

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 7

УДК 66.095.26:678(742+744)-13

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Р. А. Тертерян, Ю. И. Бараш, Л. Н. Шапкина

Как известно, одним из наиболее эффективных методов модификации свойств полиэтилена является метод статистической сополимеризации. Наряду с процессами ионной сополимеризации, преимущественно с α -олефинами, за последние годы все большее значение приобретает свободнорадикальная сополимеризация этилена с различными полярными мономерами. В частности, большой интерес представляет процесс сополимеризации этилена с винилацетатом (ВА), позволяющий в широком диапазоне изменять такие свойства полимера, как прочность, эластичность, газопроницаемость, адгезионные свойства и т. п.; при этом в зависимости от соотношения мономеров могут быть получены как кристаллические, так и

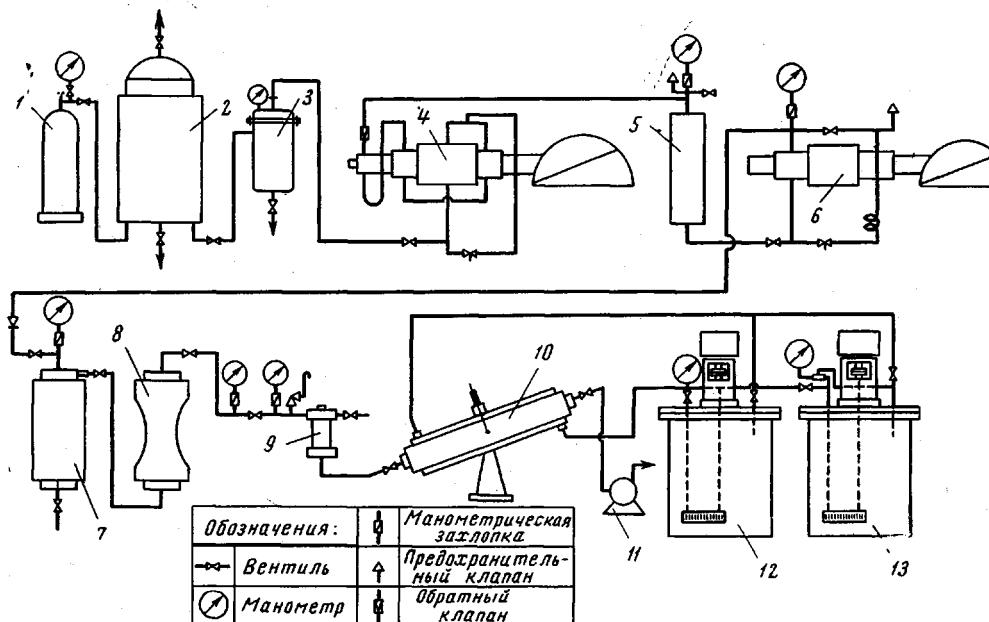


Рис. 1. Схема автоклавной установки высокого давления для сополимеризации этилена с ВА:

1 — баллон этиленовый, 2 — газгольдер, 3 — буфер, 4 — компрессор первого каскада, 5 — смазкоотделитель на 300 $\text{мл}/\text{см}^2$, 6 — компрессор второго каскада, 7 — смазкоотделитель на 10 000 $\text{мл}/\text{см}^2$, 8 — фильтр, 9 — дозировочная емкость, 10 — качающийся автоклав с рубашкой, 11 — газовые часы, 12 и 13 — баки с горячим и холодным теплоносителем

полностью аморфные вещества. Наиболее практическую ценность, по-видимому, имеют кристаллические сополимеры этилена с небольшим (до 20 мол. %) содержанием звеньев ВА [1], которые можно рассматривать как модифицированные полиэтилены, содержащие в виде боковых ветвей ацетатные группы.

Настоящая статья посвящена исследованию синтеза таких сополимеров в широком интервале давлений и температуры и изучению их свойств в зависимости от состава и молекулярного веса. В литературе отсутствуют достаточно подробные сведения по этим вопросам.

Методика экспериментов

Опыты по сополимеризации проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1. В качестве реактора использовали качающийся автоклав емкостью 625 мл, снабженный терmostатирующей рубашкой. Обогрев и охлаждение автоклава осуществляли циркуляцией через рубашку дитолилметана с соответствующей температурой с помощью двух емкостей с насосами. Температуру реакции поддерживали с точностью $\pm 1.0^\circ$. В предварительно освобожденный от воздуха автоклав в токе этилена загружали раствор инициатора в ВА, затем автоклав нагревали до реакционной температуры и одновременно устанавливали заданное давление. При проведе-

Таблица 1

Сополимеризация этилена с ВА
(Давление 1000 кГ/см², 140°, [ПТБ] = 0,31 · 10⁻³ моль/л)

