

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ

*С. С. Медведев, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский,
Г. Н. Герасимов, В. Ф. Громов, Ю. А. Чикин,
В. А. Цингистер, А. Л. Аузэр, М. К. Яковлева,
Л. П. Межирова, А. В. Матвеева, З. Г. Беззубик*

Исследование полимеризации этилена под действием γ -излучения посвящено несколько работ. Было показано, что при малых давлениях (до 20 atm) [1] скорость реакции пропорциональна концентрации этилена в степени от 1 до 1,5. С увеличением давления кинетика процесса усложняется. Скорость полимеризации увеличивается во времени [2, 3] и резко возрастает с концентрацией этилена (в области давлений 450—1200 atm общая скорость процесса пропорциональна концентрации этилена в степени 10—15 и летучести в степени 1,3—1,8) [4]. Изменение общей скорости полимеризации с температурой не подчиняется уравнению Аррениуса.

Энергия активации в интервале температур 20—200° меняется от 3 до 14 ккал/мол [4].

Плотность радиационного полиэтилена, полученного при комнатной температуре, равна 0,93—0,95. Этот продукт обладает сравнительно высокой кристалличностью (содержание кристаллической фазы 70—77%) [3, 5, 6]. Имеются указания [3, 6], что образцы полиэтилена, полученного под действием γ -излучения, характеризуются удовлетворительными показателями по сопротивлению на разрыв, но обладают малым относительным удлинением (от 4 до 80%).

Как и следовало ожидать, радиационный полиэтилен отличается высокой степенью чистоты. Это весьма существенно в связи с проблемой получения полиэтилена с высокими диэлектрическими свойствами [2].

Имеющиеся в литературе данные не дают, однако, достаточно полного представления о полимеризации этилена под влиянием γ -излучения. Отдельные сведения о кинетических закономерностях радиационной полимеризации этого мономера получены при низких (до 20 atm) [1], либо при относительно высоких давлениях (500—1500 atm) [4]. Между тем значительный интерес представляет исследование особенностей радиационной полимеризации этилена в области средних давлений (100—300 atm). Так как скорость радиационного инициирования не зависит от температуры, полимеризацию в этом случае можно проводить при комнатной и даже более низкой температуре. В этих условиях при давлениях 100—300 atm концентрация этилена достаточна для получения высокомолекулярного продукта.

В нашей работе были исследованы скорости полимеризации этилена под влиянием γ -излучения в растворах и в газе при различных давлениях (концентрациях) этилена и мощностях доз. Были получены некоторые характеристики полимера в зависимости от условий процесса.

Методика исследования

Полимеризацию проводили под влиянием γ -излучения радиоактивного Co^{60} на источниках института им. Карпова (1400, 18 000 и 20 000 $\text{r}\cdot\text{экв}$ радия [7,8]) при давлениях от 50 до 300 atm , мощностях доз от 17 до 165 $\text{рентген}/\text{сек}$ и температуре 25°. Отдельные опыты были проведены при 50°. Применяли этилен, полученный из этилового спирта, содержащий по данным масс-спектрометрического анализа¹ следующие примеси (в объемн. %):

Примеси	Образец № 1	Образец № 2
Пропилен	0,087	0,080
Бутилен	0,041	0,020
Предельные углеводороды . . .	1,35	1,47
Кислород	<0,005	0,01

Было установлено, что полимеризация этилена, содержащего большие количества непредельных углеводородов (до 2%) и кислорода (до 0,2%), протекает с более низкими скоростями.

Реакционные сосуды, изготовленные из нержавеющей антимагнитной стали, представляли собой цилиндрические ампулы объемом 40—50 мл с навинчивающейся крышкой, снабженные магнитной мешалкой, гильзой для термопары и рубашкой для терmostатирования. Для освобождения от воздуха систему трижды эвакуировали (до давления 10^{-2} мм) и заполняли этиленом. Количество этилена в реакционном сосуде определяли взвешиванием. В случае проведения полимеризации в растворах растворитель освобождали от воздуха много-кратным замораживанием и оттаиванием в вакууме и затем насыщали этиленом под давлением при перемешивании магнитной мешалкой. Выход полимера на различной глубине процесса определяли по весу.

Полимеризацию проводили при постоянном давлении (этilen добавляли в ходе процесса) и при падающем давлении.

