

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

### III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В УСЛОВИЯХ ГЕТЕРОГЕННОСТИ СИСТЕМЫ МОНОМЕР — ПОЛИМЕР

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

Недавно нами были приведены данные о полимеризации этилена при  $70^\circ$  под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты (диниза) в присутствии бензола в интервале давлений от 100 до 500 atm [1]. Система мономер — растворитель является в этих условиях однофазной. Наиболее существенная особенность этого процесса состоит в увеличении молекулярного веса полимера и скорости полимеризации в присутствии небольшого количества бензола и в образовании полиэтилена, близкого по комплексу основных свойств (плотности, температуре размягчения, содержанию кристаллической фазы и др.) к полиэтилену низкого давления. Дальнейшее исследование, результаты которого приводятся в настоящей работе, позволило сделать заключение о роли «живых» полимерных цепей в этом процессе.

Проведение процесса полимеризации этилена при температуре значительно более низкой, чем температура плавления полиэтилена, создает условия для выделения полимерных радикалов в виде кристаллической твердой фазы уже при сравнительно малой длине цепи. По-видимому, обычные закономерности, характерные для гомогенной радикальной полимеризации, будут наблюдаться только в предшествующей этому стадии, которая не определяет кинетику всего процесса. Отсюда следует, что в подобных условиях рост цепи должен протекать на «живых» макрорадикалах, находящихся в кристаллическом состоянии, вероятность обрыва путем встречи которых крайне мала. Благодаря этому в данном случае, в отличие от радикальной полимеризации в растворе, можно ожидать непрерывного повышения молекулярного веса полимера с увеличением степени конверсии.

На возможность развития процесса на «живых» цепях указывает Бухдалль [2], изучавший кинетику нестационарного периода полимеризации этилена при  $100^\circ$  и 800—1400 atm в присутствии ди-трет.бутилперекиси. Сведений о молекулярных весах образующихся в этих условиях полимеров автор не приводит.

Прежде всего мы остановимся на результатах, полученных нами при изучении начальной стадии полимеризации этилена при 100—600 atm и  $70^\circ$  в присутствии диниза. Необходимо отметить, что период полураспада диниза при указанной температуре составляет  $\sim 3,5$  часа [3] и что, следовательно, в течение начального периода идет непрерывное пополнение системы активными центрами. Поэтому средний молекулярный вес полимеров, образующихся на ранней стадии процесса, не может быть высоким.

В табл. 1 и на рис. 1 и 2 приведены данные, характеризующие зависимость скорости полимеризации этилена и молекулярного веса полимера

от концентрации инициатора и бензола в пределах соответственно 0,001—0,01 и 0—0,28 моль/л.

Как следует из полученных данных, в указанном концентрационном интервале в присутствии бензола логарифмическая зависимость между

Таблица 1

Зависимость начальной скорости полимеризации этилена от концентрации диниза и бензола при 70° и 500 ат  
(Продолжительность опытов 1 час)

Концентрация диниза · 10 <sup>3</sup> , моль/л	Концентрация бензола, моль/л			
	0	0,07	0,14	0,28
1,35	0,94 0,92	1,25 1,24	1,40 1,45	1,00 1,03
2,75	1,50 1,48	2,06 2,08	2,20 2,25	1,50 1,55
5,50	2,48 2,50	2,73 2,78	3,15 3,16	2,24 2,32
9,65	— —	3,60 3,70	4,10 4,22	3,20 3,00

скоростью полимеризации и концентрацией инициатора является прямолинейной. Это подтверждает высказанное нами ранее предположение [1] о гомогенном распределении инициатора в однофазной системе растворитель — мономер. Аналогичный характер имеет зависимость между скоростью полимеризации и концентрацией инициатора и в отсутствие растворителя.