ВА	Исходная концентрация мономеров, моль/л			Продолжительность реакции, часы		Выход сополимера, % от общего веса мономера		Элементарный состав, %		Содержание звеньев ВА в сополимере				Электрические свойства сополимеров	
	этilen	суммарная						C	H	вес. %	мол. %	индекс расплыва, 2/10 мин	T _g , °C	тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁴ Гц	диэлектрическая проницаемость при 10 ⁸ Гц
—	16,3	16,3	1,5	6,3	85,4	14,5	0	0	0,000	—	—	—	—	0,0004	2,3
0,35	15,6	15,95	1,0	5,1	83,2	14,2	8,4	2,9	0,000	—	—	—	—	—	—
0,52	15,4	15,92	1,0	5,0	82,5	13,6	10,5	3,7	0,004	—	—	—	—	—	—
0,52	15,4	15,92	1,0	6,7	82,9	13,7	9,4	3,3	0,012	—	—	—	—	—	—
0,69	15,1	15,8	1,0	8,3	81,7	13,7	13,3	4,8	0,2	118—122	—	—	—	—	—
0,69	15,1	15,8	1,5	15,9	82,2	13,4	11,7	4,2	0,014	—	0,016	—	—	2,4	—
0,69	15,1	15,8	1,0	10,0	82,9	13,6	9,4	3,3	0,006	—	—	—	—	—	—
1,04	14,5	15,5	1,0	11,3	80,8	13,2	16,2	6,1	0,2	103—109	0,045	—	—	2,8	—
1,04	14,5	15,5	0,5	7,4	80,9	13,2	15,9	6,0	0,35	92—96	—	—	—	—	—
1,04	14,5	15,5	0,5	5,2	80,0	13,3	19,0	7,1	2,0	83—85	—	—	—	—	—
1,30	14,1	15,4	1,0	10,7	79,0	12,7	22,3	8,6	1,5	87—92	0,037	—	—	3,3	—
1,62	13,6	15,2	0,5	6,2	77,3	12,5	28,1	11,3	3,6	82—86	—	—	—	—	—
1,62	13,6	15,2	0,5	7,4	77,2	12,6	28,5	11,5	5,2	80—84	—	—	—	—	—
1,62	13,6	15,2	0,5	—	77,6	12,5	27,0	10,8	5,0	81—83	—	—	—	—	—
1,62	13,6	15,2	0,5	5,9	77,5	12,5	27,5	11,0	1,0	79—84	—	—	—	—	—
1,86	13,1	15,0	0,67	10,3	76,7	12,1	30,2	12,3	5,4	70—75	—	—	—	—	—
1,86	13,1	15,0	0,67	10,9	77,3	12,3	28,1	11,3	11,0	70—74	—	—	—	—	—
2,16	12,6	14,8	0,5	8,0	76,0	12,1	32,5	13,5	12,0	67—70	0,058	—	—	3,4	—
2,16	12,6	14,8	0,5	10,4	75,2	12,0	35,0	15,0	6,0	63—67	—	—	—	—	—
2,16	12,6	14,8	0,5	9,5	75,5	11,8	34,0	14,5	7,8	68—72	—	—	—	—	—
2,60	12,0	14,6	1,0	22,3	73,9	11,5	39,1	17,3	21,0	59—63	0,065	—	—	3,8	—
2,94	11,4	14,3	0,5	—	73,1	11,3	42,2	19,3	18,0	56—59	—	—	—	—	—
2,94	11,4	14,3	0,5	—	72,2	11,2	45,0	21,0	38,0	—	—	—	—	—	—

ний опытов в условиях различных температур методика экспериментов была несколько иной: ВА и инициатор загружали в промежуточную емкость, из которой раствор и этилен мгновенно вводили в предварительно нагретый до заданной температуры автоклав.

Опыты проводили при постоянном давлении, которое поддерживали периодической подпиткой системы этиленом. Реакцию прекращали охлаждением автоклава; после сброса давления выгружали образовавшийся продукт. Как было выяснено специальными опытами, за время нагревания и охлаждения автоклава образования сополимера практически не происходит. Количество этилена, входящее в автоклав в изученных условиях реакции, определяли с помощью газовых часов.

Продукты сополимеризации растворяли в бензole при нагревании и после фильтрования горячих растворов осаждали ацетоном; образцы с содержанием ВА более 20 мол. % растворяли в ацетоне или спирте и осаждали водой. Выделенные сополимеры сушили в вакууме при 50° до постоянного веса; состав их вычисляли по результатам элементарного анализа на содержание углерода. Физико-механические и электрические* свойства сополимеров определяли стандартными методами. Плотность сополимеров определяли волюметрическим способом, используя воду и этанол. Испытания сополимеров на прочность при растяжении производили на разрывной машине РМИ-5 при скорости деформации 100 м.м/сек; использовали образцы толщиной 200—300 мк, спрессованные при давлении 50 кГ/см² и температуре, превышающей температуру плавления сополимера на 20—30°.

Применили этилен нефтяного происхождения, содержащий по данным хроматографического анализа 99,6—99,9 об. % этилена, до 0,01 % метана, 0,1 % этана, 0,0001 % ацетилена, 0,0003 % ацетона, 0,0005 % окиси углерода, 0,0004 % двуокиси углерода и 0,0008 % кислорода. ВА специальной очистки не подвергли; применяли продукт, не содержащий ацетальдегида, ацетона и полимера, т. кип. 72,5—73,0°, n_D^{20} 1,3956. В качестве инициаторов использовали химически чистые перекись третичного бутила (ПТБ) и перекись лауроила (ПЛ) с содержанием основного вещества 98—99 %.

Результаты экспериментов и их обсуждение

С целью подробного исследования физико-механических свойств сополимеров и их зависимости от состава были проведены опыты по сополимеризации этилена с ВА в интервале концентраций последнего в исходной смеси от 0 до 25 мол. % при давлении 1000 кГ/см² и 140 и 75° с применением в качестве инициаторов ПТБ и ПЛ соответственно. Условия и результаты большинства опытов этих серий представлены в табл. 1 и 2. Подавляющее количество опытов было проведено при повышенной температуре, поскольку в этом случае условия сополимеризации максимально приближаются к условиям непрерывного процесса полимеризации этилена под высоким давлением.

Как видно из табл. 1 и 2, суммарная мольная концентрация мономеров при возрастании мольного содержания ВА в исходной смеси от 0 до 20% изменяется незначительно, приблизительно на 10 относительных процентов. Поэтому увеличение скорости процесса, установленное при сополимеризации как при 140°, так и при 75° (см. рис. 2), обусловлено только изменением соотношения мономеров; наибольшее возрастание скорости сополимеризации наблюдается при повышенной температуре, что связано, по-видимому, со способностью ВА к термической полимеризации ввиду наличия в последнем микроколичеств инициирующих веществ.

