

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1966

УДК 66.095.26+678.742

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ИНИЦИАТОРОВ

P. A. Тертерян,^{} H. F. Богомолова, A. A. Волович,
A. П. Голосов, Ю. Н. Кондратьев, B. Н. Монастырский*

Известно, что одним из основных направлений улучшения управляемого высокопроизводительного процесса полимеризации этилена под высоким давлением является использование перекисных и некоторых азотсодержащих инициаторов вместо кислорода, обычно применяемого в этом процессе. В производстве полиэтилена высокого давления уже сейчас используются такие инициаторы, как перекись трет.бутила, перекись лауриола и др. Однако для проведения полимеризации этилена в широком интервале температур (180 — 280°) с максимальным выходом полиэтилена различных марок необходимо применение различных инициаторов, расходящихся при заданных температурах с удовлетворительной скоростью. В связи с этим очень важным представляется выявление зависимости между данными о термическом распаде инициаторов (константы скорости, энергия активации) и скоростью полимеризации этилена. Помимо практического значения эти вопросы приобретают большой теоретический интерес, поскольку распад инициаторов в этом случае протекает в условиях необычно высоких (для классической радикальной полимеризации) температур, высоких давлений и очень малых концентраций инициатора, а все эти факторы определенным образом влияют на скорость распада инициаторов и их инициирующую активность.

Изложенные выше вопросы и явились предметом исследования данной работы. В отличие от известных в настоящее время работ [1—4], изучение полимеризации этилена проводилось нами в условиях непрерывного процесса при высоких температурах в присутствии инициаторов различного типа.

Экспериментальная часть

Опыты проводили на проточной лабораторной установке. Этилен сжимали до требуемого давления двумя каскадами компрессоров и направляли в подогреватель и реактор, представляющий собой трубу длиной 6 м и внутренним диаметром 5 мм, с терmostатирующей рубашкой; согласно нашим расчетам, рабочий объем реактора составлял 100 мл. В качестве теплоносителя использовали дитолилметан. Выходящий из реактора полиэтилен и непреагировавший этилен поступали в отделитель, работающий при $\sim 230^\circ$ и давлении ~ 300 кГ/см², из которого полимер выгружался в шnek-приемник, а этилен проходил через циклон, фильтр и возвращался на компримирование. Инициатор дозировали непосредственно на входе в реактор в виде раствора в вазелиновом масле.

Применяли этилен, содержащий, по данным хроматографического анализа, 99,6—99,9 об.% этилена, до 0,02% метана, до 0,1% этана, до 0,0001% ацетилена, до 0,0003% ацетона, до 0,0005% окиси углерода, до 0,0004% двуокиси углерода и до 0,0008% кислорода. Инициаторы специальной очистке не подвергали. Использовали инициаторы с содержанием основного продукта от 90 до 98%. Вазелиновое масло тщательно высушивали и фильтровали.

В качестве инициаторов полимеризации этилена нами были испытаны трет.бутилпербензоат (ТБПБ), перекись дикумила (ПДК), перекись трет.бутила (ПТБ), тетраметилтетразен* (ТМТ) и гидроперекись кумола (ГПК).

Для установления зависимости скорости полимеризации этилена, протекающей в присутствии этих инициаторов, от температуры процесса были проведены серии опытов в следующих условиях: давление 1300 кг/см², количество подаваемого этилена 6 м³/час (при нормальных условиях), время пребывания в реакционной зоне 20 сек., концентрация инициатора 0,0006 мол.% от этилена, концентрация растворителя инициатора 0,37 вес.% от этилена, продолжительность опыта ~10 час.; температуру варьировали в пределах от 175 до 275°. Превращение этилена в этих условиях достигало 5—10%.

При обработке результатов опыта рассчитывали средний выход полиэтилена для установленного режима непрерывного процесса. При проведении контрольных опытов в отсутствие инициатора (при прочих равных условиях) полимеризация практически не протекает: выход полиэтилена составляет лишь 0,3—0,5% (по-видимому, за счет небольшого количества кислорода, содержащегося в этилене).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты полимеризации этилена в присутствии различных инициаторов представлены на рис. 1, из которого видно, что максимальная величина выхода полиэтилена для всех испытанных инициаторов находится в пределах 5000—6000 г/л·час; при этом для ТБПБ оптимальной температурой является ~205°, для ПДК ~225°, для ПТБ ~235° и для ТМТ ~260°. Перегиб кривой, соответствующий максимальному выходу, наблюдается у всех инициаторов, за исключением ГПК.

