

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

том III

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1961

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗОЛА
ПРИ СОСТОЯНИИ СИСТЕМЫ РАСТВОРИТЕЛЬ — МОНОМЕР ВЫШЕ
КРИТИЧЕСКОГО

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

Сравнительно небольшое число работ, касающихся полимеризации этилена под влиянием свободных радикалов в растворе, проведено в условиях, когда система растворитель — мономер может рассматриваться как двухфазная. К ним относятся, например, исследования Лайта [1], Паджета и др. [2], а также ранее опубликованная работа авторов настоящей статьи [7]. Переход системы этилен — растворитель в состояние выше критического, как это известно из литературных данных [3, 7], осуществляется при сравнительно невысоком давлении. Так, при содержании этилена в системе бензол — этилен, равном 87 мол. %, при 70° указанный переход наблюдается уже при давлении 86 ат [7]. Имеется ряд исследований по радикальной полимеризации этилена в присутствии третьего компонента (углеводородов или воды), из экспериментальных условий которых вытекает, что эти исследования были выполнены при состоянии мономера или системы мономер — растворитель выше критического [4—6].

Однако в этих работах вопросы фазового состояния не рассматривались. Лерд и др. [4] приводят данные о связи между природой инициатора, давлением этилена (от 400 до 2000 ат) и скоростью полимеризации. Хайнес и др. [5] уделяют основное внимание свойствам полиэтилена, образующегося при полимеризации этилена в бензole при 3500—7000 ат в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. В недавно опубликованной работе Кодама и др. [6] сообщается о влиянии давления (от 100 до 1425 ат) на радикальную полимеризацию этилена в присутствии воды. В указанных работах не рассматривается зависимость параметров процесса полимеризации от концентрации растворителя.

В настоящей работе мы сделали попытку изучить некоторые закономерности процесса полимеризации этилена в присутствии растворителя в условиях, когда система оказывается за пределами критического состояния. В качестве растворителя был выбран бензол, отличающийся относительно малым участием в актах передачи цепи. На примере системы этилен — бензол мы изучили зависимость скорости полимеризации этилена и молекулярного веса полимеров от концентрации растворителя и от давления в интервале 100—500 ат. Все опыты проводили под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты при 70° и при постоянном давлении.

Из данных, полученных при проведении полимеризации этилена при постоянной концентрации растворителя и при изменении давления в указанных пределах, следует, что скорость процесса полимеризации и молекулярный вес полиэтилена растут симбатно с давлением (табл. 1).

Существенный интерес представляют результаты, полученные нами при изучении влияния соотношения растворитель : мономер на полимеризацию этилена при 500 ат. Проводя процесс в указанных условиях, мы установили, что по мере уменьшения молярной доли растворителя проис-

ходит повышение молекулярного веса полимера при одновременном возрастании скорости полимеризации (табл. 2). Наибольшее значение характеристической вязкости полиэтилена и скорости процесса полимеризации установлено для наименьшей из изученных нами концентраций растворителя. Указанное явление, по-видимому, связано с тем, что в описанных условиях система растворитель — мономер находится в состоянии выше критического. Можно полагать, что и вся система мономер — растворитель — инициатор приближается при этом по своему характеру к гомогенной. Благодаря этому уменьшение относительного количества растворителя приводит к увеличению концентрации мономера, что и вызывает отмеченные выше эффекты.

Полиэтилен, образующийся в условиях проведенных нами опытов, характеризуется высокой плотностью и высокой степенью кристалличности (до 92%) и является по этим, а также по некоторых другим показателям, аналогичным полиэтилену низкого давления. Это обусловлено применением небольших количеств растворителя и проведением процесса при невысокой температуре, что приводит к резкому уменьшению роли таких вторичных реакций, как внутримолекулярный перенос цепи, который вызывает появление боковых групп.

