

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

I. КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА В РАСТВОРЕ В БЕНЗОЛЕ И ГЕНТАНЕ

С. Г. Любецкий, Е. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский

Большинство исследований, касающихся механизма и кинетики радикальной полимеризации этилена, проведено в газовой фазе [1—6]. Попытка кинетической обработки экспериментальных данных полимеризации этилена в интервале давлений от 100 до 1500 ат под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты в присутствии воды проведена Кодама с

сотрудниками [7], однако нерастворимость в воде инициатора и полимера делает строгую интерпретацию экспериментальных результатов невозможной. Единственной работой по изучению кинетики полимеризации этилена в жидкой фазе является исследование Лапта [8], в котором для инициирования использовался фотохимический распад азоизопропана.

В настоящей работе изучалась кинетика полимеризации этилена в растворе в бензоле и гептане под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты (динаиза) при давлении 100 ат.

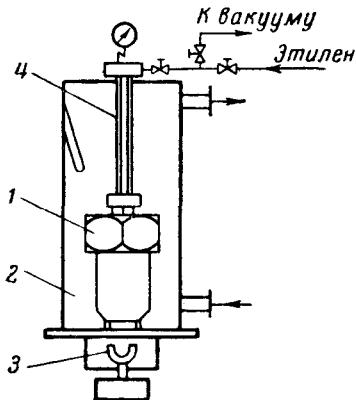


Рис. 1. Схема установки для полимеризации этилена

Apparatus and method of experiment. Схема установки для проведения полимеризации изображена на рис. 1. Установка состоит из дилатометра 1, приспособленного для работы под давлением, терmostатирующей рубашки 2, снабженной смотровыми окнами, ультратермостата и магнитной мешалки 3. Дилатометр представляет собой резервуар из нержавеющей стали, соединенный с толстостенной стеклянной трубкой 4, верхний конец которой закрыт металлическим колпаком. Последний соединен с игольчатым краном и манометром. Внутренний диаметр трубы 4 2,5 мм. Общий объем дилатометра около 23 см³. Положение мениска в трубке 4 отмечали при помощи отсчетного микроскопа с точностью ± 0,06 мм, что отвечает 0,1—0,3% контракции. Температуру в рубашке поддерживали с точностью ± 0,05°.

Навеску раствора динаиза в соответствующем растворителе взвешивали в резервуаре дилатометра с точностью ± 0,001 г. Резервуар соединяли с трубкой 4, с вакуумной системой и с баллоном с этиленом. Удаление воздуха из дилатометра осуществляли путем многократного попереенного вакуумирования предварительно замороженного (при -70°) раствора и заполнения реактора этиленом. После отключения вакуумной линии дилатометр заполняли этиленом, взвешивали и выпускали избыток этилена, доводя вес этилена в дилатометре до необходимого значения с точностью до 10 мг. Затем дилатометр помещали в рубашку 2, нагретую до температуры реакции. Время термостатирования — 10—20 мин. За начальный момент принимали время установления мениска в крайнем верхнем положении. Для прекращения реакции подавали в рубашку холодную воду и сбрасывали давление этилена. Реакционную смесь обрабатывали горячим спиртом, полимер тщательно промывали и сушили в вакууме при 50—55°. Молекулярный вес полимера определяли вискозиметрическим методом (раствор в декалине при 135°) и рассчитывали по уравнению [11]

$$[\eta] = 3,873 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_n^{0,738},$$

где \bar{M}_n — среднечисленный молекулярный вес, $[\eta]$ — характеристическая вязкость; концентрация выражалась в $g/100 \text{ ml}$ раствора.