Попытаемся разобраться в типичной картине зависимости выхода полиэтилена от температуры: повышение — оптимум — понижение. Поскольку энергия активации реакции инициирования намного (~ в 10 раз) превышает значения энергий активации других элементарных реакций радикальной полимеризации, то увеличение скорости полимеризации с повышением температуры будет обусловливаться увеличением скорости реакции инициирования, которая определяется скоростью распада инициатора. Именно этим и объясняется первая часть экспериментальных кривых.

Мы полагали, что максимальный выход полимера достигается при температуре, соответствующей полному распаду используемого инициатора в условиях опыта. Для проверки этого предположения на рис. 1 нанесены кривые распада инициаторов, рассчитанные на основании литературных данных о термическом распаде с учетом давления и времени пребывания в реакционной зоне.

Расчет проводили следующим образом. Спонтанный распад инициатора, протекающий по мономолекулярному механизму, осуществляется по уравнению:

$$I_0 - I_p = I_0 e^{-kt}, \quad (1)$$

где I_0 — исходное количество инициатора (принимаем его равным 100%); I_p — количество распавшегося инициатора (в %); t — время реакции, равное в условиях наших опытов 20 сек., и k — константа скорости распада инициатора (в сек⁻¹) в условиях полимеризации. Известно [5—8], что увеличение давления понижает скорость распада инициаторов согласно уравнению:

$$\frac{d \ln k}{dP} = -\frac{\Delta V^*}{RT},$$

где ΔV^* — изменение объема при образовании переходного комплекса из реагирующих веществ, P — давление. Принимая ΔV^* равным 10 см³/моль (на основании данных работ [5—8]), получаем приближенную формулу для расчета константы скорости распада инициаторов при давлении

* Изучение полимеризации этилена в присутствии ТМТ проводилось совместно с Н. Я. Тумаркиным.

1300 кГ/см² (в условиях высоких температур) $k = 0,8 k_d$, где k_d — константа скорости распада инициатора при атмосфером давлении.

Подставляя в уравнение (1) значения I_0 , t и k , получаем:

$$\lg(100 - I_p) = 2 - 6,9 k_d. \quad (2)$$

Рассчитывая значения k_d при повышенных температурах по уравнению

$$\frac{d \ln k_d}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}$$

и подставляя их в уравнение (2), получаем зависимость I_p от температуры, представленную на рис. 1. При расчете констант скорости распада инициаторов в области температур 150—300° использовали данные работ [9] для ТБПБ, ПТБ и ГПК [10], для ПДК и [11] для ТМТ.

Как видно из сопоставления экспериментальных и расчетных кривых, для ТБПБ, ПДК, ПТБ и ТМТ максимальный выход полиэтилена приблизительно соответствует 100%-ному распаду инициатора. В то же время из рис. 1 видно, что ход экспериментальных кривых заметно отличается от хода кривых распада инициатора; иными словами, выход полимера на единицу образовавшихся в условиях опыта радикалов уменьшается с повышением температуры. Такая же картина наблюдается и во второй части экспериментальных кривых: при одном и том же количестве распавшегося инициатора (~100%) выход полиэтилена снижается с возрастанием температуры. Указанное явление, вероятно, объясняется увеличением скорости обрыва полимерной цепи за счет первичных радикалов, генерируемых инициатором.

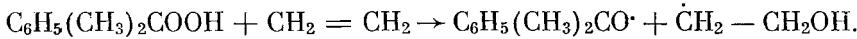
Совершенно иная картина, как видно из рис. 1, наблюдается

Рис. 1. Зависимость выхода полиэтилена (A) и скорости термического распада инициаторов, используемых при полимеризации, от температуры:

1—5 — экспериментальные кривые выхода полиэтилена, I—V — расчетные кривые распада инициаторов; 1, I — ТБПБ, 2, II — ПДК, 3, III — ПТБ, 4, IV — ТМТ и 5, V — ГПК. Давление 1300 кГ/см², концентрация инициатора 0,0006 мол.%, время пребывания в реакционной зоне ~ 20 сек.

