. Roland, Ам. пат. 2397260 (1946); C. A., 40, 3934 (1946); Англ. пат. 576830 (1946); C. A., 42, 3620 (1948).

87. Англ. пат. 589577 (1947); C. A., 41, 7164 (1947).

88. T. A. Ford, Ам. пат. 2468049; C. A., 43, 5638 (1949).

89. I. D. Calfes, L. E. Erbaugh, Ам. пат. 3022278 (1962); C. A., 56, 15684 (1962).

90. Англ. пат. 583482 (1946); C. A., 41, 2939 (1947).

91. Англ. пат. 583419 (1946); C. A., 41, 2608 (1947).

92. W. R. Richard, Ам. пат. 2777833 (1957); C. A., 51, 14831 (1957).

93. W. E. Hanford, Ам. пат. 2584126 (1952); C. A., 46, 4849 (1952).

94. H. E. Schroeder, Ам. пат. 2484530 (1949); C. A., 44, 2283 (1950).

95. J. Натоп, Ам. пат. 2436142 (1948); C. A., 42, 3776 (1948).

96. Англ. пат. 594249 (1947); C. A., 42, 2473 (1948).

97. W. A. Skinner, E. Bishop, D. Tieszen, J. D. Johnston, Ind. Eng. Chem., 51, 1359 (1959).

98. P. Colombo, M. Steinberg, R. N. Chapman, J. Polymer Sci., B1, 435 (1963).

99. Y. Tabata, H. Shibano, H. Sobue, 4 th Japan Conf. Radioisotopes (1961, Preprints), S. I., s. a., B/14; РЖХим., 1963, 1063.

100. Y. Tabata, H. Shibano, H. Sobue, Am. Repts, Japan Assoc. Radiation Rev. Polymers, 2, 333 (1960).

101. Бельг. пат. 562701 (1958); C. A., 53, 10845 (1959).

102. Франц. пат. 1268602 (1961); C. A., 56, 11821 (1962).

103. N. I. Zutty, Ам. пат. 3051689 (1962); C. A., 57, 16885 (1962).

104. M. Ragazzini, D. Cargano, Франц. пат. 1.317.141 (1962); РЖХим., 1964, 12c136.

105. Бельг. пат. 614908 (1962); C. A., 57, 12741 (1962).

106. B. Егусалимский, F. Duntoff, N. Tumarkin, Makromol. Chem., 66, 205 (1963).

107. I. O. Saluyeg, Ам. пат. 3112290 (1963); С. А., **60**, 4312 (1964).

108. D. K. Bayug, Ам. пат. 2934572 (1960); С. А., **54**, 15922 (1960).

109. Л. И. Тарутина, Изв. АН СССР. Сер. физ., **23**, 1210 (1959).

110. Англ. пат. 569927 (1945); С. А., **41**, 6080 (1947).

111. Пат. ФРГ, 1127085 (1962); С. А., **57**, 2436 (1962).

112. Англ. пат. 579881 (1946); С. А., **41**, 2607 (1947).

113. Англ. пат. 875983 (1960); С. А., **56**, 2583 (1962); H. W. Strauss, Ам. пат. 3029230 (1963); РЖХИМ., **1963**, 14T15П.

114. M. J. Roedel, Ам. пат. 2703794 (1951); С. А., **49**, 7291 (1955).

115. Англ. пат. 807112 (1959); С. А., **53**, 18551 (1959).

116. Англ. пат. 929.138 (1963); С. А., **59**, 11686 (1963).

117. H. Bartl, Ам. пат. 2947735 (1960); С. А., **54**, 26010 (1960); Пат. ФРГ 1126613 (1962); С. А., **57**, 2427 (1962); Англ. пат. 843974 (1960); С. А., **54**, 9963 (1960).

118. Англ. пат. 582093 (1946); С. А., **41**, 1836 (1947).

119. Р. А. Тертерян, А. И. Динцес, М. В. Рысаков, Нефтехимия (в печати).