Исходные вещества. Бензол и гептан очищали серной кислотой, обрабатывали бикарбонатом натрия, высушивали безводным сульфатом меди и перегоняли над металлическим натрием. Использованные нами углеводороды имели константы: бензол — т. кип. $80,10^\circ$, $n_D^{20} 1,5010$ (по литературным данным т. кип. $80,09^\circ$, $n_D^{20} 1,5011$ [13]); гептан — т. кип. $98,50^\circ$, $1,3877$ (по литературным данным т. кип. $98,427^\circ$, $n_D^{20} 1,38764$ [13]). Диниз очищали перекристаллизацией из этилового спирта, т. пл. $103,2^\circ$ (по литературным данным т. пл. $103—104^\circ$ [14]). Технический этилен очищали путем последовательного пропускания через колонки с прокаленной окисью алюминия, едким кали, активированным углем и фосфорным ангидридом. Для удаления примесей, ингибирующих процесс полимеризации, проводили частичную полимеризацию этилена в автоклаве в присутствии диниза и бензола. Процесс проводили до конверсии $5—7\%$, после чего растворитель вымешивали и собирали этилен в специальный баллон. Содержание этана в очищенном таким образом этилене — до $1,5$ объемн. %. Нами изучено влияние концентрации мономера и инициатора и природы растворителя на кинетику полимеризации этилена и на молекулярный вес полимера. Все опыты проводили при 70° .

Результаты опытов по полимеризации и их обсуждение

Полимеризация в бензole. Давление этилена при проведении полимеризации в бензоле варьировали от 40 до 85 atm , что отвечает концентрации мономера в растворе от $3,65$ до $7,66 \text{ моль/л}$. Концентрацию инициатора в жидкой фазе изменяли в пределах $0,0005—0,006 \text{ моль/л}$. На рис. 2

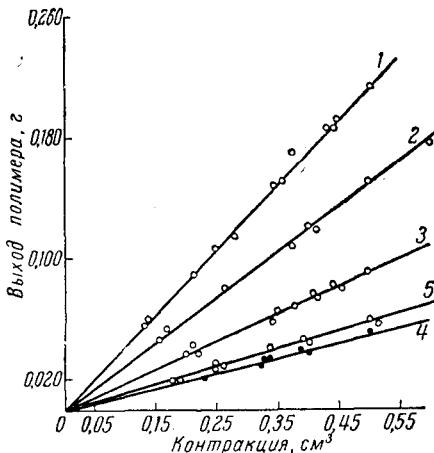


Рис. 2

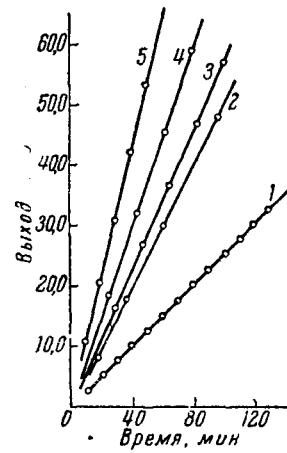


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость контракции раствора от конверсии при полимеризации этилена в бензоле при 70° . Концентрация инициатора $0,514 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$. Концентрация этилена, моль/л
1 — $3,65$; 2 — $4,75$; 3 — $6,32$; 4 — $7,06$; 5 — $7,66$

Рис. 3. Скорость полимеризации этилена в бензоле при 70° . Концентрация этилена $6,32 \text{ моль/л}$. Концентрация инициатора, моль/л
1 — $0,514 \cdot 10^{-3}$; 2 — $1,485 \cdot 10^{-3}$; 3 — $1,830 \cdot 10^{-3}$; 4 — $3,090 \cdot 10^{-3}$; 5 — $6,250 \cdot 10^{-3}$

показана зависимость изменения объема раствора от степени конверсии при полимеризации этилена в бензоле. Аналогичные данные получены при полимеризации этилена в гептане.

Зависимость выхода полимера от времени полимеризации при различных концентрациях инициатора и постоянной концентрации мономера приведена на рис. 3.

Как видно из рис. 3, скорость полимеризации при конверсии, не превышающей 5% , практически остается постоянной.

Полученные нами данные о зависимости скорости полимеризации и

молекулярного веса полимеров от концентрации инициатора приведены в табл. 1.