ся в случае использования в качестве инициатора полимеризации ГПК: помимо того, что в этом случае отсутствует характерный для остальных инициаторов перегиб кривой, полимеризация протекает с весьма высокой скоростью при температурах, соответствующих незначительному распаду инициатора. При температуре 275°, соответствующей ~40%-ному термическому распаду ГПК, выход полиэтилена был таким же по величине, как и в случаях полного распада других инициаторов. Это явление, по-видимому, связано с более сложным механизмом распада ГПК по сравнению с распадом обычных инициаторов типа диалкилперекисей или азосоединений. Кроме простого термического разрыва связи —O—O—, в этом случае, во-первых, может протекать индуцированное разложение, вызываемое действием на ГПК первичных или вторичных радикалов, образовав-

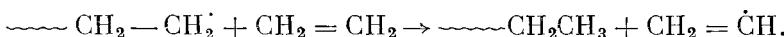
шихся в результате распада; во-вторых, может происходить образование ПДК [12], которая распадается с более высокой скоростью. Третьим возможным вариантом ускорения распада ГПК и, как нам кажется, наиболее существенным (ввиду очень малых концентраций используемых нами инициаторов) является развитие индуцированной цепи, протекающее с участием как ГПК, так и этилена, предположительно, по схеме:



Аналогичное ускорение реакции инициирования наблюдалось при полимеризации стирола в присутствии гидроперекиси трет.бутила [13, 14]. По-видимому, склонность к индуцированному распаду в активных средах (в особенности в среде олефинов) характерна вообще для инициаторов типа гидроперекисей. Таким образом, для большинства испытанных нами инициаторов процесс полимеризации этилена инициируется в результате спонтанного разложения инициатора, протекающего по мономолекулярному механизму и не зависящего или мало зависящего от реакционной среды *. В этом случае системы могут быть легко рассчитаны на основании данных о термическом распаде в подходящем растворителе. В случае инициаторов, образующих радикалы как в результате спонтанного, так и индуцированного распада, каковыми являются, например, гидроперекиси, для установления оптимальных условий полимеризации необходимы экспериментальные данные.

На рис. 2 показано, что оптимальная температура выхода полиэтилена практически не зависит от давления в пределах 1000—1500 кГ/см². Этот факт обусловливается незначительным изменением константы скорости распада инициаторов при повышении давления в указанном пределе. С увеличением же времени пребывания в реакционной зоне максимум выхода полиэтилена сдвигается в сторону меньших температур, что объясняется возрастанием количества распавшегося инициатора, как это следует из уравнения (1).

Необходимо обратить внимание и на такую деталь: как видно из рис. 1, максимальные выходы полиэтилена, полученные в присутствии различных инициаторов при соответствующих температурах, не различаясь существенно по величине, имеют все же тенденцию к возрастанию (от 5000 до 6000 г/л·час), что можно объяснить суммарным эффектом влияния температуры на элементарные реакции роста, обрыва и передачи цепи. Особенную большую роль при столь высоких температурах приобретает реакция передачи цепи через мономер, протекающая по схеме:



Именно эта реакция, по-видимому, объясняет тот факт, что на один генерируемый инициатором радикал приходится гораздо больше одной полимерной молекулы (по нашим расчетам, около 8 в условиях максимального выхода полиэтилена). Конечно, некоторую роль при этом играет и то небольшое количество кислорода, которое содержится в этилене, однако превалирующей является реакция передачи.

* Судя по литературным данным [15], некоторое протекание индуцированного распада за счет первичных радикалов характерно и для ТБПБ, однако в условиях наших опытов ввиду очень малой концентрации инициатора и присутствия в качестве акцептора радикалов этилена эти реакции, по-видимому, полностью подавляются.

