

541.64 + 678.742

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ*Г. Н. Герасимов, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский*

Целью данной работы является изучение радиационной полимеризации этилена при температурах ниже точки плавления полиэтилена, когда полимер образует новую фазу. Полимеризация в этих условиях отличается рядом особенностей [1]: увеличение скорости реакции и молекулярного веса во времени, отклонение от обычной для радикальной полимеризации линейной зависимости между скоростью реакции и квадратным корнем из скорости иницирования и др. Полимеризация этилена, кроме того, отличается необычайно сильной зависимостью скорости реакции и молекулярного веса полимера от концентрации этилена [2]. Теоретические соображения и опытные данные указывают на то, что реакция протекает в значительной степени внутри или на поверхности полимерных частиц. Поэтому необходимо было определить коэффициент диффузии этилена в полимер, свойства образующихся растворов, а также удельную поверхность радиационного полиэтилена. Такие исследования позволили определить соотношение между скоростью реакции в объеме полимера и скоростью диффузии этилена в полимер, что очень важно для построения общей картины процесса.

Экспериментальная часть

Растворимость этилена в полимере и диффузия. Измерения проводили на пружинных весах в специальном сосуде из нержавеющей antimagnитной стали, рассчитанном на давление 300 ат. Пружина была изготовлена из вольфрамовой проволоки толщиной 0,2 мм по описанной методике [3]. Вместе с пружиной двигался специальный датчик из магнитной стали, который находился в поле двух катушек с одинаковым сопротивлением, включенных навстречу друг другу. Если индуктивности двух катушек равны (датчик посередине между двумя катушками), то результатирующий ток в цепи равен нулю. При смещении датчика вверх или вниз равновесие нарушилось и в цепи появлялся ток, который измеряли с помощью микроамперметра. Линейная зависимость между током и смещением сохраняется при уменьшении тока вплоть до некоторого критического его значения, зависящего от поля катушек и формы датчика. При токе меньше критического, линейная зависимость нарушается, поэтому все измерения проведены от некоторого произвольного значения тока в области линейной связи между током и смещением*.

Абсолютная погрешность при измерении смещения пружины составляла 0,01 мм, что для пружины длиной 6 см (в нерастянутом состоянии) и диаметром 20 мм соответствует изменению нагрузки 10^{-3} г.

* Конструкция измерительной системы разработана И. Р. Карповичем в экспериментально-конструкторском бюро электронных приборов Физико-химического института им. Л. Я. Карпова.

Для удаления летучих соединений полимер откачивали до постоянного веса при 60° и остаточном давлении 0,1 мм. После откачки полимер в мешочек из кальки, подвешенном к пружине, помещали в измерительный сосуд. Специальными опытами было показано, что поглощением этилена калькой можно пренебречь. Термостатирование осуществляли с помощью воздушного термостата с точностью $\pm 0,5^\circ$. В предварительно эвакуированный сосуд (до ~ 1 мм) впускали этилен при заданном давлении. Так как время, в течение которого устанавливается температурное равновесие между газом, стенками и полимером, сравнимо со временем

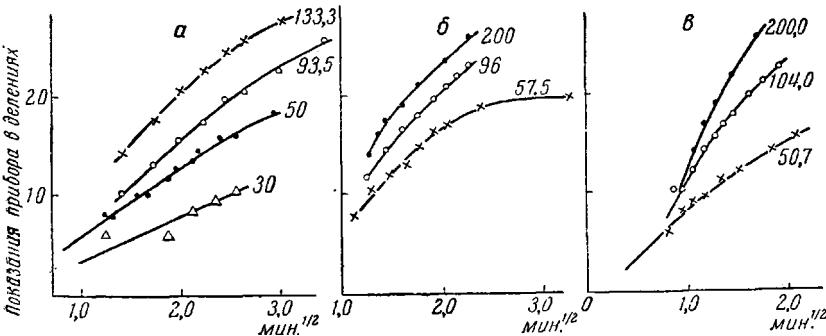


Рис. 1. Кривые десорбции этилена из полизиэтилена.

Цифры на кривых — давление этилена, при котором насыщали полимер. Температура: а — 25° , б — 38° , в — 50° .

