

УДК 66.095.26 + 678.742 + 678.743

КИНЕТИКА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА  
С ВИНИЛХЛОРИДОМ\*

Ф. И. Дунтов, Б. Л. Ерусалимский

Сведения, касающиеся радикальной сополимеризации этилена с винилхлоридом, носят в основном патентный характер [1, 2]. Сополимеризация под влиянием боралкилов описана Колесниковым с сотр. [3]. Зутти и Буркхарт [4] определили относительные активности мономеров при давлении  $1050 \text{ кГ/см}^2$  и  $90^\circ$ . Данные о кинетике сополимеризации этих мономеров в литературе отсутствуют.

В настоящей работе приведены результаты изучения кинетики радикальной сополимеризации этилена ( $M_1$ ) с винилхлоридом ( $BX$ ), о которых ранее кратко упоминалось [5, 6].

Эксперименты проведены в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при  $70^\circ$ ; основные опыты проведены при давлении до  $300 \text{ кГ/см}^2$ . При гомополимеризации этилена в этих условиях [7], а также при блочной полимеризации  $BX$  [8] наблюдаются особенности, обусловленные гетерогенностью процесса. В связи с этим процесс сополимеризации изучен нами как в блоке, так и в растворе в циклогексаноне.

Показано, что влияние фазовых эффектов при сополимеризации в блоке сказывается на изменении относительных активностей мономеров по сравнению с сополимеризацией в растворе.

Методика проведения эксперимента. Для работы использовали установку с качающимися автоклавами емкостью 0,2 и 0,96 л. Терmostатирование осуществлялось циркуляцией воды из ультратермостата через рубашку автоклава. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Инициатор загружали в освобожденный от воздуха (путем продувки этиленом) автоклав в виде раствора в бензоле или при сополимеризации в растворе — в циклогексаноне. Условия загрузки исключали попадание воздуха в систему. Мономеры дозировали по весу из баллонов емкостью 0,7—2,0 л с точностью  $\pm 0,5 \text{ г}$ . Специальными опытами установлено, что за время разогрева ( $\sim 30 \text{ мин.}$ ) не происходит образования полимера.

Состав сополимеров определяли по содержанию хлора. Характеристическую вязкость сополимеров определяли в смеси декалин — циклогексанон (2:1) при  $80^\circ$ .

Исходные вещества. Этилен получен дегидратацией этилового спирта. Содержание мономера 99,1—99,3 об. %.

Винилхлорид — содержание мономера 99,5%, ацетилена 0,01—0,07%, 1,1-дихлорэтана 0,2%. ДАК — технический продукт, дважды перекристаллизованный из этилового спирта.

Криоскопический бензол очищали, перегоняли и отбирали фракцию с т. кип. 79,8—80,1°.

Циклогексанон перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 155—156°.

\* 5-е сообщение из серии «Полимеризация этилена под влиянием свободных радикалов».

## Результаты и их обсуждение

Было изучено фазовое состояние системы этилен — ВХ в интервале давлений от 1 до 100 кГ/см<sup>2</sup> и температур от 5 до 80° путем снятия зависимостей давление — температура при различном составе мономерной смеси\*. Как показано, при давлении выше 100 кГ/см<sup>2</sup> система этилен — ВХ является гомогенной при любом соотношении мономеров. Показано также, что система этилен — ВХ — циклогексанон в условиях проведения реакции сополимеризации является гомогенной.

Определение относительных активностей мономеров. Сополимеризация изу-

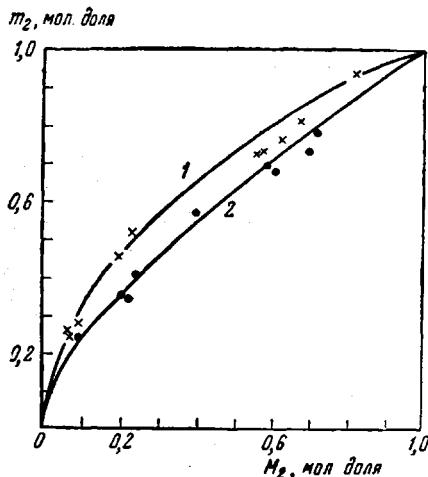


Рис. 1

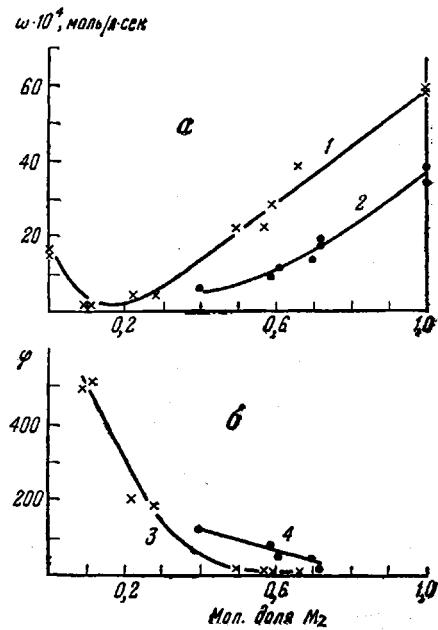


Рис. 2

Рис. 2. а — Зависимость начальной скорости сополимеризации от соотношения мономеров при сополимеризации этилена с ВХ в присутствии ДАК (концентрация 5·10<sup>-3</sup> моль/л) при 70°:  
1 — сополимеризация в блоке, давление 10—300 кГ/см<sup>2</sup>; 2 — сополимеризация в растворе, давление 80—200 кГ/см<sup>2</sup>