Рис. 1. Схема установки для полимеризации этилена на источнике К-1400 (обозначения приведены в тексте)

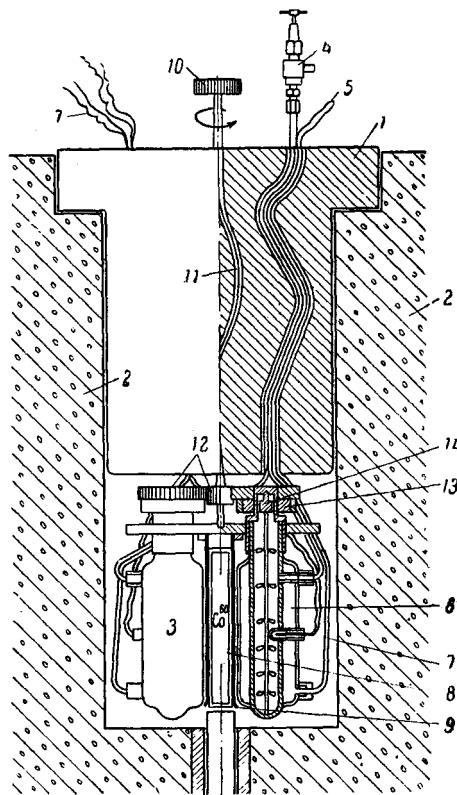


Схема установки для полимеризации в растворе и в газе на источнике² К-1400 показана на рис. 1.

Опыты проводили одновременно в двух сосудах, укрепленных под свинцовой пробкой 1 и помещенных в защитную камеру 2. Сосуды 3 через коллектор и газоподводящую трубку с краном 4 заполняли этиленом из

¹ Авторы благодарят М. В. Тихомирова и М. В. Гурьева за проведение масс-спектрометрических анализов этилена.

² Описание источника дано в работе [7].

баллонов¹. Систему предварительно эвакуировали до давления 10^{-2} мм (контроль по термопарному вакуумметру). Для поддержания постоянной температуры реакции пользовались ультратермостатом, который обеспечивал циркуляцию воды через подводящие трубы 5 и рубашки реакционных сосудов 6. Температуру контролировали термопарами 7, помещенными в гильзы реакционных сосудов. Источник излучения 8 вводили в охранный латунный цилиндр 9 из специального контейнера, в котором он хранится в нерабочем состоянии. Вращение мешалки осуществлялось передачей от электродвигателя через шестеренку 10, гибкий вал 11, систему шестерен 12, ведущий магнит 13 и ведомый магнит 14.

При постановке опытов на источниках К-18 000 и К-20 000² реакционные сосуды помещали в масляный термостат.

Поглощенную энергию определяли путем химической дозиметрии по окислению двухвалентного железа в стеклянных пробирках, помещенных в реакционные сосуды. При расчетах поглощенной энергии было принято, что 1 рентгену соответствует 93 эрга на 1 г воды.

Молекулярный вес полученного полиэтилена определяли методом светорассеяния³ и по характеристической вязкости растворов полимеров. Вязкость растворов полиэтилена в тетралине и ксиоле определяли при 105 и 110° в интервале концентраций от 0,03 до 0,20 г/дл в вискозиметре, описанном в работе [9]. Плотность полимеров определяли методом гидростатического взвешивания в водных растворах метилового спирта.

Полученные результаты

Полимеризация этилена, "растворенного" в органических веществах. При действии ядерного излучения на органические вещества образуются свободные радикалы, которые могут служить инициаторами полимеризации. Поэтому применение этих веществ в качестве растворителей или добавок открывает один из путей повышения эффективности радиационной полимеризации, особенно тех мономеров, которые в индивидуальном состоянии полимеризуются медленно вследствие затруднений, связанных с инициированием реакции. При полимеризации этилена положительное влияние растворителей, кроме того, заключается в том, что (в области не очень высоких давлений) при одинаковых давлениях этилена его концентрация в растворе значительно выше, чем в газе. Так, при давлении 50 ат и 25° концентрация этилена в газе составляет 0,10 г/мл, а в растворах различных веществ (табл. 1) лежит в пределах 0,17—0,26 г/мл.

Опыты по полимеризации в растворах проводили при давлении 37—50 ат и 25°. В метиловом спирте, ацетоне, циклогексане и гептане (15 мл) выходы твердого полиэтилена и скорость полимеризации в 15—25 раз больше, чем при полимеризации в газообразном состоянии при том же давлении и температуре (табл. 1). Радиационно-химические выходы, приведенные в табл. 1, не являются оптимальными, так как эти опыты были выполнены только при относительно высокой мощности дозы (~100 рентген/сек). Тем не менее приведенные данные показывают, что выход по поглощенной энергии излучения $G_{C_2H_4}$ в присутствии растворителей значительно возрастает по сравнению с соответствующими выходами в газовой фазе при одном и том же давлении. Полученный в среде этих растворителей полиэтилен представляет собой белый твердый порошок с плотностью 0,95, хорошо растворяющийся в углеводородах (например, в тетралине и

¹ Применили стальные баллоны емкостью 500 мл, которые предварительно заполняли этиленом конденсацией при температуре жидкого азота. Давление в баллонах при комнатной температуре создавалось, в зависимости от условий опыта, от 300 до 500 ат.