сорбции, трудно в данном методе получить точные и воспроизводимые данные о поглощении этилена полимером. Кроме того, точность и стабильность результатов при измерении сорбции сильно снижается вследствие конвекционных токов в системе. С другой стороны, десорбцию газа можно измерить с достаточной точностью, так как температурное равновесие при «стравливании» газа из сосуда не нарушается, и время «стравливания» газа значительно меньше времени десорбции. Поэтому была измерена только десорбция газа.

Полимер выдерживали под давлением в течение 2—3 час., затем этилен «стравливали» из сосуда и измеряли десорбцию. Количество этилена, выделившееся за время от начала «стравливания» до начала измерения*, определяли экстраполяцией по закону $C = \text{const} \cdot \sqrt{t}$ (C — количество поглощенного газа; t — время), справедливому на начальных стадиях процесса [4].

Все измерения десорбции проведены при давлении этилена 1 атм. Предварительные опыты показали, что время полной десорбции из радиационного полизиэтилена с удельной поверхностью 15—30 $\text{м}^2/\text{г}$ менее 30 сек., поэтому опыты проводили с пленками полизиэтилена, полученными прессованием при 140° . Средняя толщина пленок $l = 0,022 \text{ см}$. Все пленки растворимы в ксилоле при 105° . Плотность полимера в пленках равна $0,95 \text{ г}/\text{см}^3$. Условия, в которых были получены полимеры для пленок, приведены в табл. 1. Кривые десорбции на начальных стадиях приведены на рис. 1. Уравнение десорбции из пленки на начальной стадии имеет вид:

$$C = C_0 \frac{4}{\pi} \sqrt{Dt/l^2},$$

где C_0 — количество газа в полимере при условии равновесия между газовой фазой и полимером; D — коэффициент диффузии. Зная C_0 по

* Считая, что «стравливание» происходит равномерно, можно в первом приближении принять, что $1/2$ времени «стравливания» равна времени десорбции.

этому уравнению можно определить D . Полученные результаты для температур 25°, 38° и 50° приведено в табл. 2 и на рис. 2. Согласно

Таблица 1

Условия получения пленок и их свойства

Давление этилена, атм	Содержание Н ₂ , вес. %	Мощность дозы, р/сек	Время облучения при 25°, час.	Выход г/л	Вязкость раствора в ксиоле при 105°	Мол. вес. (по светорассеянию)
400	—	21,5	2	15,5	2,3	—
300	0,1	153	12	192	1,5	260000
300	0,1	75	24	293	2,5	475000
300	0,2	153	24	346	1,6	285000
300	0,2	153	6	59,5	0,75	120000

этим результатам, в интервале давлений 30—200 ат равновесная растворимость этилена в полимере C_0 пропорциональна летучести этилена* и при постоянной летучести не зависит от температуры. Последнее обстоятельство указывает, что теплота растворения равна нулю. Таким образом, в изученных условиях растворы этилена в полиэтилене подчиняются законам бесконечно разбавленных растворов [5]. Этот вывод подтверждается также тем, что коэффициент диффузии этилена не зависит от C_0 (табл. 2). Энергия активации диффузии, согласно полученным данным, равна 7,6 ккал/моль.

Удельная поверхность радиационного полиэтилена. Удельную поверхность $S_{уд}$ радиационного полиэтилена измеряли методом физической адсорбции криптона на специальной установке, описанной в литературе [6]. Для большей стабильности результатов установка была помещена в воздушный термостат, в котором температура поддерживалась равной $30 \pm 1^\circ$.

Перед опытом полимер откачивали при 60° и 0,1 мм до постоянного веса, а затем при комнатной температуре и $\sim 10^{-6}$ мм для окончательного удаления всех летучих веществ. Из полученных данных $S_{уд}$ рассчитывали по уравнению Брунауэра, Эммета и Теллера [7]:

$$P/(v(P_0 - P)) = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad (1)$$

где P — давление криптона над адсорбентом; P_0 — давление насыщенных паров криптона при температуре адсорбции (77° К); v — количество поглощенного газа при давлении P .