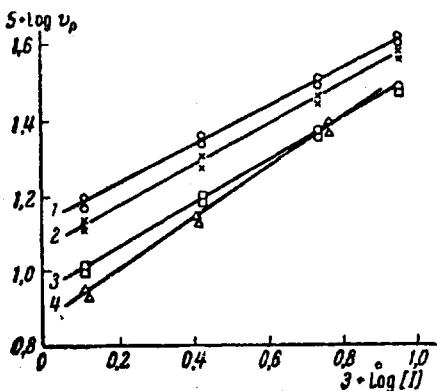


Рис. 1

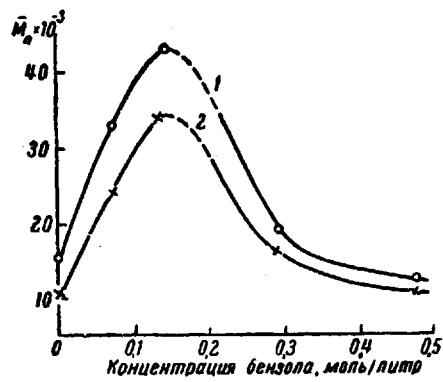


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации этилена при 70° и 500 ат от концентрации инициатора  $[I]$  и бензола  $[S]$

Продолжительность опытов 1 час. Концентрация  $[S]$  (моль/л): 1 — 0,14; 2 — 0,07; 3 — 0,28;  
— в отсутствие бензола

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса полимера от концентрации бензола и инициатора при полимеризации этилена при 70° и 500 ат

Продолжительность опытов 1 час. Концентрация  $[I]$  (моль/л): 1 —  $1,3 \cdot 10^{-3}$ ; 2 —  $2,7 \cdot 10^{-3}$

Из данных табл. 1 и рис. 1 и 2 вытекает наличие определенного оптимума концентрации растворителя в отношении скорости полимеризации и молекулярного веса полимера. На возможных причинах этого явления, связанного, как мы полагаем, с гетерогенностью системы мономер — полимер, мы остановимся ниже.

Для оценки общей энергии активации процесса полимеризации были дополнительно проведены опыты при 60 и 80° (табл. 2 и рис. 3).

Найдено, что эта величина составляет  $17 \pm 2$  ккал/моль. Как мы отмечали ранее [4], значение энергии активации, установленное при полимеризации этилена в растворе в бензоле при давлении 50–100 ат, равно  $20 \pm 1$  ккал/моль. Зависимость начальной скорости полимеризации и молекулярного веса полимера от концентрации мономера, которая была нами изучена в интервале 100–600 ат, резко меняет свой характер при переходе за пределы, отвечающие давлению 300–400 ат (табл. 3, рис. 4, а и 5, а).

При давлении от 100 до 300 ат скорость полимеризации имеет первый порядок зависимости относительно концентрации мономера; степень полимеризации при этом изменяется линейно с концентрацией мономера. При давлении выше 300 ат зависимость скорости полимеризации и молекулярного веса полимера от концентрации мономера приобретает степенной характер. Зависимость степени полимеризации от концентрации мономера отклоняется при этом от нормального хода. Тот же характер имеет

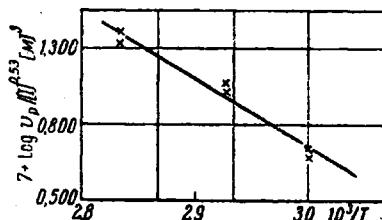


Рис. 3. Зависимость константы скорости полимеризации этилена при 500 ат от температуры

Продолжительность опытов 1 час. Концентрация (моль/л):  $[I] = 2,7 \cdot 10^{-3}$ ;  $[S] = 0,14$

зависимость скорости и степени полимеризации от летучести этилена (рис. 4, б и 5, б). Рассчитанный на основании экспериментальных данных порядок реакции относительно летучести мономера в интервале давлений 400–600 ат приближается к 1,9.

Таблица 3

#### Зависимость начальной скорости полимеризации этилена и молекулярного веса полимера от давления

(70°,  $[I] = 2,75 \cdot 10^{-3}$  моль/л, концентрация бензола 0,14 моль/л. Продолжительность опытов 1 час)

Давление этилена, ат	Концентрация этилена <sup>1</sup> , моль/л	$v_p \cdot 10^4, \text{моль/л}\cdot\text{сек}$	Молекулярный вес полимера, $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
100	5,70	0,30	8,5
		0,25	8,0
200	10,50	0,53	11,0
		0,55	10,0
300	13,25	0,77	11,5
		0,80	12,0
400	14,60	1,13	16,0
		1,10	16,5
500	15,20	2,18	41,0
		2,20	42,0
600	15,90	2,96	56,0
		2,75	55,0

<sup>1</sup> Данные для концентрации этилена рассчитаны по зависимости  $P - V - T$  [5]

Указанная кинетическая особенность процесса — степенная зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера — наблюдалась также Лердом [6], изучавшим радикальную полимеризацию этилена при 400—2000 ат. Разъяснение описанного явления требует рассмотрения экспериментальных фактов, полученных в ходе дальнейшего изучения процесса.