² Устройство источников описано в работе [8].

³ Исследования светорассеяния растворами полиэтилена, полученного в различных условиях, выполнены И. Г. Соболевой и Н. В. Маклековой. Подробные результаты этой работы будут опубликованы в отдельной статье.

Таблица 1

Полимеризация этилена под действием γ -излучения радиоактивного Co^{60}
(Мощность дозы $5,7 \cdot 10^{15} \text{ эв/г}\cdot\text{сек}$ (98 рентген/сек))

Растворитель (мл)	Темпера- тура, $^{\circ}\text{C}$	Началь- ное дав- ление, atm	Средняя кон- центрация эти- лена в реак- ционном со- суде, г/мл	Время об- лучения, часы	Общее коли- чество полу- ченного поли- мера, г	Скорость пре- вращения эти- лена, % в час	Доза		Радиа- ционно-хи- мический выход *	Молекулярный вес	
							$\text{эв/г} \times 10^{-20}$	мегарент- ген		$M \times 10^{-4}$ по светорассея- нию	$[\eta]$ в тетра- лине при 110° , дл/г
Без растворителя в га- зовом фазе	20	48,7	0,103	52	0,211	0,113	10,9	18,7	110	70	0,05
Гептан (5) ¹	25	49,7	0,129	36	1,010	0,58	7,53	12,9	550	—	0,08
Метиловый спирт (15)	20	50,7	0,260	68	5,19	1,7	14,4	25,0	477	26	0,15
Ацетон	20	37,3	0,200	68	2,68	0,56	13,8	23,7	223	—	0,08
Циклогексан	16	50,5	0,170	39	5,50	2,85	7,3	12,5	800	20	0,18
Гептан (15)	16	42,0	0,170	39	3,40	1,40	8,0	13,7	540	38	0,18
Гептан (5) ¹	25	49,0	0,122	45,5	1,67	0,74	9,5	16,0	364	—	0,17
Смесь гептана (15) и бен- зола (1,5) ¹	20	51,9	0,175	44	3,60	1,17	5,8	10,0	700	33	0,14
Четыреххлористый угле- род (15)	20	44,5	0,190	68	5,58 ²	1,30	12,9	22,0	110	Низкомолекулярные жидкие продукты	

¹ Объем реакционного сосуда 41 мл, в остальных опытах — 35 мл.

² Теломеры содержат 2,01 г связанного этилена.

³ Молекул этилена на 100 эв поглощенной энергии.

октане) при 100—110°. Средний весовой молекулярный вес полимера 20 000—40 000.

При облучении раствора этилена в четыреххлористом углероде с большим выходом образуются низкомолекулярные полимеры (теломеры) следующего строения: $\text{Cl}_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}$ (60 %) и $(\text{Cl}_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{Cl}$ (20 %). Эти продукты, состав которых можно регулировать изменением условий процесса (например, изменением соотношения компонентов в исходной смеси), представляют интерес для синтеза различных органических соединений.

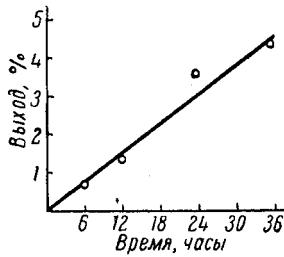


Рис. 2. Полимеризация этилена в газовой фазе

Давление 50 ат, температура 25°, мощность дозы 98 рентген/сек

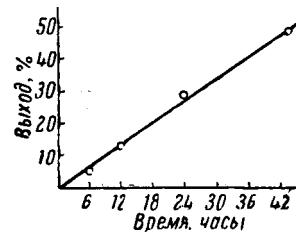


Рис. 3. Полимеризация этилена в гексане

Давление 50 ат, концентрация этилена в растворе 52 вес. %, температура 25°, мощность дозы 98 рентген/сек