Логарифмическая зависимость скорости полимеризации этилена от концентрации инициатора (рис. 4, а) имеет прямолинейный характер. Порядок реакции относительно концентрации инициатора составляет 0,51, что указывает на бимолекулярный механизм обрыва цепи.

Зависимость начальной скорости полимеризации этилена V_p от концентрации мономера $[M]$ характеризуется величинами, приведенными в табл. 2.

Таблица 1

Зависимость скорости полимеризации этилена в бензоле и молекулярного веса полимера от концентрации инициатора при 70°

Концентрация этилена 6,32 моль/л

Концентрация диниза $[I] \cdot 10^3$, моль/л	Скорость полимеризации (ω), $\text{г/л}\cdot\text{мин}$.	Скорость полимеризации $V_p \cdot 10^3$, моль/л·сек	Среднечисленный мол. вес., $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{1}{\bar{P}_n} \cdot 10^4$
0,514	0,0143 0,0145	0,85 0,86	8,0 8,2	0,339 0,341
1,485	0,0250 0,0247	1,49 1,47	6,0 5,9	0,468 0,470
1,830	0,0272 0,0274	1,62 1,63	5,6 5,5	0,505 0,508
3,090	0,0355 0,0366	2,12 2,12	4,7 4,5	0,615 0,620
6,250	0,0504 0,0507	3,00 3,02	3,2 3,4	0,830 0,825

Таблица 2

Зависимость начальной скорости полимеризации этилена в бензоле от концентрации мономера¹ при 70°

Концентрация инициатора $0,514 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Давление, ат	$[M]$, моль/л	$V_p \cdot 10^3$, моль/л·сек	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{1}{\bar{P}_n} \cdot 10^4$
40,0	3,65	0,405 0,407	5,2 5,2	0,539 0,539
50	4,75	0,608 0,605	6,5 6,4	0,434 0,437
65,0	6,32	0,867 0,865	8,0 8,1	0,347 0,345
80,0	7,66	1,093 1,090	11,3 11,2	0,247 0,250
85,0	7,06	0,962 0,964	11,4 11,3	0,244 0,247

¹ Концентрацию этилена определяли экспериментально. Процесс полимеризации этилена при концентрации мономера выше 7,66 моль/л не изучали, так как за пределами этого давления система оказывается в состоянии выше критического.

На рис. 4, б изображена логарифмическая зависимость скорости полимеризации этилена от концентрации мономера. Порядок реакции относительно концентрации этилена в растворе равен 1,25 и практически остается постоянным в изученном концентрационном интервале.

С целью определения энергии активации полимеризации этилена были проведены опыты по полимеризации этилена в бензоле также при 50 и 60°. Полученные при этом результаты приведены в табл. 3 и на рис. 5.

Из этих данных следует, что энергия активации процесса полимеризации этилена под влиянием диниза равна $20 \pm 1,0$ ккал/моль. Результаты опытов по полимеризации этилена, проведенных при различных концентрациях мономера и инициатора, позволили получить данные,

Таблица 3
Зависимость скорости полимеризации этилена в бензоле
в присутствии диниза и степени полимеризации от температуры

Температура, °C	Давление, atm	[M], моль/л	$[I] \cdot 10^3$ моль/л	$V_p \cdot 10^3$ моль/л·сек	\bar{P}_n
70	65,0	6,32	1,830	1,68	195
				1,63	197
60	74,0	8,17	1,861	0,85	345
				0,88	340
50	62,5	8,25	2,042	0,37	452
				0,38	452