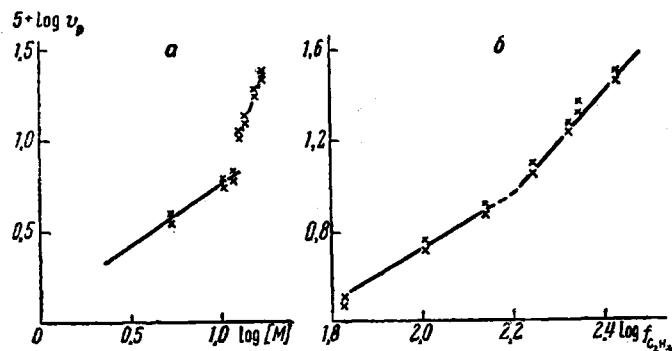


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации этилена при 70° при продолжительности реакции 1 час. *a* — от концентрации мономера, *b* — от летучести мономера  
*a*:  $[I] = 2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л; *b*:  $[I] = 2,75 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[S] = 0,14$  моль/л

Все изложенные выше данные получены при относительно низкой степени конверсии мономера. Изучение зависимости скорости полимеризации и молекулярного веса полимера от глубины процесса позволило установить следующую закономерность, связанную с топохимическими особенностями реакции полимеризации этилена в описанных экспериментальных условиях. При проведении полимеризации в течение длительного времени (до 20 час.) молекулярный вес полимера постепенно возрастает, а скорость остается при этом практически постоянной (рис. 6).

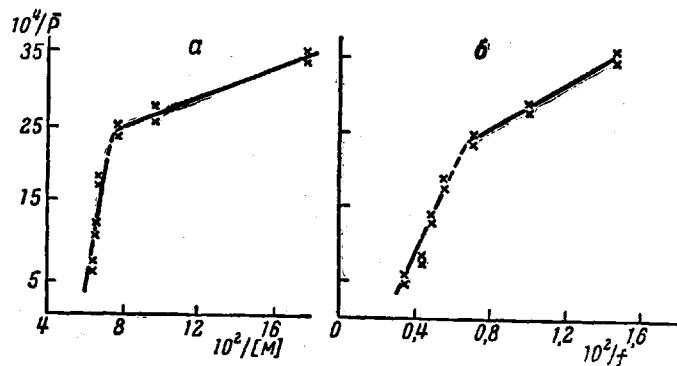


Рис. 5. Зависимость степени полимеризации полиэтилена при 70° и продолжительности реакции 1 час. *a* — от концентрации мономера, *b* — от летучести мономера  
 $[I] = 2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[S] = 0,14$  моль/л

Указанное явление находится в согласии с высказанными выше представлениями о развитии процесса на «живом» кристаллическом полиэтилене, что становится возможным благодаря проведению полимеризации при температуре значительно более низкой, чем температура плавления полимера. Увеличение молекулярного веса полимера и сохранение скорости процесса в течение длительного времени на одном уровне связано с уменьшением скорости реакции обрыва, поскольку рост цепи фактически

протекает в твердой фазе. Постоянство скорости полимеризации на протяжении всего изученного периода приводит к заключению, что обрыв «живых» полимерных цепей в кристаллическом состоянии происходит за счет свободных радикалов из гомогенной парогазовой смеси (начальных активных центров и коротких растущих цепей). В этом случае концентрация свободных радикалов окажется неизменной и после полного израсходования инициатора. Медленное нарастание среднего молекулярного веса