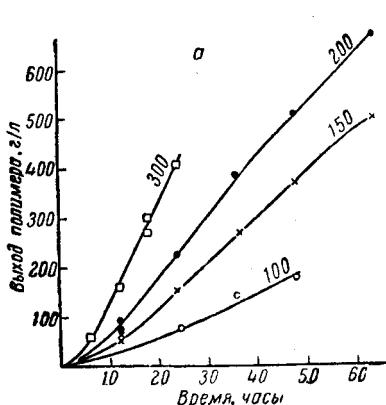
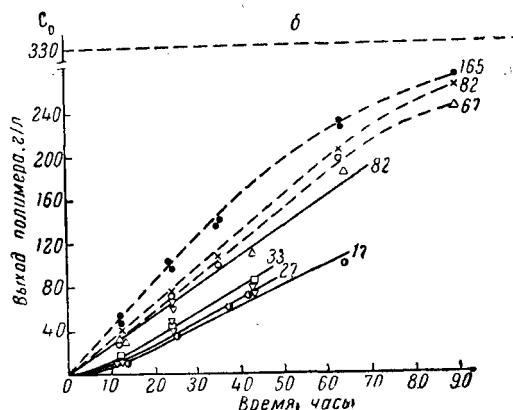


Рис. 4. Зависимость выхода полимера от продолжительности полимеризации: а — при различных давлениях, б — при различных мощностях доз (давление в ат и мощность доз в рентген/сек указаны на кривых)

а — мощность дозы 72 рентген/сек, температура 25°. Давление в ходе процесса было постоянным; б — опыты при падающем давлении. Начальное давление 100 ат, температура 25°. Сплошные кривые — образец этилена № 1, пунктирные — образец этилена № 2



На рис. 2 и 3 приведены данные, полученные при полимеризации этилена в газовой фазе и в гексане (концентрация этилена в растворе 50 вес. %) при 50 ат и 25° в зависимости от времени. Реакция в газовой фазе (на начальных стадиях процесса) и в растворе (до 50%-ного превращения) протекает приблизительно с постоянной скоростью во времени, причем общая скорость полимеризации в растворе примерно в 10 раз больше, чем в газовой фазе. В этих опытах концентрация этилена в растворе составляла 0,24—0,26 г/мл и скорость полимеризации была равна 1,2 % в час. Такой концентрации этилена в газовой фазе соответствует давление 70 ат. При этом давлении скорость полимеризации в газе составляет 0,5 % в час, т. е. при одинаковых концентрациях этилена скорость полимеризации в гексане в 2,5 раза больше, чем в газовой фазе. Этот результат прямо указывает на сенсибилизирующее действие, связанное с большей вероятностью

возникновения радикалов из молекул растворителя. Было показано, что при давлениях этилена 50—70 ат и его концентрации в растворе 0,25—0,30 г/мл при 25° (вблизи фазового равновесия) образуются полимеры с меньшим молекулярным весом, чем при полимеризации в газовой фазе в одинаковых концентрационных условиях.

Полимеризация этилена в газовой фазе. 1. Изменение скорости реакции во времени было изучено при постоянном давлении (с компенсацией прореагировавшего этилена) и при падающем в ходе опыта давлении.

На рис. 4, а показана зависимость выхода полимера от времени при различных начальных давлениях (в ходе процесса давление поддерживалось постоянным). Скорость полимеризации во времени вначале увеличивается (до выхода примерно 100 г/л) и далее (до выхода 400 г/л) остается постоянной. После этого скорость реакции несколько уменьшается. В условиях падающего давления опыты были проведены при начальных давлениях 100 и 150 ат и различных мощностях доз. В случае малых мощностей доз (17—33 рентген/сек) также наблюдается небольшое увеличение скорости реакции во времени в начале процесса, затем полимеризация протекает с постоянной скоростью во времени до выхода 150—200 г/л

Таблица 2
Влияние добавок полиэтилена на полимеризацию этилена

Начальное давление — 200 ат (концентрация этилена 0,4 г/мл). Мощность дозы 33,3 рентген/сек. Продолжительность полимеризации 36 час.

Количество полимера в начале опыта, г/мл реакционного объема ¹	Выход полимера, %	Количество полимера в начале опыта, г/мл реакционного объема ¹	Выход полимера, %
—	39,5	0,111	55,5
—	41,5	0,145	62,5
0,103	55,5	0,157	58,2
0,097	54,3		

¹ Общий объем реакционного сосуда 45 мл.