По этому уравнению можно определить константу c , связанную с теплотой адсорбции различных адсорбционных слоев, и v_m — число молекул газа, покрывающих полностью мономолекулярным слоем поверхность полимера. Зная v_m и площадь молекулы криптона [6] при $T = 77^\circ$ К, равную 19,5 Å², можно определить поверхность полимера. Все измерения были проведены при относительных давлениях $P/P_0 = 0,03$ —

* Летучесть этилена рассчитана по методу соответственных состояний [5].

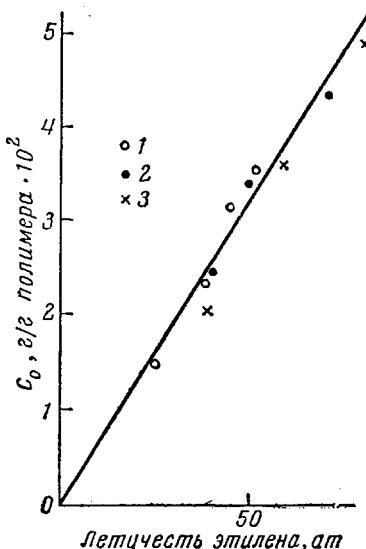


Рис. 2. Зависимость растворимости этилена в полиэтилене от летучести этилена.

Температура: 1 — 25°, 2 — 38°, 3 — 50°

—0,3 (рис. 3), так как зависимость (1) хорошо выполняется только в этом интервале [7]. Полученные результаты для поверхности полимера приведены ниже, а также на рис. 4. Следует прежде всего отметить, что при одинаковых условиях проведения реакции $S_{уд}$ уменьшается с увеличением глубины полимеризации (рис. 4), но поверхность полимера в единице объема реакционного сосуда S_v увеличивается, достигая на некоторой глубине постоянной величины. Характерно, что средняя скорость реакции меняется симбатно с изменением S_v , что указывает на связь между этими величинами.

Таблица 2

Равновесная растворимость и коэффициент диффузии этилена в полиэтилене при различных температурах

Температура, °C	Давление этилена, atm	Потечесть этилена	Равновесная растворимость, г этилена/г полимера·10 ³	Коэффициент диффузии, см ² /сек·10 ⁴
25	28	24,4	1,51	3,60
	49,3	35,0	2,34	3,34
	93,4	43,8	3,15	3,35
	133,3	51,0	3,54	3,45
38	57,3	39,5	2,46	6,70
	96,0	49,0	3,40	5,60
	200	70,0	4,35	6,00
50	50,7	38,0	2,06	9,00
	104,0	58,0	3,58	8,50
	200,0	80,0	4,90	10,00

Удельная поверхность сильно меняется в зависимости от условий полимеризации. Так, при выходе 85 г/л (давление 300 atm; температура 75°, мощность дозы 62 p/сек, средняя скорость 8,5 г/л·сек) $S_{уд} = 20,2 \text{ м}^2/\text{г}$, а при выходе 176 г/л (давление 400 atm, температура 25°, мощность дозы 141 p/сек, средняя скорость = 29,3 г/л·час) $S_{уд} = 33,2 \text{ м}^2/\text{г}$.

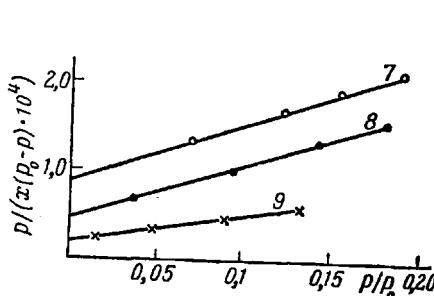


Рис. 3

Рис. 3. Адсорбция криптона на радиационном полиэтилене; $T = 77^\circ\text{K}$.