На рис. 2 представлены также данные о зависимости состава сополи-

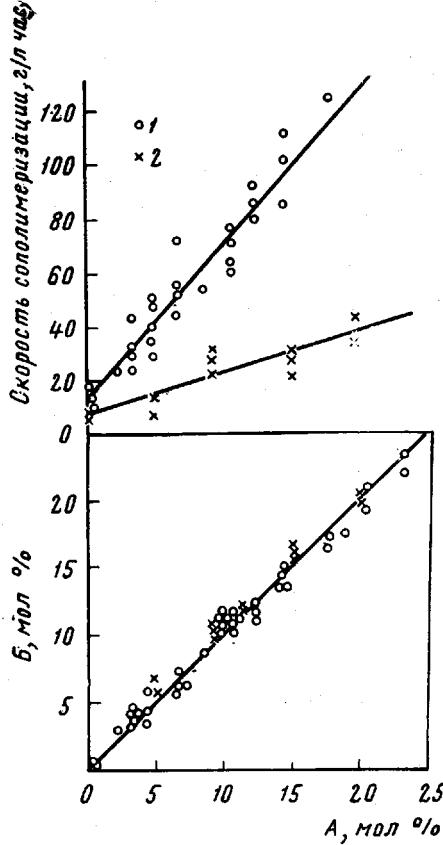


Рис. 2. Зависимость состава сополимера и скорости сополимеризации от исходного соотношения мономеров:

1 — при 140° в присутствии ПТБ, 2 — при 75° в присутствии ПЛ. А — содержание ВА в исходной смеси мономеров, Б — содержание звеньев ВА в сополимере

* Электрические свойства сополимеров определяли в НИИ кабельной промышленности.

мера от исходного соотношения мономеров, из которых видно, что при сополимеризации при высоком давлении и 75—140° кривая зависимости совпадает с прямой азеотропной сополимеризации, что согласуется со значениями относительных активностей, установленных для данной пары мономеров [2—4]. Равенство относительных активностей этилена и ВА

единице обуславливает равномерный расход мономеров и образование однородных по составу сополимеров независимо от глубины полимеризации, что было подтверждено для нескольких образцов фракционированием методом дробного осаждения с последующим определением состава выделенных фракций; разброс по составу при этом составлял не более 1 мол. %.

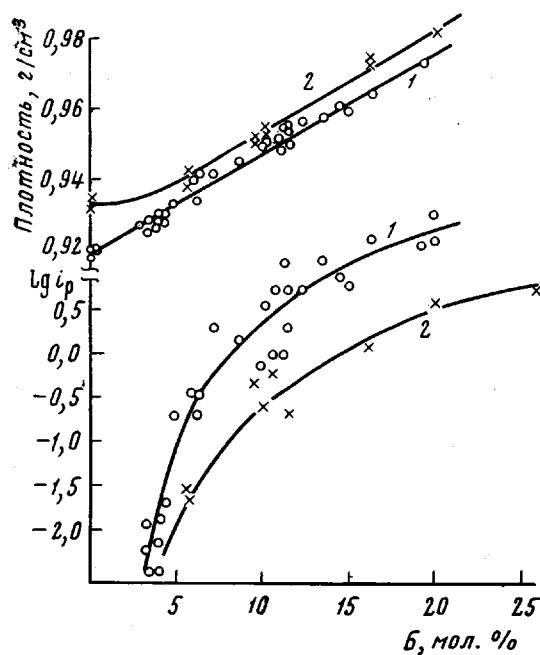
Введение звеньев ВА в полиэтиленовую цепь в виде боковых ацетатных групп, как было установлено ранее [5], приводит к нарушению кристаллической структуры полиэтилена. Это в свою очередь сказывается на физико-механических свойствах полимера: температуре плавления, текучести, прочности и эластичности. Приведенные в табл. 1 температуры плавления сополимеров этилена с ВА различного состава сви-

Рис. 3. Зависимость плотности при 20° и индекса расплава (i_p) от состава сополимеров этилена с ВА:

1 — при 140° в присутствии ПТБ, 2 — при 75° в присутствии ПЛ. Б — содержание звеньев ВА в сополимере

детельствуют о постепенном снижении этого показателя по мере увеличения содержания ВА, что согласуется с результатами работы [6].

На рис. 3 представлена зависимость плотности и логарифма индекса расплава сополимеров от их состава. В отличие от полиэтилена, для ко-



Сополимеризация этилена с ВА
(Давление 1000 кГ/см², 75°, [ПЛ] = 0,016 моль/л, продолжительность 1 час)

Таблица 2

Исходная концентрация мономеров, моль/л			Выход сополимера, % от общего веса мономеров		Элементарный состав сополимера, %		Содержание звеньев ВА в сополимере		Индекс расплава, 2/10 мин	[η] (ксилол, 85°), дл/г	Морозостойкость, °C	
	ВА	этан	суммарная			C	H	вес. %	мол. %			
0	17,4	17,4	1,6	—	—	0	0	0,000	0,000	1,52	—	—
0,8	16,0	16,8	2,7	81,0	13,3	15,6	5,7	0,02	0,02	1,23	<—70	—
0,8	16,0	16,8	1,2	81,0	13,2	18,8	6,9	0,03	0,03	—	—	—
1,6	14,6	16,2	5,3	78,3	12,5	24,5	9,6	0,7	0,7	—	—	—
1,6	14,6	16,2	4,2	78,1	12,6	25,5	10,0	—	—	0,96	<—70	—
2,4	13,4	15,8	5,4	74,2	11,7	38,4	16,9	1,6	1,6	—	—	—
2,4	13,4	15,8	5,0	74,5	11,6	37,5	16,3	1,2	1,2	—	<—70	—
3,1	12,2	15,3	5,9	72,7	11,2	43,5	20,0	3,6	3,6	0,72	—	—
3,1	12,2	15,3	7,1	72,5	11,1	44,0	20,5	—	—	—	<—70	—
3,8	11,0	14,8	—	69,9	10,8	52,7	26,6	4,5	4,5	0,36	—	—

торого повышение индекса расплава всегда связано с уменьшением плотности, для сополимеров этилена с ВА, синтезированных как при относительно низкой, так и высокой температурах, наблюдается монотонное возрастание обоих показателей с увеличением содержания в сополимере звеньев ВА; при этом сополимеры, полученные при 140° , характеризуются повышенным индексом расплава и более низкой плотностью, что связано, по-видимому, с их меньшим молекулярным весом и большей разветвленностью полиметиленовой цепи.