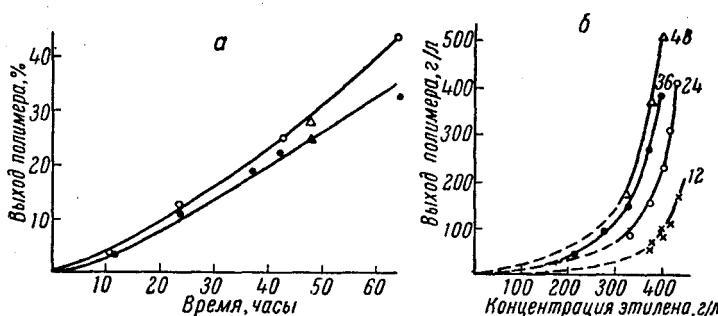


Рис. 5. Зависимость выхода полимера: а — от продолжительности полимеризации при 100 ат и 25°, б — от концентрации этилена

а: ○ и △ — опыты при 27 рентген/сек; ● и ▲ — опыты при 17 рентген/сек; Δ и ▲ — опыты, в которых после полимеризации в течение 24 час. этилен был заменен свежим; б — продолжительность полимеризации (часы) указана на кривых. Опыты при постоянном давлении. Мощность дозы 72 рентген/сек, температура 25°

(50—60%) и далее — с уменьшающейся скоростью вследствие падения концентрации этилена (рис. 4, б).

Были проведены опыты по замене непрореагировавшего этилена исходным в ходе процесса (после полимеризации в течение 24 час.); при этом изменения скорости полимеризации обнаружено не было (рис. 5, а). Следовательно, наблюдающееся увеличение скорости в начале процесса (рис. 4, а и б), по-видимому, не связано с ингибирированием примесями (пропилен, бутилен), содержащимися в мономере в небольших количествах, и определяется преимущественно влиянием полимера, образующего новую фазу.

Таблица 3

Зависимость средних молекулярных весов и характеристической вязкости $[\eta]$ растворов полиэтилена от глубины превращения
Начальное давление 100 атм (опыты при падающем давлении), температура 25°

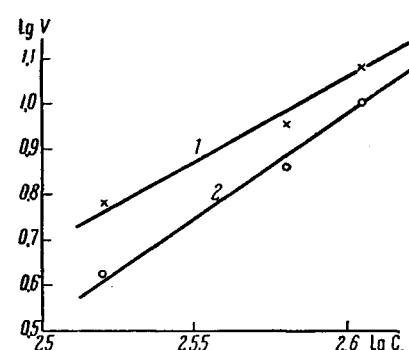
Продолжительность облучения, часы	Выход полимера		Молекулярный вес по светорассеянию, $M \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$ в ксиоле при 105° , дл/г
	%	г/л		
Мощность дозы 17 рентген/сек				
12	3,7	11,9	—	0,80
24	10,8	35,2	133	0,84
37	18,3	60,0	200	1,18
64	32,0	101,0	—	2,80
Мощность дозы 27 рентген/сек				
12	3,2	10,2	—	0,40
24	12,4	41,0	125	0,84
43	24,2	78,5	—	1,69
Мощность дозы 33 рентген/сек				
12	5,4	18,1	—	0,70
24	13,9	45,2	150	0,77
Мощность дозы 82 рентген/сек				
12	9,9	32,2	56	0,50
24	18,5	61,0	—	0,52
43	33,8	11,2	—	0,92
Мощность дозы 165 рентген/сек				
12	16,3	54,0	—	0,57
24	14,9	49,0	—	0,95
36	42,3	139,0	—	1,11

Так, было показано, что выход полимера значительно увеличивается, если реакцию проводить в присутствии полиэтилена (табл. 2). Для этих опытов в реакционных сосудах предварительно получали полиэтилен, не-прореагировавший этилен «сбрасывали» в атмосферу и в реакционные сосуды вводили свежий этилен в отсутствие воздуха.

Средний молекулярный вес полимеров, найденный методом светорас-

Рис. 6. Зависимость логарифма максимальной (1) и средней за 36 час. (2) скоростей полимеризации от логарифма концентрации этилена (C_0)

Опыты при постоянном давлении. Мощность дозы 72 рентген/сек, температура 25°



сияния, и характеристическая вязкость растворов полимеров увеличиваются с глубиной полимеризации (табл. 3). Это может быть обусловлено тем, что полимеризация инициируется также радикалами, возникающими при радиолизе полимера. Образующиеся при этом разветвления приводят к существенному увеличению молекулярного веса полимера.