120. W. A. Denison, W. N. Stoops, Ам. пат. 2657188 (1951); С. А., **48**, 4884 (1954).

121. Р. А. Тертерян, А. И. Динцес, М. В. Рысаков, Ж. Всес. хим. об-ва им. Менделеева, **8**, 589 (1963).

122. H. Bartl, J. Peter, Kautschuk und Gummi, **1961**, № 2, 23; Химия и технол. полимеров, **1961**, № 5, 37.

123. K. M. Illeris, Kolloid-Ztschr. und Z. Polymere, **190**, № 1, 16 (1963).

124. Brit. Packer, **24**, № 9, 26 (1962).

125. A. F. Charman, Ам. пат. 2543229 (1951); С. А., **45**, 4095 (1951).

126. Бельг. пат. 618156 (1962); С. А., **58**, 9297 (1963).

127. Бельг. пат. 618149 (1962); С. А., **58**, 11546 (1963).

128. Packaging, **33**, № 390, 62 (1962).

129. Brit. Packer, **24**, № 11, 12 (1962).

130. F. P. Reding, Ам. пат. 2877196 (1959); С. А., **53**, 10803 (1959).

131. G. Moss, Ам. пат. 3048553 (1962); С. А., **57**, 12740 (1962).

132. K. S. Canfield, E. A. Jakaitis, T. M. Quipp, Бельг. пат. 622550 (1963); С. А., **59**, 7730 (1963).

133. Бельг. пат. 609574 (1962); С. А., **57**, 11400 (1962).

134. G. S. Boue, Ам. пат. 3010899 (1961); С. А., **57**, 1091 (1962).

135. Англ. пат. 940028 (1963); С. А., **60**, 6996 (1964).

136. Англ. пат. 916098 (1963); С. А., **58**, 9289 (1963).

137. A. McAlevy, D. E. Strain, F. S. Chance, Ам. пат. 2388169 (1944); С. А., **40**, 1348 (1946).

138. E. M. Barall, R. S. Porter, J. F. Johnson, Anal. Chem., **35**, 73 (1963).

139. R. S. Porter, S. W. Nicksic, J. F. Johnson, Там же, **35**, 1948 (1963).

140. K. J. Bombaugh, B. H. Clappitt, Proc. Battelle Symp. Thermal Stability Polymers, Columbus, Ohio, 1963, v. 1; С. А., **60**, 9373 (1964).

141. J. Peter, H. Bartl, Бельг. пат. 591575 (1963); Methoden der organischen Chemie (Hoaben—Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, B 14/1, стр. 783.

142. P. S. Pinkney, P. H. Wiley, Ам. пат. 2628214 (1956); С., **1956**, 12409.

143. Англ. пат. 853640 (1960); С. А., **55**, 9930 (1961).

144. H. Bartl, O. Bayug, H. Scheurlen, Пат. ФРГ 1055232 (1959); С. А., **55**, 6009 (1961).

145. H. Bartl, H. Scheurlen, Пат. ФРГ 1116394 (1958); С. А., **56**, 399 (1962).

146. Plastics, **29**, № 318, 313 (1964).

147. H. Mark, В сб. Polymerization and Polycondensation Processes, Am. Chem. Soc., Wash., 1962, стр. 258.

148. Англ. пат. 634140 (1948); С. А., **44**, 7584 (1950).

149. J. R. Roland, Ам. пат. 2386347 (1945); С. А., **40**, 246 (1946).

150. J. R. Roland, Ам. пат. 2399653 (1946); С. А., **40**, 4255 (1946). Англ. пат. 607911 (1948); С. А., **43**, 1609 (1949).

151. L. Pleimbeck, Ам. пат. 2467774 (1949); С. А., **43**, 5230 (1949).

152. E. T. Cline, Ам. пат. 2474617 (1949); С. А., **43**, 8174 (1949).

153. C. Coolidge, Ам. пат. 2399208 (1946); С. А., **40**, 6299 (1946).

154. A. H. Little, W. G. City, Ам. пат. 2615231 (1952); С. А., **47**, 4624 (1953).

155. H. B. Stevenson, Ам. пат. 2411474 (1946); С. А., **41**, 1109 (1947).

156. M. A. Dietrich, Ам. пат. 2467196 (1949); С. А., **43**, 5603 (1949).

157. Y. Yoshimura, D. Takata, Японск. пат. 10570 (1962); С. А., **58**, 11534 (1963).

158. Англ. пат. 575689 (1946); С. А., **41**, 6772 (1947).

