

УДК 66.095.26+678.742

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ
ТЕТРАМЕТИЛТЕТРАЗЕНА **Н. Я. Тумаркин, Б. Л. Ерусалимский*

Большинство работ, посвященных изучению кинетики свободнорадикальной полимеризации этилена, проведено при низких температурах в условиях, когда процесс является гетерофазным, или с применением растворителей [1—6]. Литературные сведения о гомогенной полимеризации весьма ограничены и содержат противоречивые данные, в частности, в отношении зависимости скорости реакции от давления [7, 8]. В связи с этим представлялось интересным изучить реакцию при температуре выше температуры плавления полиэтилена, т. е. в гомогенных условиях.

В настоящей работе приводятся результаты исследования кинетики полимеризации этилена при давлении 700—1300 ати и температуре 140° под влиянием тетраметилтетразена (TMT) и свойства полученного полимера **.

Константа разложения TMT в кумоле при 145° равна $5,6 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹ [11]. Применение этого инициатора для полимеризации этилена упоминалось ранее в патентных данных [12].

Аппаратура и методика проведения эксперимента

Установка (рис. 1) состоит из статического вертикального автоклава 1 емкостью 248 мл с внутренним диаметром 26 мм, мультиплексатора 2 и насоса 3. Автоклав снабжен термопарой 4, загрузочным штуцером в средней части 5 и вентилем сброса давления в верхней части 6. Обогрев автоклава осуществляется циркуляцией масла через рубашку аппарата 7 при помощи ультратермостата. Температура поддерживалась с точностью $\pm 2^\circ$. Мультиплексатор 2 имел отношение диаметров цилиндров 8, 9 : 1 : 5. Емкость цилиндра высокого давления 8 33 мл. Со стороны цилиндра низкого давления к плунжеру 10 прикреплен индикатор перемещения (выведен через сальник наружу) с передачей показаний на самопищущий автоматический потенциометр ЭПП-09. Чувствительность индикаторного устройства 0,5 мм, что при диаметре цилиндра высокого давления 20 мм соответствует $\sim 0,2$ мл. Плунжер в цилиндре высокого давления имеет уплотнение специальной конструкции, исключающее утечку газа из системы. Перемещение плун-

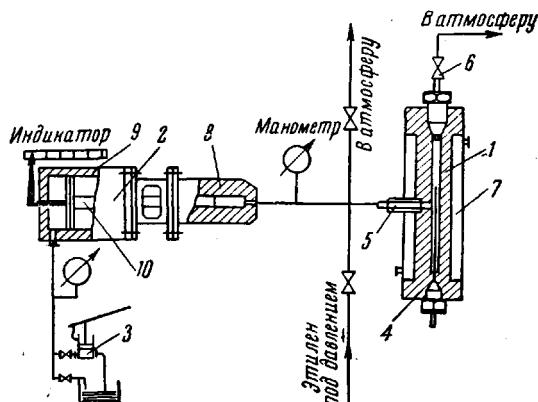


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики полимеризации этилена

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

** Результаты этой работы кратко изложены в [9, 10].

жера во время опыта производится путем подкачивания масла ручным насосом в цилиндр низкого давления.

Навеску инициатора в полиэтиленовой ампуле подвешивали к верхней пробке автоклава. Затем автоклав собирали, продували этиленом (полноту освобождения от воздуха проверяли анализом на кислород), создавали давление 200—500 ати, нагревали до температуры опыта и доводили давление в автоклаве и в цилиндре 8 мультипликатора до рабочего. По мере расходования этилена в реакторе в ходе полимеризации производили подпитывание этиленом из мультипликатора. Давление в системе поддерживали с точностью ± 5 —10 ати.

И с о д и н ы е в е ш е с т в а . Этилен получали дегидратацией спирта; состав (об. %): C_2H_4 99,1—99,3; C_2H_6 0,3—0,4; C_3H_6 — 0,07; H_2 — 0,2; O_2 — 0,0009—0,0013.

Тетраметилтетразен очищали перегонкой в вакууме. Степень чистоты проверяли анализом на содержание азота.

Найдено, %: N 48,63; 48,65.
 $C_4H_{12}N_4$. Вычислено, %: N 48,30.