2. Влияние давления. Скорость полимеризации резко возрастает при повышении концентрации этилена. Это видно из рис. 5, б, на котором показана зависимость выхода полимера от концентрации этилена при различной продолжительности полимеризации, а также при различных давлениях этилена, и из рис. 4, а, иллюстрирующего зависимость выхода полимера от времени. Так как полимеризация протекает с ускорением

Таблица 4

Зависимость скорости полимеризации этилена (V) и радиационно-химического выхода (G) от давления (соответственно от концентрации C_0)
 (Опыты при постоянном давлении этилена, температура 25°, мощность дозы 72 рентген/сек)

	Давление, ат			
	($C_0 = 330$ г/л)	($C_0 = 380$ г/л)	($C_0 = 402$ г/л)	($C_0 = 437$ г/л)
V за 24 часа, г/л·час	3,20	6,25	9,30	16,9
V за 36 час., г/л·час	3,88	7,35	10,55	—
V_{\max} г/л·час	6,00	9,50	12,80	20,5
G за 24 часа	1200	1900	2500	4300
G за 36 час.	1300	2000	2600	—
G_{\max}	2500	3500	4400	6500

в начале реакции (рис. 4, а), для характеристики процесса определяли две величины: среднюю (за данное время) и максимальную скорость полимеризации. Максимальную скорость вычисляли по наклону прямолинейной части кривых «выход — время».

В табл. 4 показано, что при 300 ат средняя скорость процесса (за 24 часа) составляет 16,9 г/л, скорость полимеризации в области прямолинейной части кривых (максимальная скорость) — 20,5 г/л·час. Величина G также резко возрастает при повышении концентрации этилена.

В изученной области давлений при 25° скорость реакции и радиационно-химический выход увеличиваются пропорционально концентрации этилена в степени 4–5 (рис. 6) или летучести¹ этилена в степени 2,5. Такая необычная зависимость скорости от концентрации (и от летучести) может быть связана с резким изменением объема при образовании активного комплекса в реакции роста цепи, а также с особенностями гетерогенной полимеризации этилена (образование полимера в виде новой фазы).

Таблица 5

Влияние давления этилена на средний молекулярный вес полиэтилена и характеристическую вязкость его растворов

[Опыты при постоянном давлении и интенсивности 72 рентген/сек, температура 25°]

давление, ат	Начальная концентрация, г/л	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, г/л	$[\eta]$ в кислоле при 105°, дл/г	$M \cdot 10^{-3}$ по свето-рассеянию
100	330	24	76,6	0,96	190
100	330	36	139,3	Растворим неполностью	
150	380	12	57,2	1,78	230
150	380	24	150	2,13	—
150	380	36	264	Растворим неполностью	
200	402	12	71,8	1,66	280
200	402	24	223	3,52	—
200	402	36	380	Растворим неполностью	
250	420	6	52,1	1,62	—
250	420	24	318	Растворим неполностью (растворяется 22%)	
300	437	6	59,4	1,97	—
300	437	12	162	4,05	—
300	437	18	285	Растворим неполностью (растворяется 27%)	

¹ Величины летучести этилена взяты частично из книги [10], а для промежуточных значений рассчитаны по методу приведенных состояний [11].

Средний молекулярный вес полиэтилена и характеристическая вязкость растворов полимеров, полученных при постоянной продолжительности реакции, также увеличиваются с повышением давления этилена (табл. 5).

Влияние мощности дозы исследовано при начальных давлениях 100 и 150 atm при падающем давлении в ходе реакции в интервале мощностей доз от 17 до 165 рентген/сек. Из рис. 7 видно, что максималь-

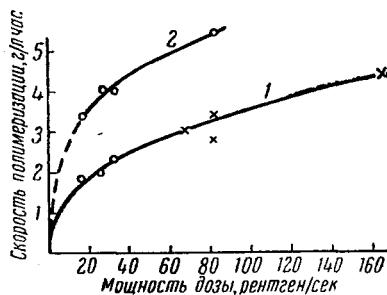


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость максимальной скорости от мощности дозы при начальном давлении 100 atm (1) и 150 atm (2). Опыты при падающем давлении и 25°

Кружки — образцы этилена № 1, крестики — образцы этилена № 2

Рис. 8. Зависимость максимального радиационно-химического выхода от мощности доз при начальном давлении 100 atm (1) и 150 atm (2). Опыты при падающем давлении и 25°

ная скорость полимеризации несколько увеличивается с повышением мощности дозы. Эта скорость пропорциональна мощности дозы в степени 0,3. Радиационно-химический выход (рис. 8) резко уменьшается при повышении мощности дозы ($G = KI^{0,7}$).

Найденная зависимость скорости полимеризации V от мощности дозы может быть обусловлена тем, что, кроме обрыва цепей путем взаимодействия двух полимерных радикалов, реакция обрыва, вследствие малой подвижности полимерных радикалов в твердом полиэтилене, происходит также при взаимодействии полимерных радикалов с первичными, что в пределе приводит к независимости V от I . Доля второй реакции возрастает с повышением концентрации первичных радикалов. Молекулярный вес полиэтилена увеличивается с понижением мощности дозы (табл. 6).