159. A. F. Smith, Ам. пат. 2403464 (1946); С. А., **40**, 7703 (1946); Англ. пат. 571826 (1945); С. А., **41**, 2938 (1947).

160. R. H. Michel, W. A. Murphy, J. Polymer Sci., **60**, S. 45 (1962).

161. D. L. Loder, Ам. пат. 2451963 (1948); С. А., **43**, 1219 (1949).

162. N. L. Alderson, Ам. пат. 2448946 (1948); С. А., **43**, 442 (1949).

163. W. H. Sharkey, Ам. пат. 2396209 (1946); С. А., **40**, 3125 (1946).

164. W. H. Sharkey, Ам. пат. 2395347 (1946); С. А., 41, 3303 (1947); Англ. пат. 576913 (1946); С. А., 42, 3620 (1948).

165. W. H. Sharkey, Ам. пат. 2434179 (1948); С. А., 42, 2614 (1948).

166. M. Ch. Kimpnick, F. K. Watson, Ам. пат. 2941973 (1960); С. А., 54, 16927 (1960); Англ. пат. 796573 (1958); С. А., 53, 5757 (1949).

167. Англ. пат. 796899 (1958); С. А., 53, 10843 (1959).

168. W. E. Hanford, J. R. Roland, W. E. Moeschel, Ам. пат. 2473996 (1949); С. А., 43, 7264 (1949).

169. M. M. Brubaker, Ам. пат. 2377753 (1945); С. А., 39, 3702 (1945).

170. H. W. Strauss, Ам. пат. 3033840 (1962); РЖХим., 1963, 22T51.

171. W. G. White, R. A. Walther, Англ. пат. 906249 (1962); С. А., 57, 16891 (1962).

172. R. B. Richards, Канад. пат. 469549. (1950).

173. J. D. Calfee, Ам. пат. 3025269 (1962); С. А., 57, 3639 (1962).

174. J. D. Calfee, Ам. пат. 3025267 (1962); С. А., 57, 1092 (1962).

175. R. B. Richards, J. R. Myles, D. Whittaker, Англ. пат. 584324 (1947); С. А., 41, 3322 (1947).

176. C. J. Kurian, M. S. Muthana, Makromol. Chem., 29, 26 (1959).

177. C. T. Handy, H. S. Rothrock, Ам. пат. 2933474 (1960); С. А., 54, 16927 (1960); Англ. пат. 807198 (1959); С. А., 53, 11888 (1959).