В связи с установленной нами зависимостью между концентрацией растворителя и параметрами процесса полимеризации этилена казалось интересным попытаться провести процесс в тех же условиях, но при полном отсутствии бензола. Оказалось, что при этом происходит понижение молекулярного веса полимера и уменьшение скорости полимеризации по-

Таблица 1

Полимеризация этилена под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты при 70° в присутствии бензола
(Концентрация инициатора $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация бензола 2,8 моль/л)

Давление, atm	Скорость полимеризации, г/л·час	Характеристическая вязкость
100	1,0 0,9	0,35 0,37
200	2,1 2,0	0,40 0,43
300	2,3 2,4	0,43 0,43
400	2,6 2,8	0,48 0,52
500	3,2 3,4	0,53 0,60

П р и м е ч а н и е. Данные о концентрации растворителя и инициатора, приведенные в табл. 1 и 2, рассчитаны относительно рабочего объема реактора.

Таблица 2

Полимеризация этилена под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты при 500 atm и 70° в присутствии бензола
(Концентрация инициатора $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Концентрация бензола, моль/л	Скорость полимеризации, г/л·час	Свойства полимера				
		характеристическая вязкость	т. пл., °C	плотность, г/см ³	сопротивление на разрыв, кГ/см ²	относительное удлинение, %
5,6	1,0	0,37	118	0,95	—	—
	1,1	0,35	118	0,95	—	—
2,8	3,3	0,50	117	0,94	—	—
	3,2	0,49	117	0,94	—	—
1,4	5,2	0,63	118	0,94	—	—
	5,0	0,65	117	0,94	—	—
0,56	7,3	1,4	116	0,94	—	—
	7,0	1,5	115	0,94	220	30
0,28	13,0	2,1	126	0,95	—	—
	12,0	2,0	125	0,95	200	80
0,14	16,0	2,6	127	0,95	—	—
	15,0	2,4	127	0,95	220	100

сравнению с данными, полученными для минимальной концентрации бензола.

Сведения, приведенные в настоящем сообщении, не позволяют пока прийти к определенным выводам относительно истинной топографии процесса полимеризации в описанной системе, которую мы условно назвали «гомогенной». Этот вопрос является сложным и требует специального изучения.

Экспериментальная часть

Для работы использовали этилен, содержащий по данным анализа 99,3% этилена, 0,5% этана и не более 0,002% кислорода. Полимеризацию проводили в автоклаве, снабженном перемешивающим устройством и терmostатирующей рубашкой. В предварительно освобожденный от воздуха автоклав загружали раствор инициатора, затем создавали необходимое давление при одновременном термостатировании. Температуру поддерживали с точностью $\pm 2^\circ$ при помощи термометра сопротивления. Все опыты проводили при постоянном давлении этилена $\pm 2-5 \text{ atm}$, что обеспечивалось периодическим подпитыванием. По окончании опыта давление сбрасывали, полимер выгружали и тщательно высушивали. Характеристическую вязкость определяли в декалине при 135° .

Выводы

1. Изучена полимеризация этилена под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты в присутствии бензола в интервале давлений от 100 до 500 atm.

2. Получены данные о зависимости скорости полимеризации и молекулярного веса полимера от соотношения мономер : растворитель и от давления.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластиков

Поступила в редакцию
6 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Laita, J. Polymer Sci., 38, 247, 459, 1959.
2. W. Padgett, E. Perry, J. Polymer Sci., 37, 543, 1959.
3. W. Kay, Industr. and Engng. Chem., 40, 1459, 1948.
4. R. Laird, A. Morell, L. Seed, Disc. Faraday Soc., 22, 126, 1956.
5. R. Heines, W. Bryant, A. Larchar, Industr. and Engng. Chem., 49, 1071, 1957.
6. S. Kodama, V. Matsushima, A. Ueyoshi, T. Shimidzu, J. Polymer Sci., 41, 89, 1959.
7. С. Г. Любецкий, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., 3, 734, 1961.

FREE RADICAL POLYMERIZATION OF ETHYLENE.

II. POLYMERIZATION OF ETHYLENE IN THE PRESENCE OF BENZENE IN THE ABOVE-CRITICAL STATE OF THE SOLVENT-MONOMER SYSTEM

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

Summary

The effect of benzene concentration and of pressure on the radical polymerization of ethylene has been studied. A decrease in the relative amount of benzene causes concurrently an increase in polymerization rate and in the molecular weight of the polymer. In complete absence of solvent these parameters decrease. The density, crystallinity and some other properties of polyethylene formed in the presence of azoisobutyronitrile and of small amounts of benzene at 70° and 500 atm. are similar to those of low-pressure polyethylene.