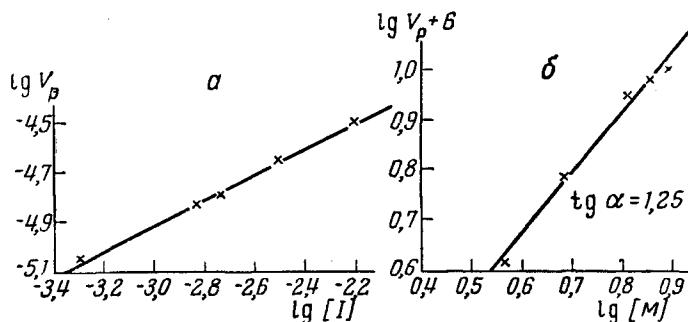


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации этилена в бензоле при 70° ; α — от концентрации инициатора; $[M] = 6,32$ моль/л; β — от концентрации мономера; $[I] = 0,514 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Таблица 4
Полимеризация этилена в гептане в присутствии диниза

Давление, atm	[M], моль/л	Скорость полимеризации		$\frac{[S]}{[M]}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
		г/л. мин. $\cdot 10^2$	моль/л·сек. $\cdot 10^5$		
40,5	3,45	1,36	0,81	1,380	1,8
51,0	4,36	1,72	1,02	0,986	2,4
60,0	5,41	2,13	1,27	0,670	3,2
70,5	6,28	2,48	1,48	0,477	4,0
81,5	7,17	2,83	1,68	0,342	4,9
90,0	7,73	3,06	1,82	0,205	6,0

необходимые для вычисления констант переноса цепи. Из зависимости степени полимеризации от скорости реакции и от соотношения мономер : растворитель следует, что константы переноса цепи через мономер и через бензол соответственно равны $5 \cdot 10^{-4}$ и $1,8 \cdot 10^{-3}$ (см. рис. 6, а и б).

Полимеризация в гептане. Полимеризацию этилена в гептане проводили при 70° и при концентрации диниза $1,52 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Основные результаты приведены в табл. 4.

Из рис. 7, на котором показана логарифмическая зависимость скорости полимеризации этилена от его концентрации в гептане, следует, что скорость реакции пропорциональна первой степени концентрации мономера.

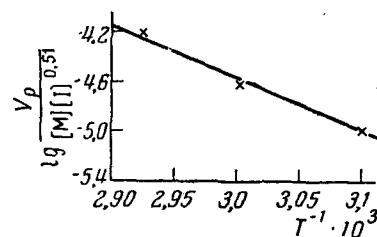


Рис. 5. Зависимость константы скорости полимеризации этилена в бензоле от температуры

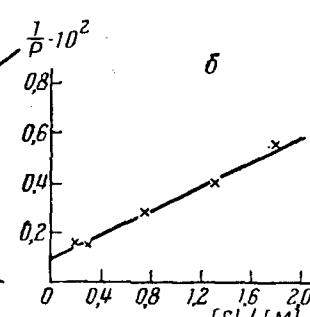
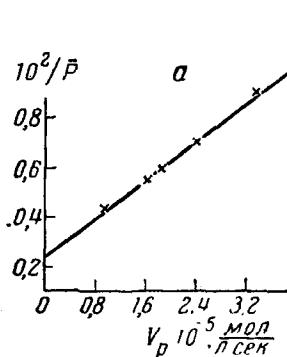


Рис. 6.

Рис. 6. Зависимость степени полимеризации этилена при 70° : а — от скорости реакции. Растворитель — бензол. $[M] = 6,32$ моль/л; б — от соотношения бензол : мономер, $[I] = 0,514 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 7. Зависимость скорости полимеризации этилена в гептане от концентрации мономера при 70° $[I] = 1,52 \cdot 10^{-3}$ моль/л

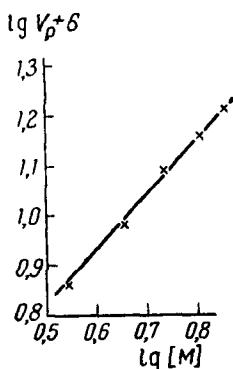


Рис. 7

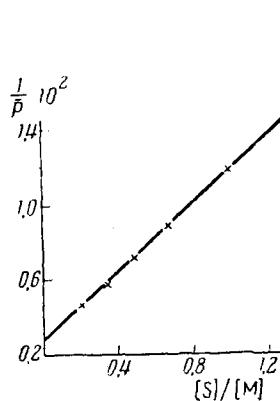


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость степени полимеризации этилена от соотношения гептан : мономер при 70° , $[I] = 1,52 \cdot 10^{-3}$ моль/л