178. P. S. Pinkney, Ам. пат. 2566244 (1951); E. D. Pieski, Polythene, Interscience, N. Y.—L., 1960, стр. 345.

179. O. D. Dex, J. D. Calfee, Ам. пат. 3025268 (1962); РЖХим., 1963, 11T48П.

180. M. M. Brubaker, Ам. пат. 2495286 (1949); С. А., 44, 4285 (1950).

181. R. S. Schreiber, Ам. пат. 2542782 (1951); С. А., 45, 5975 (1951).

182. W. E. Hanford, Ам. пат. 2378629 (1945); С. А., 39, 4265 (1945).

183. W. E. Hanford, Ам. пат. 2396785 (1946); С. А., 41, 3459 (1947).

184. J. H. Johnson, J. E. Fields, Ам. пат. 2854357 (1958); С. А., 53, 1765 (1959).

185. Macromolecular Syntheses, v. 1, Wiley, N. Y.—L., 1963, стр. 42.

186. J. H. Johnson, Ам. пат. 2857365 (1958); С. А., 53, 1853 (1959).

187. J. H. Johnson, Ам. пат. 2913437 (1959); С. А., 54, 7126 (1960).

188. J. H. Johnson, Ам. пат. 2938016 (1960); С. А., 54, 19024 (1960).

189. Source Book of the New Plastics, vol. 2, 1960, стр. 11.

190. Chem. & Eng. News, 37, 35, 38 (1959); 37, 29, 42 (1959).

191. R. J. Longley, R. H. Martin, Ам. пат. 2824862 (1958); С. А., 52, 10644 (1958).

192. J. H. Johnson, J. E. Fields, Ам. пат. 2892736 (1959); С. А., 54, 9315 (1960).

193. J. H. Johnson, R. M. Hedrick, J. H. Butler, Ам. пат. 2977334 (1961); С. А., 55, 17102 (1961).

194. F. Tigner, E. T. Dillon, Ам. пат. 2948678 (1960); С. А., 54, 25741 (1960).

195. Англ. пат. 839805 (1960); С. А., 55, 917 (1961).

196. J. E. Fields, J. H. Johnson, Ам. пат. 2921928 (1960); С. А., 54, 23445 (1960).

197. M. Kosmin, J. E. Fields, Ам. пат. 2883287 (1959); С. А., 53, 18333 (1959).

198. D. M. McQueen, Ам. пат. 2599119 (1952); С. А., 46, 9344 (1952).

199. H. Hopff, D. Stark, Makromol. Chem., 48, 50 (1961).

200. H. Hopff, D. Stark, Angew. Chem., 73, № 7, 243 (1961).

201. E. W. Gluesenkamp, J. D. Calfee, Ам. пат. 2847398 (1958); С. А., 52, 19258 (1958).

202. I. O. Salyer, J. D. Calfee, Ам. пат. 2934514 (1960); С. А., 54, 16927 (1960).

203. J. A. Herbig, J. O. Salyer, Ам. пат. 3114728 (1963); С. А., 60, 8206 (1964).

204. I. O. Salyer, J. A. Herbig, Ам. пат. 2957847 (1960); РЖХим., 1962, 11П157.

205. I. O. Salyer, J. A. Herbig, Ам. пат. 2945836 (1960); С. А., 54, 26005 (1960).

206. J. D. Buckley, N. H. Ray, Англ. пат. 669771 (1952); С. А., 46, 8398 (1952).

207. W. Postelnek, L. E. Coleman, A. M. Lovelace, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 1, 85 (1960).

208. Y. Tabata, H. Shibano, H. Sobue, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 65, 735, A50 (1962).

209. Х. Собуэ, Е. Табата, Химия и технол. полимеров, 1963, 88.

210. M. Nowakowska, W. Dahling, Polimery, 7, № 4, 125 (1962); РЖХим., 1963, 7T28.

211. W. G. White, Ам. пат. 2953551 (1960); С. А., 55, 5039 (1961).

212. C. H. Madge, W. R. Nagel, Бельг. пат. 589261 (1960); Methoden der organischen Chemie (Houben—Weyl), Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1963, B 14/1, стр. 621.

213. F. E. Critchfield, D. P. Johnson, Anal. Chem., 33, 1834 (1961).

214. K. J. Bombaugh, C. E. Cook, B. H. Clampitt, Там же, 35, 1834 (1963).

215. C. E. Balmer, C. A. Brown, M. D. Hurwitz, Ам. пат. 3089897 (1963); С. А., 59, 4062 (1963).

216. Бельг. пат. 611592 (1962); С. А., 58, 15568 (1963).

217. Англ. пат. 913145 (1962); С. А., 58, 10325 (1963).

218. P. S. Pinkney, B. C. Pratt, W. J. Wayne, Ам. пат. 2599123 (1952); С. А., 46, 8898 (1952).

219. Mod. Plast., **38**, № 9, 41 (1961).

220. S. Bonotto, B. H. Krevsky, SPE Journal, **18**, 555 (1962).

221. S. Bonotto, B. H. Krevsky, Technical Papers, 8, Presented at the 18th Annual Techn. Conf. of Plast. Eng., 1962, стр. 21.