Рис. 2. б — Зависимость константы перекрестного обрыва от соотношения мономеров:  
3 — сополимеризация в блоке; 4 — сополимеризация в растворе

чалась для реакционных смесей, содержащих от 6,5 до 82 мол. % ВХ. Во всех случаях сополимеры обогащены ВХ, независимо от состава исходной смеси. На основании результатов опытов, проведенных на небольшую глубину (до 10%), получена зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации в блоке (рис. 1, кривая 1) и в растворе (кривая 2).

По дифференциальному уравнению состава сополимера методом пересекающихся прямых [9] определены относительные активности мономеров.

Для сополимеризации в блоке  $r_1$ (этилен) =  $0,20 \pm 0,02$ ,  $r_2$ (ВХ) =  $= 1,85 \pm 0,2$ ; для сополимеризации в растворе  $r_1 = 0,285 \pm 0,075$ ,  $r_2 = 1,13 \pm 0,32$ . Некоторые различия в значениях относительных активностей связаны, по-видимому, с гетерогенностью системы мономерная

\* Результаты исследования будут изложены в специальном сообщении.

смесь — сополимер, которая проявляется (при отсутствии растворителя) уже в начальной стадии сополимеризации. Поскольку в условиях гетерогенного процесса величины  $r_1$  и  $r_2$  определяются не только реакционноспособностью взаимодействующих агентов, но и диффузионным фактором, более достоверными представляются данные, полученные в растворе.

**Кинетика сополимеризации.** Зависимость начальной скорости сополимеризации от соотношения мономеров изучена в блоке и в растворе. Для сохранения постоянства суммарной концентрации мономеров работа была проведена в некотором интервале давлений. Результаты приведены на рис. 2, а и в таблице.

**Зависимость начальной скорости сополимеризации  
от соотношения мономеров при 70°**

(Концентрация (мол./л): инициатор  $5 \cdot 10^{-3}$ , бензол 0,3;  
циклогексанон 4,0)

Содержание ВХ ( $M_2$ ) в исходной смеси, мол. доли	Сумма ( $[M_1] + [M_2]$ ), моль/л	Давление, кГ/см <sup>2</sup>	$W \times 10^4$ моль/л · сек	Содержание ВХ в сополимере, мол. доли	$\phi$
<b>Сополимеризация в блоке</b>					
0,000	13,20	300	1,57	0,000	—
0,000	13,20	300	1,62	0,000	—
0,090	14,01	180	0,23	0,281	493,5
0,115	13,94	180	0,22	0,321	514,0
0,222	15,79	235	0,43	0,457	206,5
0,280	14,98	155	0,45	0,520	189,3
0,495	16,08	120	2,26	0,694	16,0
0,570	15,05	218	2,26	0,748	17,0
0,590	15,09	130	2,83	0,760	9,2
0,660	15,89	215	3,85	0,805	6,0
1,000	15,50	10	5,84	1,000	—
1,000	15,50	10	5,87	1,000	—
<b>Сополимеризация в растворе</b>					
0,396	12,90	155	0,61	0,572	128
0,584	13,36	190	0,91	0,695	81,3
0,608	12,85	80	1,15	0,682	49,5
0,694	13,30	200	1,37	0,735	44,9
0,718	12,88	140	1,98	0,782	17,6
1,000	13,00	—	3,42	1,000	—
1,000	13,00	—	3,82	1,000	—

Примечание. Концентрации рассчитаны в молях на литр реакционного объема.

Более высокие значения скоростей реакции, установленные для сополимеризации в блоке, являются прямым следствием гетерогенности системы. Как известно, при выделении полимера в виде отдельной фазы происходит захват макрорадикалов, что снижает скорость реакции обрыва [8, 10].

Полученные результаты позволили рассчитать константы перекрестного обрыва  $\phi$ . Для этого использовали уравнение общей скорости сополимеризации [9].

$$W = \frac{(r_1 [M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2 [M_2]^2) \frac{W_i^{1/2}}{\delta_1}}{r_1^2 [M_1]^2 + 2\phi r_1 r_2 \frac{\delta_2}{\delta_1} [M_1][M_2] + r_2^2 \left(\frac{\delta_2}{\delta_1}\right)^2 [M_2]^2},$$

где

$$\phi = \frac{k_{t12}}{(k_{t11}k_{t22})^{1/2}}; \quad \delta_1 = \frac{(k_{t11})^{1/2}}{k_{p11}}; \quad \delta_2 = \frac{(k_{t22})^{1/2}}{k_{p22}},$$

$k_{t11}$  и  $k_{t22}$  — константы скорости обрыва цепи между одноименными радикалами;  $k_{t12}$  — константа скорости обрыва цепи между разноименными радикалами;  $k_{p11}$  и  $k_{p22}$  — константы скорости роста при гомополимеризации.