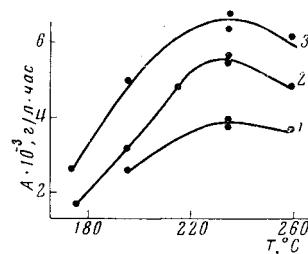


Рис. 2. Зависимость выхода полиэтилена (A) от температуры при различных давлениях ($\text{kG}/\text{см}^2$):

1 — 1000, 2 — 1300, 3 — 1500. Инициатор — ТБПБ, концентрация инициатора 0,0006 мол.%, время пребывания в реакционной зоне ~ 20 сек.

Выводы

1. Изучена радикальная полимеризация этилена в условиях непрерывного процесса при давлении 1000—1500 кГ/см² и температуре 175—275° в присутствии трет.бутилпербензоата, перекиси дикумила, перекиси трет.бутила, тетраметилтетразена и гидроперекиси кумола.

2. Установлена зависимость между данными о термическом распаде инициаторов и скоростью полимеризации этилена. Показано, что оптимальная температура полимеризации соответствует 100%-ному распаду используемых инициаторов. Изучена зависимость оптимальной температуры от условий полимеризации.

3. Показано, что для всех изученных инициаторов, кроме гидроперекиси кумола, в условиях полимеризации этилена характерен спонтанный распад первого порядка. В случае использования гидроперекиси кумола распад инициатора усложняется индуцированным развитием цепи. Сделано предположение, что при этом в основном протекает реакция гидроперекиси кумола с этиленом.

Научно-исследовательский институт
по переработке нефти

Поступила в редакцию
29 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. R. K. Laird, A. G. Morrell, L. Seed, Disc. Faraday Soc., **22**, 126, 1956.
2. S. Kodama, T. Shimidzu, S. Yuasa, T. Kaciva, K. Fukui, J. Polymer Sci., **55**, 285, 1961.
3. R. O. Symcox, P. Ehrlich, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 531, 1962.
4. S. Kodama, T. Shimidzu, S. Yuasa, T. Kaciva, K. Fukui, J. Polymer Sci., **41**, 83, 1959.
5. A. E. Nicholson, R. J. W. Norrish, Disc. Faraday Soc., **22**, 97, 1956.
6. A. H. Ewald, Disc. Faraday Soc., **22**, 138, 1956.
7. Ch. Walling, Y. Pellon, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 4786, 1957.
8. Ch. Walling, G. Metzger, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 5365, 1959.
9. D. F. Doehnert, O. L. Magely, Mod. Plast., **36**, 142, 1959.
10. H. C. Bailey, G. W. Codin, Trans. Faraday Soc., **52**, 68, 1956.
11. B. J. Gowenlock, P. P. Jones, Chem. Ind., 1960, 557.
12. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд. иностр. лит., 1960, стр. 400.
13. Ch. Walling, J. W. Chang, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 4878, 1954.
14. Е. Т. Денисов, Л. Н. Денисова, Докл. АН ССРР, **157**, 907, 1964.
15. A. T. Blomquist, A. F. Ferris, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 3408, 3412, 1951.

TO SOME PROBLEMS OF ETHYLENE POLYMERIZATION IN PRESENCE OF DIFFERENT INITIATORS

*R. A. Terteryan, N. F. Bogomolova, A. A. Volovitch, A. P. Golosov,
Yu. N. Kondrat'ev, V. N. Monastyrs'kii*

Summary

Radical polymerization of ethylene was studied of the conditions of continuous process at pressure of 1000—1500 atm and at temperature 175—275° C in presence of tert-butylperbenzoate, dicumyl peroxide, tert-butyl peroxide, tetramethyltetrazene cumene hydroperoxide as initiators. For all initiators except of cumene hydroperoxide the curve of polyethylene yield versus temperature goes through the maximum at 5000—6000 g/l. hour (pressure 1300 atm). Comparison of the experimental data with the theoretical curves of the initiators decomposition at high pressures and temperatures shows that the optimum polymerization temperature approximately corresponds to the complete decomposition of the initiator. The variation of the pressure in the interval of 1000—1500 atm has practically no effect on the optimum temperature. When using cumene hydroperoxide as initiator the reaction proceeds with high rate at temperatures when thermal decomposition of the initiator is negligible. The cumene hydroperoxide decomposition is supposed to be accelerated by the induced chain development caused by the reaction of cumene hydroperoxide and ethylene.