222. Rubber Age, **91**, 806, (1962).

223. S. Bonotto, B. H. Krevsky, Plast. World, **20**, № 8, 32 (1962).

224. Бельг. пат. 618157 (1962); С. А., **58**, 9297 (1963).

225. W. E. Hanford, J. R. Roland, Ам. пат. 2402136 (1946); С. А., **40**, 5602 (1946).

226. Англ. пат. 706412 (1954); С. А., **48**, 12462 (1954).

227. D. D. Coffman, Ам. пат. 2516960 (1950); С. А., **45**, 1814 (1951).

228. Пат. ФРГ 1107403 (1961); РЖХим., **1962**, 2411375.

229. M. A. McCall, H. W. Coover, Ам. пат. 2856376 (1958); С. А., **53**, 3781 (1959).

230. D. D. Coffman, Ам. пат. 2585537 (1952); С. А., **46**, 4279 (1952).

231. A. L. Вагнер, Ам. пат. 2474612 (1949); С. А., **43**, 7262 (1949).

232. А. И. Динцес, К. А. Зуева, Н. Л. Постнов, Бюлл. Всес. химич. об-ва им. Менделеева, **1939**, № 10, 31.

233. А. И. Динцес, К. А. Зуева, Н. Л. Постнов, Авт. свид. СССР 26566 (1941).

234. Англ. пат. 583172 (1946); С. А., **41**, 3323 (1947).

235. W. Reppre, A. Megin, Пат. ФРГ 880297 (1958); С. А., **52**, 11907 (1958).

236. W. Reppre, Пат. ФРГ 89499 (1958); С. А., **52**, 12899 (1958).

237. W. Reppre, H. Kröger, Апп., **582**, 40 (1953).

238. E. L. Little, Ам. пат. 2641590 (1953); С. А., **48**, 8585 (1954).

239. F. Ballauf, O. Bayer, L. Teichmann, Пат. ФРГ 863711 (1953); Methoden der organischen Chemie (Houben — Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, B 14/1, стр. 1155.

240. H. Wilm, в кн. Methoden der organischen Chemie (Houben — Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, B 14/1, стр. 1154.

241. S. Murahashi, T. Takizawa, T. Asada, Японск. пат. 17636 (1961); С. А., **58**, 15679 (1962).

242. C. W. Mortenson, Ам. пат. 2396963 (1946); С. А., **40**, 3937 (1946).

243. J. W. Ridsdale, Англ. пат. 583174 (1946); С. А., **41**, 5754 (1947).

244. M. D. Peterson, Ам. пат. 2425638 (1947); С. А., **41**, 7162 (1947).

245. Англ. пат. 598145 (1948); С. А., **42**, 5263 (1948).