На рис. 4 показана довольно подробно исследованная зависимость механических свойств сополимеров от их состава. Из рисунка видно, что вплоть до 11 мол.-%-ного содержания звеньев ВА сополимеры обладают весьма высокой разрывной прочностью, равной 250—280 kG/cm^2 ; при дальнейшем увеличении содержания звеньев ВА прочность сополимеров резко падает и при 20 мол.-% становится практически равной нулю. Относительное удлинение сополимеров с увеличением в них звеньев ВА от 0 до 20 мол.-% постепенно возрастает от 500 до 1100 %. Существенно, что при этом значительно возрастают также обратимые деформации сополимера — от 100 до 800 %. Аналогичные закономерности изменения механических свойств наблюдались и для относительно низкомолекулярных сополимеров этилена и ВА, полу-

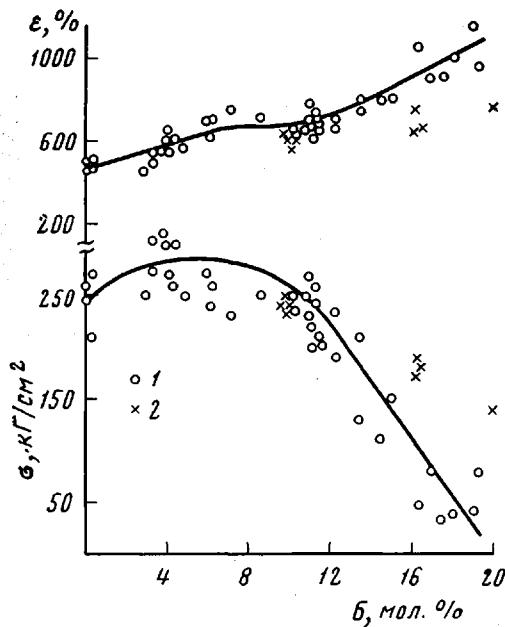


Рис. 4. Зависимость механических свойств сополимеров этилена с ВА от состава:
1 — при 140° в присутствии ПТВ, 2 — при 75° в присутствии ПЛ. Б — содержание звеньев ВА в сополимере, σ — прочность при растяжении, ϵ — разрывное удлинение

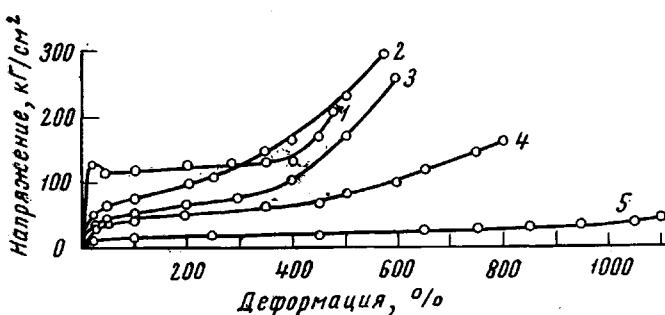


Рис. 5. Кривые растяжения сополимеров различного состава

Содержание звеньев ВА в сополимере (мол. %): 1 — 0, 2 — 4,5,
3 — 11, 4 — 14,5, 5 — 17,5

ченных при давлении $400 \text{ кг}/\text{cm}^2$ [5, 7], что было объяснено соответствующими изменениями морфологической структуры сополимеров [5]; приведенные в работе [7] кривые прочности и удлинения (сополимеры синтезированы в среде третичного бутилового спирта) отличаются более четко выраженным оптимумом. Из рис. 4 можно видеть некоторое отличие по

механическим свойствам сополимеров, синтезированных при 75°; в области относительно высоких содержаний звеньев ВА сополимеры обладают повышенной прочностью и меньшим относительным удлинением при разрыве, что, по-видимому, объясняется их более высоким молекулярным весом и меньшей разветвленностью.

На рис. 5 показана характерная картина изменения кривых растяжения в зависимости от состава сополимеров. Если у полиэтилена имеется четко выраженный предел текучести, характерный для типично кристаллического полимера, то для сополимеров наблюдается монотонный ход кривых, обусловленный пониженной кристаллическостью сополимеров и их повышенной эластичностью.

В табл. 2 приведены результаты испытания сополимеров различного состава на морозостойкость (при изгибе), из которых видно, что сополимеры при -70° обладают весьма высокой гибкостью и эластичностью.

Методом термогравиметрии исследована термостабильность сополимеров различного состава. На рис. 6 представлены кривые потерь в весе сополимеров и полиэтилена на воздухе. Как следует из рисунка, сополимеры характеризуются пониженной по сравнению с полиэтиленом термостабильностью, которая монотонно уменьшается по мере увеличения содержания в них звеньев ВА; согласно данным работы [8], это объясняется в первую очередь отщеплением от молекулы сополимера ацетатных групп. Однако сополимеры обладают достаточно высокой (учитывая их лучшую перерабатываемость) термостабильностью; разложение их в условиях снятия термогравиметрических кривых практически начинается лишь при 300°. Это подтверждается также результатами термообработки сополимеров с 4 и 11 мол. % ВА при 170 и 200° в течение 4 час., после которой не наблюдалось существенного изменения их состава (судя по результатам элементарного анализа). Понижение разрывной прочности сополимеров (в результате термического воздействия) того же порядка, что и у полиэтилена.