(Цифры на прямых соответствуют номерам опытов)

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации (1), поверхности полиэтилена в реакционном объеме (2) и удельной поверхности полиэтилена (3) от выхода полимера

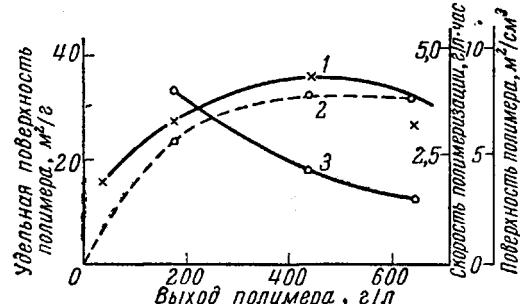


Рис. 4

Для дальнейших расчетов очень важно определить из полученных данных внешнюю структуру полимера. Все изученные полимеры представляют собой пористые блоки, заполняющие все пространство реакционного сосуда. Исходя из этого, легко определить объем пор по формуле:

$$V_{\text{пор}} = \frac{1000}{\text{выход полимера}} - \frac{1000}{\rho_{\text{пп}}} (\text{см}^3/\text{г полимера}),$$

где выход полимера и плотность полимера $\rho_{\text{пп}}$ измерены в г/л. Если считать, как это принято обычно, поры цилиндрическими, то в качестве удов-

левторительной модели полимера можно рассмотреть систему цилиндрических колец с внутренним радиусом r_0 и толщиной стенки d . В таком случае объем полимера

$$= \pi (2r_0 + d) \cdot n l d \quad (2)$$

и поверхность полимера $S_{уд} = 2\pi (2r_0 + d) n l$, где n — число цилиндров и l — их длина.

Тогда $d = 2V/S_{уд}$. Объем пор состоит из внутреннего объема колец и пространства между кольцами. Считая эти величины равными друг другу *, получим

$$r_0 = \frac{V_{пор}}{S_{уд}} + \sqrt{\left(\frac{V_{пор}}{S_{уд}}\right)^2 + \frac{V_{пор}}{S_{уд}} d}.$$

Результаты расчета для различных полимеров приведены ниже:

Опыт, №	6	7	8	9
Мощность дозы, р/сек	62	141	141	141
Давление этилена*, ат	300	400	400	400
Температура, °С	75	25	25	25
Время облучения, час	10	6	12	18
Выход, г/л	85	176	446	645
Удельная поверхность м ² /г	20,2	33,2	18,0	12,45
Средняя скорость, г/л·час**	8,5	34,3	45,0	33,5
$r_0, см$	—	—	$1,66 \cdot 10^{-5}$	—
$d, см$	—	$6,32 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-5}$

* Давление этилена в ходе опытов поддерживали постоянным
** Из опытных данных

Очевидно, что $l \gg r_0$ и d , и для диффузионных расчетов полимер можно представить в виде системы бесконечно длинных цилиндрических колец.

Модельный расчет реакции полимеризации внутри твердого полимера с учетом диффузии этилена в полимер

Дифференциальное уравнение диффузии газа в полимер с одновременным присоединением к полимерным радикалам, равномерно распределенным внутри полимера**, имеет вид:

$$\frac{dp}{dt} = D \nabla^2 p - k_p [R]_v p, \quad (3)$$

где p — плотность газа внутри полимера, k_p — константа присоединения и $[R]_v$ — концентрация радикалов в единице объема полимера; $\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2)$ — оператор Лапласа. Решение этого уравнения зависит от внешней структуры полимера, которая определяет граничные условия уравнения. Как уже было указано, можно полимер представить в виде системы бесконечно длинных цилиндрических колец. В таких кольцах следует учитывать только радиальную диффузию. Переходя к цилиндрическим координатам, получим уравнение (3) в виде:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{D}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dp}{dr} \right) - k_p [k]_v p.$$

* Вообще соотношение между этими объемами выбрано произвольно, но оно мало влияет на конечные результаты.

** Равномерное распределение радикалов возникает при чисто гомогенном образовании кристаллических зародышей полимера.

В стационарном состоянии $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$, и

$$\frac{D}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dp}{dr} \right) = k_p [R]_v p. \quad (4)$$

В ходе опытов по десорбции этилена из радиационного полиэтилена с удельной поверхностью $15-30 \text{ м}^2/\text{г}$ было установлено, что время достижения равновесия между газовой фазой и полимером $t_{\text{равн}}$ менее 30 сек. Расчеты для различных простых систем [4] показывают, что время достижения стационарного состояния при химической реакции между диффундирующими газом и твердым полимером меньше $t_{\text{равн}}$. Таким образом, полимеризация этилена на радикалах, распределенных в радиационном полиэтилене, протекает в стационарных условиях ($\partial p / \partial t = 0$).