246. S. L. Scott, Ам. пат. 2436269 (1948); С. А., **42**, 3775 (1948).

247. P. S. Pinkney, Ам. пат. 2441082 (1948); С. А., **42**, 5269 (1948).

248. S. L. Scott, Ам. пат. 2457279 (1948); J. Am. Chem. Soc., **74**, 1509 (1952).

249. H. H. Ноэн, Ам. пат. 2495255 (1950); С. А., **44**, 5154 (1950).

250. P. S. Pinkney, Ам. пат. 2495282 (1950); С. А., **44**, 4284 (1950).

251. P. S. Pinkney, Ам. пат. 2495284 (1950); J. Am. Chem. Soc., **74**, 1509 (1952).

252. H. H. Ноэн, Ам. пат. 2495285 (1950); С. А., **44**, 3270 (1950).

253. S. L. Scott, Ам. пат. 2495292 (1950); С. А., **44**, 3294 (1950).

254. S. L. Scott, Ам. пат. 2495293 (1950); С. А., **44**, 3299 (1950).

255. J. R. Johnson, Ам. пат. 2527821 (1950); С. А., **45**, 2717 (1951).

256. R. W. Upson, Ам. пат. 2599501 (1952); С. А., **46**, 8416 (1952).

257. M. M. Brubaker, D. D. Coffman, H. H. Ноэн, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1509 (1952).

258. J. J. Verbank, Ам. пат. 2833740 (1958); С. А., **52**, 11115 (1958).

259. E. G. Curphy, Can. Chem. Proc., **40**, № 6, 78, 80, 84 (1956).

260. E. E. Braudo, A. A. Кадушин, А. И. Динцес, Нефтехимия, **4**, 441 (1964).

261. R. D. Стамер, Ам. пат. 2541987 (1951); С. А., **45**, 4487 (1951).

262. M. M. Brubaker, Ам. пат. 2680763 (1954); С. А., **49**, 6991 (1955).

263. R. E. Foster, A. W. Larchar, R. D. Lipscomb, B. C. McKusick, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5606 (1956).

264. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, М., ИЛ, 1953, стр. 114.

265. W. G. Вагб, J. Am. Chem. Soc., **75**, 224 (1953).

266. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньсон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, М., ИЛ, 1961, стр. 215—216.

267. П. Вацулик, Химия мономеров, т. 1, М., ИЛ, 1960, стр. 147—148.

268. C. Walling, J. Polymer Sci., **16**, 315 (1955).

269. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, М., ИЛ, 1960, стр. 224—225.

270. J. C. Bevington, Radical Polymerization, Acad. Press, L.—N. Y., 1961, стр. 95.

271. М. Г. Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 207.

272. L. H. Cross, R. B. Richards, H. A. Willis, Disc. Faraday Soc., **9**, 235 (1950).

273. W. E. Hanford, Ам. пат. 2351120 (1944); С. А., **38**, 5336 (1944).

274. Англ. пат. 613180 (1948); Can. Chem. Proc., **40**, № 6, 78 (1956).

275. J. W. Ridsdale, Англ. пат. 597833 (1946); С. А., **42**, 4794 (1948).

276. R. H. Michel, W. A. Мурфей, J. Polymer, Sci., **55**, 741 (1961).

277. R. H. Michel, Ам. пат. 3068201 (1962); С. А., **58**, 4697 (1963).

278. С. М. Lang каммерег, Ам. пат. 2620325 (1952); С. А., 47, 3037 (1953).

279. Англ. пат. 791325 (1958); С. А., 52, 14193 (1958).

280. Англ. пат. 588475 (1947); С. А., 42, 2614 (1948).

281. W. J. Wine, Ам. пат. 2566268 (1951); С. А., 45, 10615 (1951).

282. H. Wilms, O. Bauer, W. Bunge, Пат. ФРГ 948804 (1956); С. А., 52, 16762 (1958).

283. H. Wilms, O. Bauer, L. Bruns, Ам. пат. 2839478 (1958); С. А., 52, 17809 (1958).

284. H. Wilms, O. Bauer, W. Bunge, Пат. ФРГ 950325 (1956); С. А., 53, 1824 (1959).

285. J. H. Werntz, Ам. пат. 2495283 (1950); С. А., 44, 5154 (1950).

286. M. E. Сирегу, Ам. пат. 2526637 (1950); С. А., 45, 364 (1951).

287. M. E. Сирегу, Ам. пат. 2579033 (1951); С. А., 46, 2340 (1952).

288. Англ. пат. 657081 (1951); С. А., 46, 7822 (1952).

289. D. D. Coffman, Ам. пат. 2595225 (1952); С. А., 47, 1180 (1953).

290. J. T. Maupard, Ам. пат. 2595400 (1952); С. А., 46, 7368 (1952).

291. H. L. Jackson, Ам. пат. 2682525 (1954); С. А., 48, 13239 (1954).

292. D. D. Coffman, H. H. Hoehn, J. T. Maupard, J. Am. Chem. Soc., 76, 6394 (1954).

293. Англ. пат. 625566 (1951); С. А., 46, 4276 (1952).