Рис. 6. Термогравиметрические кривые для сополимеров, содержащих звенья ВА (мол. %):
1 — 0, 2 — 4,8, 3 — 10,3,
4 — 13,5, 5 — 30,5

Полимеры с 4 и 11 мол. % ВА при 170 и 200° в течение 4 час., после которой не наблюдалось существенного изменения их состава (судя по результатам элементарного анализа). Понижение разрывной прочности сополимеров (в результате термического воздействия) того же порядка, что и у полиэтилена.

Как и следовало ожидать, с введением в полиэтилен полярных ацетатных групп ухудшаются диэлектрические свойства полимера. Зависимость их от состава приведена в табл. 1. Диэлектрическая проницаемость полученных сополимеров монотонно увеличивается от 2,3 до 3,8 (содержание ВА в сополимере 18 мол. %). Диэлектрические потери, как видно из табл. 1, более чувствительны к присутствию ацетатных групп: при введении в полиэтилен 4 мол. % ВА тангенс угла диэлектрических потерь резко возрастает (примерно в 40 раз). При дальнейшем увеличении содержания ацетатных групп в сополимере наблюдается значительно меньшее (примерно на порядок) возрастание диэлектрических потерь.

Большое влияние на кинетику сополимеризации и свойства образующихся продуктов оказывают давление и температура процесса. Изучение влияния этих параметров особенно необходимо в связи с тем, что синтез кристаллических сополимеров этилена, близких по своим свойствам к полиэтилену, осуществляется на установках высокого давления, работающих в области температур 170—270°. В литературе отсутствуют сколько-нибудь подробные сведения по этому вопросу; имеющиеся данные [9] носят весьма ограниченный характер как о давлении, так и о температуре.

Исследование влияния давления и температуры проводили при содержании ВА в исходной мономерной смеси около 10 мол.%, т. е. в условиях образования оптимального по своим свойствам сополимера. Условия и результаты опытов, проведенных в интервале давлений от 300 до 1600 кГ/см², представлены в табл. 3. Для поддержания постоянного соотношения мономеров в реакционной смеси по мере возрастания давления соответственно

Таблица 3
Влияние давления на скорость сополимеризации и свойства сополимеров
этилена с ВА
(140°, [ПТБ] = 0,31 · 10⁻³ моль/л)

Давление, кГ/см ²	Исходная концентрация мономеров, моль/л			Содержание ВА в исходной мономерной смеси, мол. %	Длительность реакции, часы	Конверсия, %	Содержание углерода в сополимере (по азотному анализу), вес. %	Содержание азота ВА в сополимере, мол. %	Индекс растворимости пластика, г/см ³	
	ВА	этilen	суммарная							
300	1,07	8,9	10,0	10,7	4,0	2,4	77,6	10,9	127	0,951
400	1,21	9,9	11,1	10,9	2,0	5,0	76,9	11,8	76	0,954
400	1,21	9,9	11,1	10,9	2,0	4,2	—	—	—	0,950
600	1,45	11,9	13,4	10,8	0,5	2,4	76,8	12,0	15,6	0,954
600	1,45	11,9	13,4	10,8	1,0	6,7	77,3	11,3	10,4	0,950
600	1,45	11,9	13,4	10,8	1,0	4,6	76,7	12,2	13,8	0,953
800	1,56	12,8	14,4	10,8	0,5	5,6	78,0	10,2	6,0	0,950
800	1,56	12,8	14,4	10,8	0,5	4,9	77,5	11,0	9,6	0,953
1000	1,62	13,6	15,2	10,7	0,5	6,3	77,3	10,7	7,8	0,954
1000	1,62	13,6	15,2	10,7	0,5	4,7	77,6	11,3	—	0,950
1000	1,62	13,6	15,2	10,7	0,5	5,9	77,5	11,0	1,0	0,952
1200	1,73	13,9	15,6	11,0	0,5	9,1	77,7	10,6	—	0,949
1200	1,73	13,9	15,6	11,0	0,5	7,5	78,6	9,2	0,33	0,947
1200	1,73	13,9	15,6	11,0	0,5	8,2	79,1	8,5	0,5	0,949
1400	1,73	14,1	15,8	10,9	0,5	12,6	78,8	8,8	0,3	0,947
1400	1,73	14,1	15,8	10,9	0,5	13,7	79,1	8,5	0,1	0,949
1600	1,73	14,2	15,9	10,9	0,25	9,5	78,9	8,8	—	0,952

Таблица 4
Влияние температуры на скорость сополимеризации и свойства сополимеров
этилена с ВА
(Давление 1000 кГ/см²)