Таблица 6

Влияние мощности дозы (I) на молекулярный вес (M) полиэтилена
Опыты при падающем давлении и 25°. Начальное давление 150 atm. Продолжительность полимеризации 12 час.

I рентген/сек	Выход полимера, г/л	Средняя скорость, г/л·час	$[\eta]$ в ксиоле при 105°, дл/г	$M \cdot 10^{-3}$ по свето-рассеянию
17	27,0	2,25	1,80	330
27	44,0	3,67	1,50	250
33	47,5	3,96	1,55	286
82	56,0	4,67	0,90	125

Таблица 7

Влияние температуры на скорость полимеризации (V_{\max}), радиационно-химический выход (G_{\max}) и молекулярный вес полимеров (M) при различных мощностях доз

(Опыты при падающем давлении)

Мощность дозы, рентген/сек	25°				50°				E , ккал/моль
	V_{\max} , г/л. час	G_{\max}	[η]	$M \cdot 10^{-3}$	V_{\max} , г/л. час	G_{\max}	[η]	$M \cdot 10^{-3}$	
17	1,85	2300	0,8	—	2,3	4100	1,29	435	1,7
27	2,00	2300	0,4	—	2,7	3000	1,30	540	2,3
33	2,30	2100	0,7	48	2,8	2600	1,43	800	1,5
82	2,72	1000	0,5	56	3,8	1400	0,71	230	2,6

4. Влияние температуры исследовано при мощностях доз от 17 до 82 рентген/сек. Повышение температуры от 25 до 50° при постоянной начальной концентрации этилена 330 г/л (для 25° — давление 100 ат, для 50° — давление 175 ат) приводит, как и следовало ожидать, к небольшому увеличению скорости полимеризации и возрастанию молекулярного веса полиэтилена (табл. 7). Увеличению скорости процесса при повышении температуры от 25 до 50° соответствует общая энергия активации 1,5—2,5 ккал/мол.

Из табл. 5—7 видно, что соотношение между характеристической вязкостью и средним молекулярным весом полимеров зависит от температуры полимеризации. При близких значениях вязкости полимеры, полученные при 50°, имеют значительно более высокий молекулярный вес по сравнению с полимерами, полученными при 25°. Это показывает, что с повышением температуры полимеризации увеличивается разветвленность образующегося полиэтилена.

Свойства радиационного полиэтилена. Плотность полученных образцов полиэтилена, измеренная методом гидростатического взвешивания, лежит в пределах от 0,945 до 0,975 г/см³.

Кристалличность полиэтилена оценивали по рентгенограммам. Было найдено, что кристалличность радиационного полиэтилена, полученного при 25°, выше кристалличности полиэтилена высокого давления.

Изучались механические свойства радиационного полиэтилена в зависимости от условий его получения¹. Результаты этих исследований показали, что механические свойства радиационного полиэтилена заметно улучшаются при проведении процесса при давлениях выше 100 ат. Полимеры, полученные в интервале давлений 250—300 ат, имеют прочность на разрыв 210—240 кГ/см² и разрывное удлинение 200—400%.

Авторы выражают благодарность А. Х. Брегеру, В. Б. Осипову и В. А. Гольдину за помощь в организации и постановке опытов на источниках излучения.

Выводы

Исследованы радиационная полимеризация этилена в газовой фазе и в органических веществах, а также некоторые свойства образующихся полимеров. I. Полимеризация в гептане, циклогексане, метиловом спирте и ацетоне изучена при давлении 50 ат, температуре 25° и мощности дозы 98 рентген/сек. В этих условиях реакция протекает со скоростью, в 10 раз превышающей скорость полимеризации в газовой фазе при том же дав-

¹ Исследование кристалличности и механических свойств полиэтилена проведено в лаборатории радиационной химии полимеров института им. Л. Я. Карпова, Ю. М. Малинским и Б. И. Зверевым. Полученные результаты будут подробно обсуждены в соответствующей статье.

лении. Образующиеся полимеры имеют средневесовой молекулярный вес 20 000—40 000. В четыреххлористом углероде с большим выходом образуются тетрахлоралканы (тегомеры) различного молекулярного веса. II. Полимеризация в газовой фазе была изучена при постоянном и падающем давлениях. При постоянном давлении — в области от 100 до 300 ат и мощности дозы 72 рентген/сек, при падающем давлении — в интервале мощностей доз от 17 до 165 рентген/сек, давлениях 100 и 150 ат и температурах 25 и 50°.