Решение уравнения (4) имеет вид [8]

$$p = C_1 I_0(i\beta r) + iC_2 H_0(i\beta r),$$

где $I_0(i\beta r)$ и $H_0(i\beta r)$ — функции Бесселя и Ганкеля нулевого порядка, C_1 и C_2 — произвольные постоянные, определяющиеся из граничных условий, и

$$\beta = \sqrt{k_p [R]_v D}.$$

Для двусторонней диффузии в кольцо $\rho_0 = (p)_{r=r_0}$ и $\rho_a = (p)_{r=r_0+a}$, где ρ_0 — плотность газа внутри полимера в условиях равновесия между фазами. Таким образом

$$\begin{aligned} \rho_0 &= C_1 I_0(i\beta r_0) + iC_2 H_0(i\beta r_0) \\ \rho_a &= C_1 I_0[i\beta(r_0 + d)] + iC_2 H_0[i\beta(r_0 + d)]. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{\rho_0 \{iH_0[i\beta(r_0 + d)] - iH_0(i\beta r_0)\}}{I_0(i\beta r_0) iH_0[i\beta(r_0 + d)] - iI_0[i\beta(r_0 + d)] H_0(i\beta r_0)}, \\ C_2 &= \frac{\rho_0 \{I_0[i\beta(r_0 + d)] - I_0(i\beta r_0)\}}{iH_0(i\beta r_0) I_0[i\beta(r_0 + d)] - iH_0[i\beta(r_0 + d)] I_0(i\beta r_0)}. \end{aligned}$$

Скорость реакции в одном цилиндре

$$W = k_p [R]_v l \int_{r_0}^{r_0+d} 2\pi \rho r dr.$$

Учитывая [8], что

$$\int r I_0(i\beta r) dr = \frac{r}{i\beta} I_1(i\beta r) \text{ и } \int r H_0(i\beta r) = \frac{r}{i\beta} H_1^{(1)}(i\beta r),$$

получим *

$$W = 2\pi l \sqrt{k_p [R]_v D} \{-C_1(r_0 + d) iI_1[i\beta(r_0 + d)] + C_1 i r_0 I_1(i\beta r_0) + C_2(r_0 + d) H_1^{(1)}[i\beta(r_0 + d)] - C_2 r_0 H_1^{(1)}(i\beta r_0)\} = 2\pi l \sqrt{k_p [R]_v D} f(r_0, d, \beta).$$

Так как для рассматриваемой модели объем полимера определяется формулой (2), то

$$W_{\text{об}} = nW \frac{2V\rho_0}{(2r_0 + d)d} \sqrt{k_p [R]_v D} f(r_0, d, \beta).$$

Для выхода полимера 440 г/л ($V = 470 \text{ см}^3/\text{л}$) $r_0 = 1,68 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ и $d = 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ см}$.

Принимая $\rho_0 = 0,05 \text{ г/см}^3$ и $D = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ (табл. 2),

* $I_1(i\beta r)$ и $H_1^{(1)}(i\beta r)$ — функции Бесселя и Ганкеля первого порядка.

$k_p = 10^3$ л/моль·сек и $[R]_v = 10^{-3}$ моль/л *, получим $W_{об} = 23,2$ г/л·сек. Скорость полимеризации при условиях равновесия между газовой фазой и полимером $W_{равн} = 23,5$ г/л·сек (скорость всюду рассчитывается на общий объем реакционного сосуда; все расчеты проведены для температуры 25°). Таким образом, можно считать, что в ходе полимеризации полимер находится в равновесии с газовой фазой. Реакция может протекать в диффузионной области в тех зонах полимера, где концентрация радикалов $\gg 10^{-3}$ моль/л, но такая концентрация радикалов в полимере маловероятна. Резкая разница между рассчитанным выше значением скорости и экспериментальным (рис. 4) объясняется, по-видимому, тем, что концентрация реакционноспособных радикалов, ведущих полимеризацию, значительно меньше 10^{-3} моль/л. Возможно, что реакционноспособные радикалы расположены в основном на поверхности полимера, что согласуется с отмеченной выше симбатностью между скоростью полимеризации и общей поверхностью полимера.