Индикатор и его концентрация, моль/л	Температура, °C	Исходная концентрация мономеров, моль/л			Содержание ВА в исходной мономерной смеси, мол. %	Длительность реакции, часы	Конверсия, %	Содержание углерода в сополимере (по азотному анализу), вес. %	Содержание азота ВА в сополимере, мол. %	Индекс растворимости ВА, г/10 мин
		ВА	этilen	суммарная						
ПЛ (0,016)	75	1,8	14,3	16,1	11,2	1,5	2,6	77,1	11,6	0,2
	85	1,8	14,0	15,8	11,4	1,0	13,0	76,8	12,2	0,3
	95	1,8	13,8	15,6	11,5	0,25	12,4	77,3	11,3	1,1
	105	1,8	13,7	15,5	11,6	0,083	4,9	77,6	10,8	3,2
ПТБ (0,31 · 10 ⁻³)	120	1,67	13,9	15,6	10,7	3,0	3,6	77,4	11,0	—
	130	1,67	13,7	15,4	10,9	2,0	7,6	77,6	10,8	85—87
	140	1,67	13,4	15,1	11,0	1,0	7,8	77,4	11,0	79—84
	140	1,67	13,4	15,1	11,0	0,5	5,9	77,5	10,9	84—88
	140	1,67	13,4	15,1	11,0	1,0	6,3	77,3	11,3	80—84
	150	1,67	13,2	14,9	11,2	0,25	6,0	76,8	12,0	82—86
ПТБ (0,011 · 10 ⁻³)	160	1,67	13,0	14,7	11,3	0,167	27,6	78,1	10,0	82—88
	160	1,63	13,1	14,7	11,0	2,0	14,6	78,2	9,9	2,9
	180	1,60	12,8	14,4	11,1	0,5	8,1	78,3	9,7	90—94
	200	1,54	12,5	14,0	11,0	0,25	2,5	77,9	10,3	16,4
	220	1,51	12,2	13,7	11,0	0,167	1,7	77,2	11,5	45,5

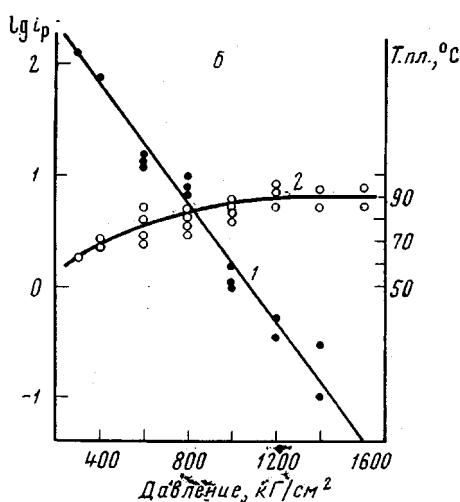
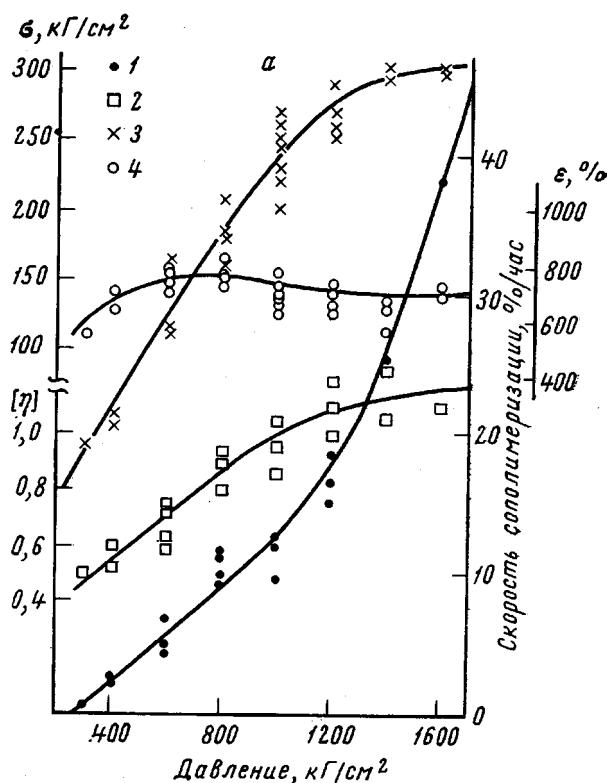


Рис. 7. Влияние давления:

а — на скорость сополимеризации (1), характеристическую вязкость (ксилол, 85°) (2), разрывную прочность (σ) (3), относительное удлинение (ε) (4) сopolимеров этилена с 11 мол.-% ВА; б — на индексе расплава (1) и температуру плавления (2) сopolимеров этилена с 11 мол.-% ВА

увеличению количества вводимого этилена повышали количество ВА; суммарная концентрация мономеров при этом увеличивается на 60 относительных процентов. Из данных о составе полученных сopolимеров следует, что давление практически не влияет на состав сopolимеров; некоторое уменьшение содержания звеньев ВА, наблюдаемое в продуктах, полученных при давлениях 1200—1600 кГ/см², по-видимому, объясняется

повышенной конверсией в этих опытах, в результате чего соотношение мономеров в реакционной системе сдвигалось в сторону увеличения содержания этилена.

Зависимость скорости и характеристической вязкости от давления характеризуется кривыми, представленными на рис. 7, а. Возрастание давления, как видно из этого же рисунка, обусловливает значительное увеличение разрывной прочности сополимера, позволяя, таким образом, полу-