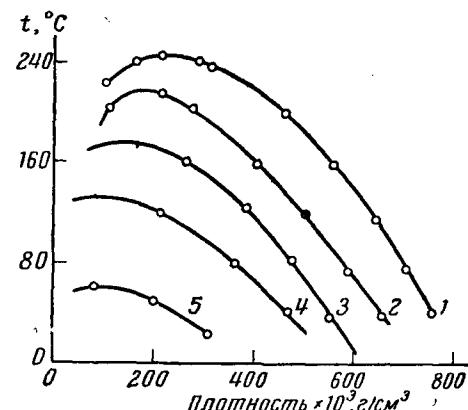


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость плотности от температуры в системе этилен—бензол
Состав смесей в % мол.: 1 — 24,4; 2 — 46,6; 3 — 65,2; 4 — 76,0; 5 — 94,0

Из зависимости степени полимеризации этилена от соотношения этилен : гептан (рис. 8) найдено, что константа переноса цепи через гептан равна $9 \cdot 10^{-3}$.

Расчет состава реакционных смесей проводили на основании полученных нами данных о плотности смесей бензол — этилен (рис. 9) и по данным Кея [9] о плотности смесей гептана — этилен.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации этилена в растворе в бензole и гептане, инициированная динитрилом азоизомасляной кислоты при давлении до 100 atm. На основании экспериментальных данных получено уравнение скорости полимеризации $V_p = K [M]^{1-1,25} \cdot [I]^{0,51}$.

2. Определена общая энергия активации полимеризации этилена и константы переноса цепи мономером, бензолом и гептаном.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
27 VII 1960

Научно-исследовательский институт
полимерационных пластиков

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Stanley, J. Chem. Industr., 49, 349, 1930.
2. E. Steacie, Atomic and free radical reactions, New York, 1954, p. 175.
3. M. Muthana, H. Mark, J. Polymer Sci., 4, 527, 1949.
4. K. Thomasson, Petrol. Refiner, 35, 191, 1950.
5. R. Henes, W. Bryant, A. Larchar, D. Pease, Industr. and Engng. Chem., 49, 1071, 1957.
6. R. Laird, A. Morell, L. Seed, Disc. Faraday Soc., 22, 126, 1956.
7. S. Kodama, Y. Matsushima, A. Uneyoshi, T. Shimidzu, J. Polymer Sci., 41, 89, 1959.
8. Z. Laita, J. Polymer Sci., 38, 247, 459, 1959.
9. W. Kay, Industr. and Engng. Chem., 40, 1459, 1948.
10. A. Überreiter, Makromolek. Chem., 8, 21, 1952.
11. C. Hodgman, Handbook of chemistry and physics, New York, 1955, pp. 760, 956.
12. R. Overberger и др., J. Amer. Chem. Soc., 71, 2661, 1949.

FREE RADICAL POLYMERIZATION OF ETHYLENE.

II. KINETICS OF ETHYLENE POLYMERIZATION IN BENZENE AND HEPTANE

S. G. Lyubetsky, B. A. Dolgoplosk, B. L. Erusalimsky

S u m m a r y

The kinetics of azoisobutyronitrile-induced polymerization of ethylene have been studied. Experiments were carried out at monomer concentrations up to 7.66 mole/l and temperatures 50 to 70°. The reaction order in benzene and heptane with respect of ethylene was found to be 1.25 and 1.0, respectively, and with respect to the initiator 0.51. The following transfer constants have been obtained: for ethylene $5 \cdot 10^{-4}$, for benzene $1.8 \cdot 10^{-3}$ and for heptane $9.0 \cdot 10^{-3}$. The activation energy of ethylene polymerization is 20 kcal/mole.