Авторы приносят благодарность А. Л. Ауэру и В. К. Фролову за помощь в конструировании и монтаже аппаратуры высокого давления.

Выводы

1. Разработана методика определения растворимости газа в полимере и коэффициентов диффузии при высоких давлениях.
2. Измерены коэффициент диффузии и растворимость этилена в полистилене при 25—50° и давлениях 30—200 atm. Показано, что растворимость пропорциональна летучести этилена и при постоянной летучести не зависит от температуры, а коэффициент диффузии при постоянной температуре не зависит от растворимости.
3. Измерена удельная поверхность радиационного полистилена. Определен средний радиус пор в полимере.
4. Из полученных данных рассчитана скорость реакции присоединения этилена к радикалам внутри полимера с учетом диффузии газа. Показано, что гетерогенная радиационная полимеризация этилена проходит в кинетической области.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5 IX 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Bamford et al., *The kinetics of vinyl polymerisation*. London, 1958.
2. С. С. Медведев, А. Д. Абкин и др., Высокомолек. соед., 2, 904, 1960.
3. К. В. Чмутов, Техника физико-химического эксперимента, Госхимиздат, 1954.
4. J. Craggs, *Mathematics of Diffusion*, Oxford Univ. Press, London, 1957.
5. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953.
6. A. Zettlemoyer, A. Chanda, E. Gamble. J. Amer. Chem. Soc., 72, 2752, 1950.
7. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
8. Е. Янке, Ф. Эмде. Таблицы функций, Физматгиз, 1959.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации. Изд-во АН СССР, 1959.
10. S. Ohnischia, J. Nitta, J. Polymer Sci., 38, 451, 1959.
11. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Самиинский, Высокомолек. соед. 1, 132, 1959.

* Значение k_p принято на основанных о константах броста радикальной полимеризации [9], $[R]_v$ — на основе данных об облучении полимеров [10] и полимеризации на глубоких стадиях [11]. При расчете принята максимальная концентрация радикалов. Чем выше концентрация радикалов, тем больше вероятность протекания реакции в диффузионной области.

MECHANISM OF THE HETEROGENEOUS POLYMERIZATION OF ETHYLENE
UNDER THE ACTION OF IONIZING RADIATION

G. N. Gerasimov, A. D. Abkin, P. M. Khomikovskii

S u m m a r y

The diffusion coefficients D of ethylene at 25, 38 and 50° and 1 atm. pressure have been calculated from curves for desorption from radiation polyethylene films. The D values change with temperature from 3.5×10^{-8} to 9.0×10^{-8} cm/sec, which corresponds to an activation energy of diffusion equal to 7.6 Kcal/mole. The equilibrium solubility c_0 of ethylene in the polymer has been determined for the above temperatures and for pressures from 28 to 200 atm. Under the experimental conditions the c_0 values changed, proportionately to the volatility of ethylene, from 1.51×10^{-2} to 4.90×10^{-2} g/g polymer. At constant volatility the c_0 values are independent of temperature and at constant temperature, D is independent of c_0 . Hence under such conditions the solution of ethylene in the polymer obeys the laws for infinitely dilute solutions. The specific surface area of radiation polyethylene has also been measured, the values varying from 12.5 to 33 m²/g, depending upon the conditions for preparing the polymer. On the basis of the data obtained the mean pore radius of radiation polyethylene has been calculated. The rate of addition of ethylene to the radicals uniformly distributed along the solid polymer has been calculated for $D = 3 \cdot 10^{-8}$ cm²/sec and $c_0 = 0.05$ g/g polymer, issuing from the model of cylindrical rings of infinite length. It has been shown that for an addition rate constant of 10^3 l./mole. sec and radical concentration 10^{-3} mole/l the reaction takes place in the kinetic region.