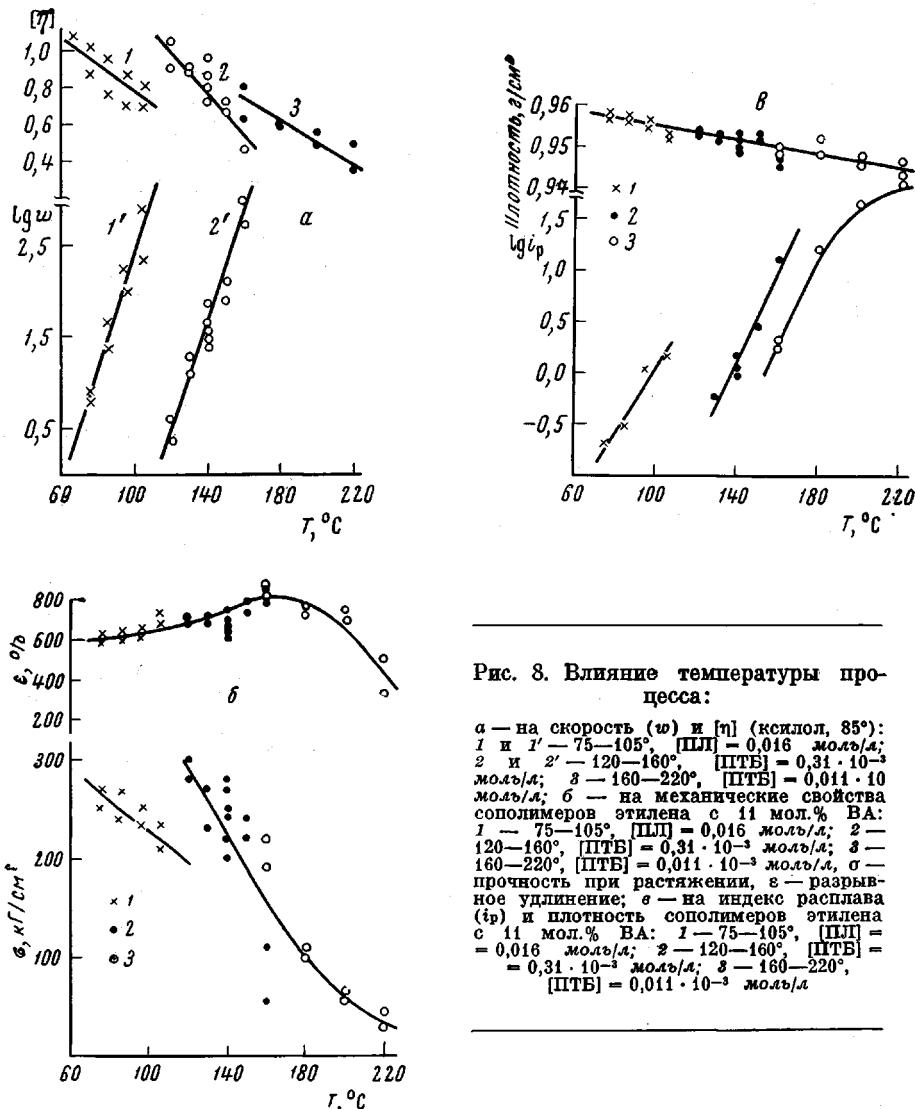


Рис. 8. Влияние температуры процесса:

а — на скорость (w) и $[\eta]$ (ксилол, 85°):
 1 и 1' — 75—105°, [ПЛ] = 0,016 моль/л;
 2 и 2' — 120—160°, [ПТБ] = 0,31 · 10⁻³ моль/л; 3 — 160—220°, [ПТБ] = 0,011 · 10⁻³ моль/л; б — на механические свойства сополимеров этилена с 11 мол.% ВА:
 1 — 75—105°, [ПЛ] = 0,016 моль/л; 2 — 120—160°, [ПТБ] = 0,31 · 10⁻³ моль/л; 3 — 160—220°, [ПТБ] = 0,011 · 10⁻³ моль/л, σ — прочность при растяжении, ε — разрывное удлинение; в — на индекс расплава (δ) и плотность сополимеров этилена с 11 мол.% ВА: 1 — 75—105°, [ПЛ] = 0,016 моль/л; 2 — 120—160°, [ПТБ] = 0,31 · 10⁻³ моль/л; 3 — 160—220°, [ПТБ] = 0,011 · 10⁻³ моль/л;

чать сополимеры, обладающие пределом прочности на разрыв около 300 кГ/см^2 ; относительное удлинение при этом существенных изменений не претерпевает. Влияние давления на температуру плавления и индекс расплава сополимера показано на рис. 7, б, из которого видно, что зависимость логарифма индекса расплава от давления имеет прямолинейный характер.

Условия и результаты опытов по выяснению влияния температуры на скорость процесса и свойства образующихся сополимеров представлены в табл. 4. Опыты были проведены в широком интервале температур с ис-

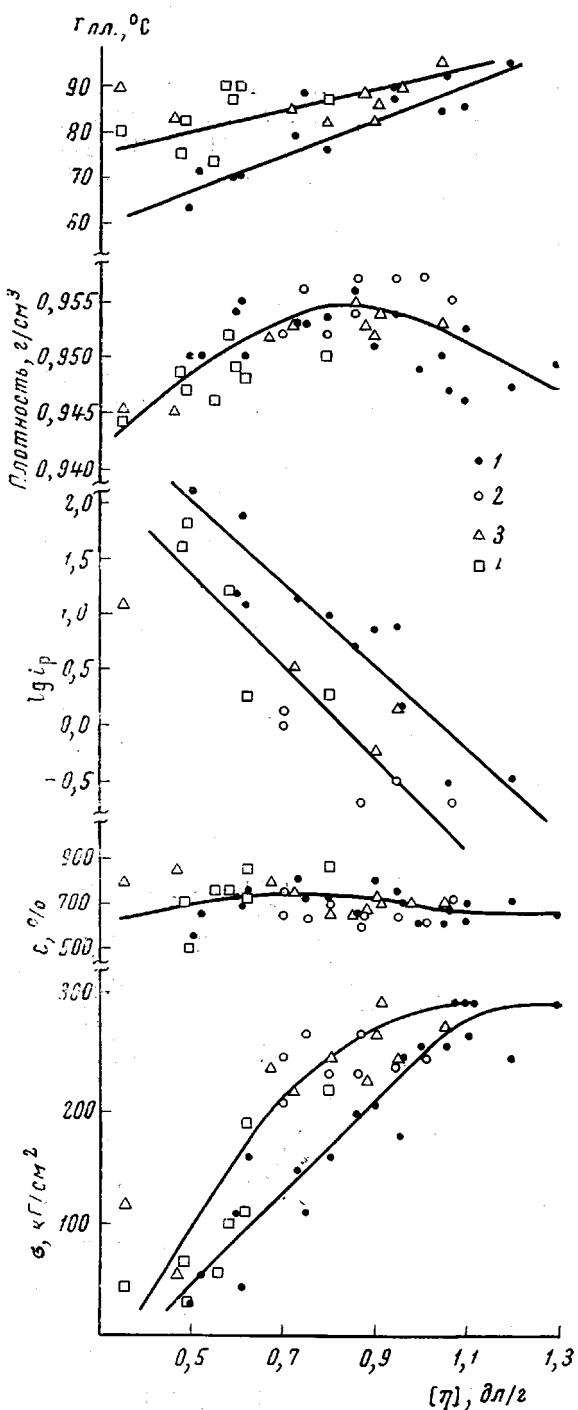


Рис. 9. Зависимость свойств сополимеров этилена с 11 % ВА от их характеристической вязкости (ксипол, 85°):