1. Процесс полимеризации в начальных стадиях превращения проходит с увеличением скорости во времени, после чего — с постоянной скоростью; на глубоких стадиях превращения наблюдается уменьшение скорости полимеризации. Средний молекулярный вес полимеров и характеристическая вязкость увеличиваются с глубиной превращения. Скорость процесса в области прямолинейного участка кривых «выход полимера — время» (максимальная скорость) пропорциональна концентрации этилена в степени 4—5.

2. Средняя скорость реакции (продолжительность полимеризации 24 часа) при давлении 300 ат, температуре 25° и мощности дозы 72 рентген/сек составляет 16,9. Максимальная скорость — 20,5 г/л·час. Радиационно-химический выход в этих условиях соответственно равен 4300 и 6500 молекул этилена на 100 эв поглощенной энергии. При повышении давления от 100 до 300 ат характеристическая вязкость полимеров увеличивается от 1 до 4 (на ранних стадиях процесса).

3. Скорость процесса пропорциональна мощности дозы в степени 0,3. Радиационно-химический выход обратно пропорционален мощности дозы в степени 0,7 и составляет при начальном давлении 150 ат и мощности дозы 17 рентген/сек около 5000 молекул на 100 эв. Молекулярный вес полиэтилена увеличивается с понижением мощности дозы.

4. Повышение температуры от 25 до 50° при постоянной концентрации этилена (330 г/л) приводит к небольшому увеличению скорости полимеризации и возрастанию молекулярного веса.

5. Полученный полиэтилен обладает более высокой плотностью (0,945—0,975 г/см³) и кристалличностью, чем полиэтилен высокого давления. По прочности на разрыв радиационный полиэтилен мало отличается от полиэтилена высокого давления.

6. Установленные в работе зависимости скорости полимеризации от времени, концентрации этилена и мощности дозы могут быть количественно рассмотрены только после детального изучения особенностей процесса, связанных с его гетерогенной природой.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
24 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Hayword, R. Bretton, Chem. Engng. Progr., Symposium Ser., 50, 73, 1954.
2. T. Collinan, J. Electrochem. Soc., 103, 292, 1956.
3. I. Lewis, I. Martin, L. Anderson, Chem. Engng. Progr. 50, 249, 1954.
4. R. Laird, A. Morrell, L. Seed, Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 126.
5. А. А́ндерсон, Б. Брай, И. Мартин, Материалы международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.). Изд. «Объединенные нации», 1956 г., том 15, стр. 285.
6. R. Raff, J. Allinson, Polyethylene, N. Y., 1956.
7. А. Х. Брегер, В. А. Белянский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, Статья в сб. «Действие излучений на неорганические и органические системы». Изд. АН СССР, 1958, стр. 379.
8. А. Х. Брегер, В. А. Белянский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. Б. Осицов, Труды Всесоюзной конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Изд. АН СССР, 1958, стр. 182.

9. V. Desreux, I. Bischoff, Bull. Soc. Chim. Belg., 59, 93, 1950.
10. М. Г. Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. Изд. АН СССР, 1953, стр. 38.
11. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1953, стр. 493.

POLYMERIZATION OF ETHYLENE BY γ -RADIATION

*S. S. Medvedev, A. D. Abkin
 P. M. Khomikovskii, G. N. Gerasimov, V. F. Gromov, Yu. A. Chikin,
 V. A. Tsingister, A. L. Auer, M. K. Yakovleva, L. P. Mezhirova,
 A. V. Matveeva, Z. G. Bezzubik*

S u m m a r y

The γ -ray (Co^{60}) induced polymerization of ethylene in the gaseous phase (50—300 atm.) and in organic substances at 25° has been investigated. Under pressures of 50 atm. polymerization in heptane, cyclohexane, methanol and acetone proceeds at rates about 10 fold those in the gaseous phase. In carbon tetrachloride, tetrachloroalkanes of varying molecular weights are formed in high yields.

During the initial stages of polymerization in the gaseous phase the reaction is accelerated with time and then proceeds at constant rate. The rate of the process in the linear region of the polymer yield — time curves is proportional to the 4—5 power of the ethylene concentration. The mean molecular weight and intrinsic viscosity of the polymers increases with the extent of reaction and with increase in pressure (concentration) of ethylene. The over-all rate of the reaction is proportional to the 0.3 power of the radiation energy (over the range 10 to 170 r/sec.) the radiochemical yield (G) is inversely proportional to the 0.7 power of the radiation energy. The density of the radiation polyethylene is within the limits of 0.95—0.97 g/cm³. The tensile strength is 210—240 kg/cm².