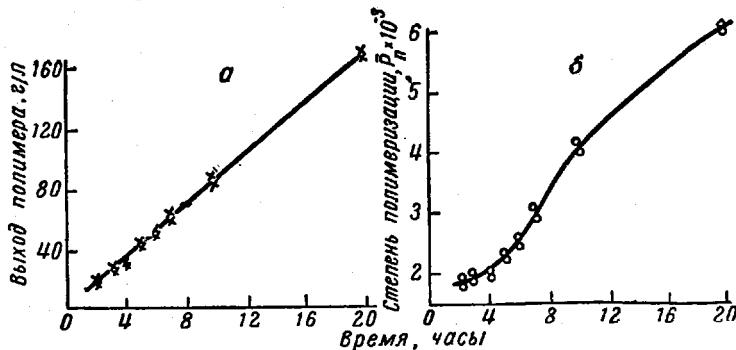


Рис. 6. Зависимость выхода полимера (a) и степени полимеризации (б) от продолжительности опытов при 70° и 500 атм

Концентрация (моль/л):  $[I] = 1,3 \cdot 10^{-3}$ ;  $[S] = 0,14$

в течение начального периода (до 4 час.) связано с тем, что развитию реакции полимеризации на «живых» цепях сопутствует постоянное пополнение полимера низкомолекулярной фракцией за счет распада инициатора.

Наличие «живых» полимерных цепей было подтверждено следующими прямыми опытами. Процесс полимеризации проводили в течение 4—10 час., затем температуру быстро доводили до 20°; падение давления компенсировали подачей свежего этилена до 500 атм и реакционную смесь выдерживали в указанных условиях еще несколько часов. Результаты проведенных таким образом опытов показывают, что в течение этого дополнительного времени выход и молекулярный вес полимера заметно увеличиваются (табл. 4).

Это явление не может быть приписано присутствию неразложившегося инициатора, так как диниз при 20° термически вполне устойчив. Из указанного обстоятельства и из увеличения молекулярного веса полимера следует однозначный вывод о том, что полимеризация этилена продолжает развиваться при комнатной температуре на «живых» полимерных цепях. Можно полагать, что изменение характера зависимости степени полимеризации и скорости процесса от концентрации мономера в интервале давлений 300—400 атм (рис. 3 и 5, a) в начальной стадии полимеризации находится в прямой связи с возникновением активной твердой фазы. Область излома на соответствующих кривых может быть интерпретирована как интервал концентрации мономера, которому отвечает образование макрорадикалов с относительно большой степенью полимеризации уже на ранней стадии процесса. Благодаря этому агрегация растущих цепей, приводящая к

Таблица 4

Выход и молекулярный вес полимера при полимеризации этилена в обычных условиях и при проведении процесса с дополнительной выдержкой при комнатной температуре  
(Концентрация бензола 0,14, диниз  $1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

Продолжительность полимеризации (часы) при:	Выход по-лимера, г		[η]
	70° и 500 атм	20° и 500 атм	
4	0	125	1,10
4	4	145	1,45
4	7	156	1,70
7	0	246	1,60
7	7	280	2,00
10	0	335	2,05
10	7	381	2,40

накоплению «живого» полимера, приобретает решающее значение в самом начале реакции полимеризации. Таким образом, можно говорить о существовании функциональной зависимости общего вида:

$$k_a = f(\bar{P}_n) = f[\psi([M])],$$

где  $k_a$  — константа скорости агрегации живых полимерных радикалов,  $\bar{P}_n$  — средняя степень полимеризации,  $[M]$  — концентрация мономера. Отсюда следует, что зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера (или летучести) может превышать первый порядок. В этом случае и зависимость степени полимеризации от концентрации мономера будет отклоняться от первого порядка. На изменение механизма процесса указывает также отклонение порядка реакции относительно концентрации инициатора, которое становится особенно заметным при полном отсутствии растворителя. В этом случае порядок реакции равен 0,69. В присутствии бензола порядок реакции при концентрации растворителя 0,14—0,28 моль/л составляет соответственно 0,53—0,58.