Специальными опытами было показано, что: а) при принятом способе промывки автоклава уноса инициатора не происходит; б) во время нагревания аппарата до температуры опыта полимеризация отсутствует; в) имеющийся в этилене остаточный кислород в количестве до 0,0013% не вызывает полимеризации в указанных условиях.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Использованная аппаратура позволяла получать кинетические кривые непосредственно из опыта. Один из примеров приведен на рис. 2.

Как следует из рис. 3, скорость реакции пропорциональна концентрации мономера в степени 6,2. Высокий порядок по мономеру при полиме-

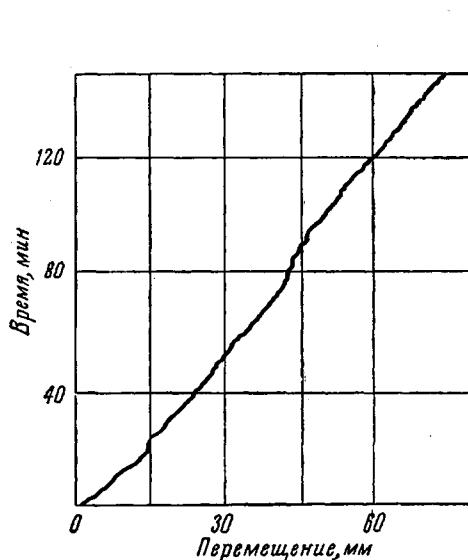


Рис. 2. Кинетика полимеризации этилена при 140° и 1300 ати под влиянием ТМТ — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Кривая получена при помощи самопишущего прибора

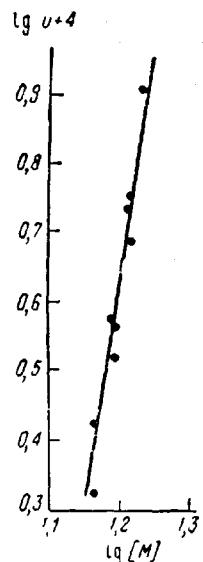


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации этилена от концентрации мономера при 140° ; $[TMT] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

ризации этилена под высоким давлением отмечался и в работах других авторов [7, 8]. Порядок скорости реакции по давлению равен 1,7. Порядок скорости полимеризации по инициатору (рис. 4) равен 0,51, что указывает на гомогенность системы мономер — инициатор.

Была изучена также зависимость молекулярного веса полимера от глубины проведения процесса (табл. 1).

Практическая независимость молекулярного веса полимера от конверсии и наблюдавшееся в этих опытах уменьшение скорости процесса по мере протекания реакции, отвечающее кинетике разложения инициатора, указывают на гомогенность системы мономер — полимер. В гетерогенных условиях отмечаются отклонения от этих закономерностей [5]. При изучении зависимости свойств полимера

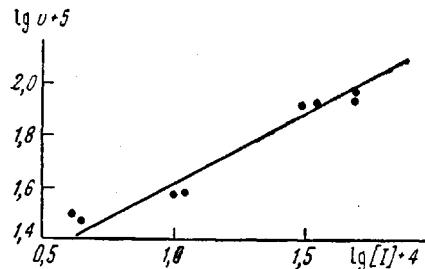


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации этилена от концентрации инициатора; 140° , $P = 900$ ати; инициатор ТМТ

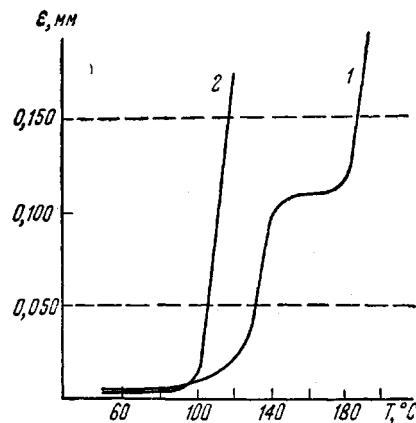


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость деформации от температуры:

1 — полимер, полученный при 130° , $P = 1300$ ати, $[ТМТ] = 3,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 — обычный полиэтилен высокого давления

от условий полимеризации показана возможность синтеза полиэтилена, отличающегося более высоким молекулярным весом, повышенными механическими свойствами и температурой плавления по сравнению с обычным полиэтиленом высокого давления (табл. 2).