Скорость сополимеризации и относительные активности мономеров определены экспериментально в настоящей работе. Значения скорости инициирования ( $W_i$ ), констант  $\delta_1$  (для этилена) и  $\delta_2$  (для ВХ) рассчитаны на основании работ [11—13] соответственно.

Полученные значения  $\phi$  указывают на преобладание перекрестного обрыва. При этом наблюдается значительное изменение величины  $\phi$  с изменением соотношения мономеров в реакционной смеси (рис. 2, б). Подобное явление известно для сополимеризации некоторых других мономерных пар [14—17]. Попытки его объяснения влиянием предпоследних звеньев макрорадикалов [18] или зависимостью скорости обрыва от состава всей полимерной цепи в условиях, когда обрыв определяется диффузией [19], нельзя считать удачными. По-видимому, в этом отношении большего внимания заслуживает гипотеза «горячих» радикалов, недавно предложенная Тюдешем [20]. В соответствии с этой гипотезой, подтвержденной рядом экспериментальных фактов, константы элементарных актов процесса радикальной полимеризации зависят от концентрации и природы растворителя, а в случае сополимеризации — от отношения  $[M_1] / [M_2]$ . Естественным следствием этого может оказаться отсутствие постоянства  $\phi$  при изменении состава исходной смеси.

При сополимеризации этилена с ВХ могут быть получены сополимеры с любым содержанием исходных мономеров, причем продукты с содержанием ВХ от 30 до 60% являются каучукоподобными.

Характеристическая вязкость сополимеров с различным содержанием ВХ изменяется в пределах 0,2—0,35. Более высокомолекулярные сополимеры с характеристической вязкостью 0,5—1,0 получены при сополимеризации под давлением выше 1000 кГ/см<sup>2</sup>.

### Выводы

1. Изучена сополимеризация этилена с винилхлоридом при 70° и давлении до 300 кГ/см<sup>2</sup> при различных соотношениях мономеров в блоке и в растворе, определены относительные активности мономеров.
2. Изучена кинетика сополимеризации этилена с винилхлоридом, определены константы перекрестного обрыва.

Охтинский химический  
комбинат  
Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
3 VIII 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. Polythene, Ed. by A. Renfrew and P. Morgan, N. Y., 1960.
2. R. Raff, J. Allison, Polyethylene, N. Y., 1956.
3. Г. С. Колесников, А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Высокомолек. соед., 1, 627, 1959.
4. R. Burkhardt, N. Zutty, J. Polymer Sci., A 1, 1137, 1963.
5. Ф. И. Дунтов, Б. Л. Ерусалимский, Тез. докл. Х научн. конф. Ин-та высокомолекулярных соединений АН СССР, Л., 1963.
6. Б. Л. Ерусалимский, Ф. И. Дунтов, Н. Я. Тумаркин, Makromolek. Chem., 66, 205, 1963.
7. С. Г. Любецкий, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., 4, 533, 1962.
8. H. Mickley, A. Michalls, A. Mooge, J. Polymer Sci., 60, 121, 1962.
9. Г. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. ин. лит., 1953.
10. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд. ин. лит., М., 1961.
11. K. Overberger, M. O'Shaughnessy, H. Shalit, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2661, 1949.
12. С. Г. Любецкий, В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., 4, 1027, 1962.
13. Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 25, 823, 1951.
14. В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 1863, 1958.

15. G. Burnett, H. Gersmann, J. Polymer Sci., 28, 655, 1958.
  16. E. Arlman, H. Melville, Z. Valentine, Rec. trav. chim., 68, 945, 1949.
  17. E. Arlman, H. Melville, Proc. Roy. Soc., A 203, 301, 1950.
  18. W. Barb, J. Polymer Sci., 11, 117, 1953.
  19. J. Atherton, A. North, Trans. Faraday Soc., 58, 2049, 1962.
  20. F. Tüdös, MTA Kém. Tud. Oszt. Közlemenyei, 21, 49, 191, 1964.
- 

## KINETICS OF COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND VINYL CHLORIDE

**F. I. Duntov, B. L. Erusalimskii**

### Summary

The relative monomer activities in the copolymerization of ethylene ( $M_1$ ) and vinyl chloride at 70° and 300 kg/cm<sup>2</sup> have been determined to be  $r_1 = 0,20 \pm 0,02$ ;  $r_2 = 1,85 \pm 0,2$  in bulk and  $r_1 = 0,28 \pm 0,07$ ;  $r_2 = 1,13 \pm 0,32$  in cyclohexanone solution. The copolymerization kinetics in bulk and in solution have been investigated and the cross termination constants ( $\varphi$ ) have been determined. It has been shown that  $\varphi$  depends on the monomer ratios.

---