В заключение отметим, что установленное нами увеличение скорости полимеризации и молекулярного веса полимера в присутствии небольшого количества бензола может быть тоже объяснено указанной топохимической особенностью процесса — ростом «живых» полимерных цепей в твердой фазе. Можно полагать, что малое количество растворителя влияет в данном случае только на скорость диффузии этилена в твердую фазу, не вызывая существенного увеличения подвижности растущих макрорадикалов. Это явление и вызывает описанный выше суммарный эффект, проявляющийся в наличии оптимума концентрации растворителя (см. рис. 1 и 2). Аналогичное явление наблюдал Бемфорд и сотр. [7] при полимеризации акрилонитрила в присутствии небольшого количества диметилформамида. Авторы цитированной работы установили наличие максимума на кривой зависимости концентрации свободных растущих радикалов от концентрации диметилформамида. Этот факт, как и в нашем случае, находит свое объяснение в гетерогенности системы мономер—полимер.

### Экспериментальная часть

Методика проведения полимеризации этилена описана в предыдущем сообщении [1]. Кинетические опыты проводили при термостатировании с помощью помещенного внутрь автоклава змеевика, соединенного с ультратермостатом. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 0,2^\circ$ . Наблюдение за ходом процесса осуществляли по падению давления и по выходу полимера. Опыты, приведенные в табл. 4, вели следующим образом: после проведения полимеризации при  $70^\circ$  в течение определенного времени термостатирующую систему переключали на цикл охлаждения. Температуру, равную  $20^\circ$ , достигали в течение 15 мин. Одновременно с термостатированием осуществляли установку заданного давления путем подпитывания автоклава этиленом. В течение всего периода выдержки температуру в реакторе поддерживали при помощи ультратермостата. Для получения сопоставимых данных все опыты, которые велись без дополнительной выдержки, проводили аналогичным образом. Давление этилена в этих случаях сбрасывали после охлаждения автоклава до  $20^\circ$ ; период охлаждения составлял при этом  $15 \pm 5$  мин. Молекулярный вес полимера определяли вискозиметрическим методом в растворе в декалине при  $135^\circ$  и рассчитывали по уравнению [8]:

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

### Выходы

1. Изучена кинетика полимеризации этилена под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты в присутствии бензола в интервале давлений от 100 до 600 ат.

2. Установлено, что в использованных экспериментальных условиях процесс полимеризации протекает в основном на кристаллических «живых» полимерных радикалах.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Научно-исследовательский институт  
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию  
10 III 1961

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Любецкий, Б. А. Долгоплоск, В. Л. Ерусалимский  
Высокомолек. соед., 3, 734, 1961.
2. R. Buschdahl, Disc. Faraday Soc., 22, 150, 1956.
3. G. Overberger, M. O'Shaughnessy, H. Shalit, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2661, 1949.
4. С. Г. Любецкий, Б. А. Долгоплоск, В. Л. Ерусалимский  
Высокомолек. соед., 3, 1000, 1961.
5. H. Benziger, A. Koch, Chem. Ing. Techn., 27, 71, 1955.
6. R. Laird, A. Morell, L. Seed, Disc. Faraday Soc., 22, 126, 1956.
7. C. Bamford, A. Jenkins, M. Symons, M. Townsend, J. Polymer Sci., 34, 181, 1959.
8. A. Ueberreiter, Makromolek. Chem., 8, 24, 1952.

## FREE RADICAL POLYMERIZATION OF ETHYLENE.

III. POLYMERIZATION OF ETHYLENE UNDER CONDITIONS  
OF HETEROGENEITY OF THE MONOMER — POLYMER SYSTEM

*S. G. Lyubetskii, B. A. Dolgoplosk, B. L. Erusalimskii*

## S u m m a r y

The polymerization of ethylene in the presence of azoisobutyronitrile and benzene has been investigated at 70° and 100—600 atm. Data have been presented on the dependence of the initial rate of reaction upon the initiator and solvent concentrations as well as upon the temperature and pressure. The reaction order with respect to initiator was found to be 0.53—0.58 in the presence and 0.69 in the absence of solvent. A change occurs in the ethylene pressure — degree of polymerization relation at pressures above 300—400 atm. The polymerization under the given conditions is characterized by participation of «living» polymeric chains; a concept which has been used to explain the relation between the experimental ( $V_p$ ,  $M_n$ ) data and the conversion of the monomer and concentration of the solvent. The presence of «living» polymers has been demonstrated experimentally.