294. R. H. Gray, Ам. пат. 2753263 (1953); С. А., 50, 13462 (1956).

295. D. O'Flynn, W. H. Seymour, Ам. пат. 2764483 (1956); С. А., 51, 3998 (1957).

296. H. Kleiner, O. Bauer, H. Wilms, Ам. пат. 2846406 (1958); С. А., 52, 21249 (1958).

297. R. D. Lipscomb, Ам. пат. 2634254 (1953); С. А., 47, 6699 (1953).

298. M. M. Grubaker, Ам. пат. 2557256 (1951); С. А., 45, 8298 (1951).

299. T. L. Cairns, D. D. Coffman, R. Cramer, A. W. Larchar, B. C. McKusick, J. Am. Chem. Soc., 76, 3024 (1954).

300. M. M. Grubaker, Ам. пат. 2630422 (1953); С. А., 47, 6700 (1953).

301. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузинский, Н. Н. Ершов, Химическая переработка нефтяных углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 616.

302. D. E. Sargent, Ам. пат. 2462680 (1949); С. А., 43, 4515 (1949).

303. O. Grummit, A. E. Ardis, J. Chem. Educ., 23, 73 (1946).

304. Ч. Сьютер, Химия органических соединений серы, ч. 3, М., ИЛ, 1951, стр. 206—210.

305. Bull. Chem. Res. Inst. Non-aqueous Solut. Tohoku Univ., 8, № 1—2, 85 (1959); РЖХим., 1960, 796.

306. F. Dawans, G. Lefebvre, Rev. Inst. Frans. petrole, 16, 941 (1961).

307. E. M. Fettes, F. O. Davis, в кн. Polyethers, vol. 3, Wiley N. Y.—L., 1962, стр. 225.

308. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Quart. Rev., 12, 61 (1958).

309. K. J. Ivin, в кн. Special Lectures Presented at the International Symposium on Macromolecular Chemistry Held in Montreal, Canada, L., 1962, стр. 271; Химия и технол. полимеров, 1963, № 3, 52.

310. К. Бемфорд, У. Барб, А. Джекинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, М., ИЛ, 1961, стр. 217—226.

311. H. Staudinger, B. Ritzenthaler, Ber., 68, 455 (1935).

312. G. Ibing, W. Schacht, Ber., 77B, 542 (1944).

313. G. Ibing, W. Schacht, Пат. ФРГ 885778 (1953); С. А., 51, 1656 (1957).

314. R. A. Jacobsen, Ам. пат. 2507526 (1950); С. А., 45, 1381 (1951).

315. M. A. Naylor, A. W. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 76, 3962 (1954).

316. J. R. Yong, Ам. пат. 2976269 (1961); РЖХим., 1962, 12П132.

317. F. E. Matthews, H. M. Elder, Англ. пат. 11635 (1914); Polyethers, vol. 3, Wiley, N. Y.—L., 1962, стр. 226.

318. R. E. Cook, F. S. Dainton, K. J. Ivin, J. Polymer Sci., 26, 351 (1957).

319. J. G. Lewis, J. J. Martin, L. C. Anderson, Chem. Eng. Progr., 50, 249 (1954).

320. J. J. Martin, Там же, 54, 66 (1958).

321. B. G. Gray, J. J. Martin, L. C. Anderson, Там же, 55, Symp. ser., № 22, 173 (1959); Экспресс-информация, Синтет. и высокомолек. материалы, 1962, № 12.

322. R. E. Cook, F. S. Dainton, K. J. Ivin, J. Polymer Sci., 29, 549 (1958).

323. E. Sauter, Z. Krist., 83, 340 (1932).

324. J. T. Rivers, A. H. Fraser, Ам. пат. 2684950 (1954); С. А., 48, 13131 (1954).

325. R. B. Yong, I. M. Robinson, Ам. пат. 2943077 (1960); РЖХим., 1962, 9П141.

326. B. C. Pratt, Ам. пат. 2516590 (1950); С. А., 44, 10350 (1950).

327. F. E. Frey, R. D. Snow, Ам. пат. 2184295 (1939); С. А., 34, 2497 (1940).

328. J. E. Hazell, K. J. Ivin, Trans. Faraday Soc., 58, 176 (1962).