Таблица 1

Зависимость молекулярного веса полимера от конверсии
($P = 900$ ати, 150° ; $[ТМТ] = 3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Продолжительность, часы	Конверсия, вес. %	Мол. вес. * $M_n \cdot 10^{-3}$
0,76	9,8	42,0
3,67	17,9	47,5
12,75	57,2	45,0

* Характеристическую вязкость определяли в декалине при 135° . Молекулярный вес рассчитывали по формуле: $[n] = 3,873 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0,738}$ [13].

Причиной указанных отличий следует считать уменьшение роли реакций передачи цепи за счет понижения температуры полимеризации по сравнению с промышленным процессом. Особенностью полимера является также наличие второй площадки на термомеханической кривой * (см. кривую 1 на рис. 5).

Аналогичную зависимость деформации от температуры имеет полиэтилен низкого давления; для обыч-

Таблица 2

Зависимость свойств полиэтилена от условий полимеризации
($[ТМТ] = 3,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 130° ; $P = 1300$ ати)

Показатель	Синтезированный полиэтилен	Промышленный полиэтилен высокого давления	Показатель	Синтезированный полиэтилен	Промышленный полиэтилен высокого давления
Мол. вес	До 120000	До 35000	Относительное удлинение, %	400—500	400—600
Плотность, g/cm^3	0,933	0,92	Разветвленность групп CH_3 на 100 атомов С	3,3—4,3	3—5
Предел текучести, kG/cm^2	140—160	100—130			
Предел прочности, kG/cm^2	180—200	110—140			

* Термомеханические кривые получены по методике [14].

ного полиэтилена высокого давления такой зависимости не наблюдается (кривая 2). Возникновение у кристаллических полимеров высокоэластического состояния вызывается повышением температуры текучести при увеличении молекулярного веса полимера [15].

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации этилена при 140° в интервале давлений 700—1300 атм при инициировании тетраметилтетразеном. Установлен порядок реакции по мономеру и инициатору.
2. Получен полиэтилен с молекулярным весом более 100 000, обладающий повышенными показателями.

Охтинский химический комбинат
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Hines, W. M. D. Bryant, A. W. Larehar, D. C. Pease, Industr. and Engng. Chem., 49, 1071, 1957.
2. S. Kodama, I. Matsushima, A. Uneyoshi, T. Shimidsu, J. Polymer Sci., 41, 83, 1959.
3. Z. Laita, J. Polymer Sci., 38, 247, 1959.
4. Z. Laita, Z. Machacek, J. Polymer Sci., 38, 459, 1959.
5. Б. Л. Ерусламский, С. Г. Любецкий, В. В. Мазурек, С. Я. Френкель, Л. Г. Шалтыко, Polymer, 3, 639, 1962.
6. H. Friedlander, J. Polymer Sci., 58, 455, 1962.
7. R. Laird, A. Morell, L. Seed, Disc. Faraday Soc., 22, 126, 1956.
8. R. Symcox, R. Ehrlich, J. Amer. Chem. Soc., 84, 531, 1962.
9. Б. Л. Ерусламский, Ф. И. Дуялов, Н. Я. Тумаркин, Makromolek. Chem., 66, 205, 1963.
10. Н. Я. Тумаркин, Б. Л. Ерусламский, Тезисы докл. X конф. ИВС АН СССР, Л., 1963, стр. 41.
11. Б. Л. Ерусламский, Б. А. Долгоплоск, А. П. Кавуненко, Ж. общей химии, 27, 267, 1957.
12. Англ. пат. 808667, 1959, Chem. Abstrs., 54, 20329, 1960.
13. A. Überreiter, Makromolek. Chem., 8, 21, 1952.
14. И. А. Майгильдинов, Докл. к VII конф. по высокомолекулярным соединениям, 1952, стр. 196.
15. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960, стр. 99.

KINETICS OF THE POLYMERIZATION OF ETHYLENE IN THE PRESENCE OF TETRAMETHYLtetRAZENE

N. Ya. Tumarkin, B. L. Erusalimskii

Summary

It has been found in the by tetramethyltetrazene induced homogeneous polymerization of ethylene at 140° and 700—1300 atm. that within the concentration limits of 5 to $50 \cdot 10^{-4}$ mole/l the reaction order with respect to monomer is 6,2 and initiator 0,51. At 130°, 1300 atm. and initiator concentration of $3,7 \cdot 10^{-4}$ mole/l the resultant polymer is with a molecular weight exceeding 10000.