1 — изменение молекулярного веса измениением давления в интервале 300—1600 кГ/см², 2, 3, 4 — изменение молекулярного веса с изменением температуры в интервале 75—105° (2), 120—160° (3) и 160—220° (4). σ — прочность при растяжении, ϵ — разрывное удлинение, i_p — индекс расплава

пользованием в качестве инициаторов ПЛ и ПТБ при двух концентрациях последнего. Применением различных инициаторов и концентраций достигалось относительно равномерное течение процесса, регулируемое во времени. С повышением температуры от 75 до 220° уменьшалось количество вводимого этилена, поэтому для поддержания постоянного исходного соотношения мономеров соответственно уменьшали и количество загружаемого ВА (см. табл. 4).

Из данных о составе полученных сополимеров видно, что в условиях высокого давления температура процесса не оказывает существенного влияния на зависимость состава сополимера от состава исходной смеси; содержание звеньев ВА в полученных образцах колеблется в пределах 10—12 %. При повышении температуры процесса наблюдается закономерное возрастание скорости сополимеризации и снижение молекулярного веса продуктов (рис. 8, а). Энергия активации для процесса, инициированного ПТБ, равна 42 ккал/моль, при сополимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты — 35 ккал/моль. Влияние температуры процесса на механические свойства сополимеров показано на рис. 8, б, а на плотность и индекс расплава — на рис. 8, в; данные о температурах плавления приведены в табл. 4. Кривая зависимости относительного удлинения проходит через максимум при 150—180°, что, по-видимому, связано с увеличением разветвленности полиметиленовой цепи. Именно

этим, а также понижением молекулярного веса объясняется возрастание индекса расплава и уменьшение плотности сополимера (рис. 8, в).

Из вышеизложенного следует, что влияние давления и температуры сводится в основном к изменению молекулярного веса и разветвленности сополимера (за счет количества коротких и длинных боковых алкильных цепей), определяющих в значительной степени физико-механические свойства сополимера. Это отражено на рис. 9, на котором представлена зависимость изученных свойств от характеристической вязкости сополимеров, содержащих примерно 11 мол.% ВА. Из рис. 9 видно, что $[\eta]$ весьма существенно влияет на прочность сополимера, его индекс расплава, плотность и температуру плавления; относительное удлинение практически не зависит от $[\eta]$ в изученном интервале значений последнего. Обращает на себя внимание зависимость плотности от $[\eta]$, которая проходит через оптимум при $[\eta] = 0,8-1,0 \text{ дL/g}$.

Таким образом, регулируя состав сополимеров этилена с ВА и его молекулярный вес (а также, видимо, и разветвленность полиэтиленовых участков сополимерной цепи), можно в весьма широком диапазоне менять свойства сополимеров и получать на основе полиэтилена модифицированные продукты, превосходящие полиэтилен по ряду показателей и, что особенно важно, обладающие интересным комплексом свойств.

Выводы

1. Синтезированы кристаллические сополимеры этилена с винилацетатом при давлении 300—1600 kG/cm^2 и температуре 75—220° при различных соотношениях мономеров в присутствии в качестве инициаторов перекиси лауроила и перекиси третичного бутила.
2. Изучено влияние соотношения мономеров, давления и температуры процесса на скорость сополимеризации, состав, молекулярный вес и свойства сополимеров.
3. Исследована зависимость физико-механических свойств сополимеров этилена с винилацетатом от их состава и характеристической вязкости.
4. Методом термогравиметрии исследована термостабильность сополимеров этилена с различным содержанием звеньев винилацетата.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по переработке нефти

Поступила в редакцию
25 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Haussk, Makcr. Design. Engng 62, 101, 1965.
2. R. D. Burkhardt, N. L. Zutty, J. Polymer Sci., A1, 1137, 1963.
3. P. A. Тертерян, А. И. Динцес, М. В. Рысаков, Нефтехимия, 3, 719, 1963.
4. F. E. Brown, G. E. Ham, J. Polymer Sci., A2, 3623, 1964.
5. В. А. Карагин, М. Б. Константинопольская, Р. А. Тертерян, З. Я. Берестнева, Докл. АН ССРР, 164, 112, 1965.
6. L. B. Nielsen, J. Polymer Sci., 42, 357, 1960.
7. H. Bartl, J. Peter, Kautschuk und Gummi, 1961, N 2, 23.
8. E. M. Barall, R. S. Porter, J. F. Johnson, Analyt. Chem., 35, 73, 1963.
9. Р. А. Тертерян, А. И. Динцес, М. В. Рысаков, Нефтехимия, 5, 340, 1965.

MODIFICATION OF POLYETHYLENE BY COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AT HIGH PRESSURE

R. A. Terteryan, Yu. I. Barash, L. N. Shapkina

Summary

Radical copolymerization of ethylene with vinylacetate at 300—1600 atm and 75—220°C and at different monomers ratio in presence of lauroyl and tert. butyl peroxides has been studied. Copolymers behavior in dependence on composition and molecular weight has been investigated.