

УДК 541.64:544.313.1

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАДИКАЛЬНУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Иванов В. И., Фрейман А. Е.

Исследована сополимеризация этилена с винилацетатом при давлении 25 МПа и 383 К в различных растворителях. Определены константы передачи цепи на растворитель для всего исследованного ряда. Показано, что концентрация растворителя в реакционной смеси существенно влияет на скорость сополимеризации и выход сополимера. Определены общие скорости сополимеризации в разных растворителях. Изучено влияние растворителя на механизм обрыва цепи. Определен порядок реакции по концентрации инициатора для трех растворителей. Показано, что реакционная система в изученных условиях в присутствии сополимера является гетерофазной.

Сополимеры этилена с винилацетатом (ВА) находят широкое применение в самых различных отраслях народного хозяйства в качестве термопластичных смол и модификаторов пластических масс, в виде пленок и в производстве горячих адгезивов. В последнее время возрос также интерес к использованию сополимеров этилена с ВА в качестве модифицирующих добавок к нефтепродуктам [1, 2]. Получение подобных сополимеров осуществляют радикальной сополимеризацией этилена с ВА двумя различными способами: при высоком давлении (от 150 до 300 МПа) в массе и при давлении до 30 МПа в среде органического растворителя [1]. Последний может заметно влиять не только на свойства получаемого сополимера, но и на кинетику сополимеризации. В качестве возможных причин подобного действия рассматриваются такие, как влияние растворителя на скорость распада инициатора, образование комплексов между молекулами инициатора и растворителя или растворителя и растущего макrorадикала, изменение активности радикалов при передаче цепи на растворитель, изменение вязкости реакционной смеси, а также различная растворимость этилена в растворителях [3–5]. Кроме того, хотя скорости радикальных реакций в отличие от ионных обычно значительно менее чувствительны к изменению полярности растворителя [6], в работе [4] указывается на существенную роль взаимодействия растворителя с полярными мономерами, в частности с ВА. Однако все приведенные факторы не позволяют полностью выяснить роль растворителя в сополимеризации этилена с ВА.

Настоящая статья посвящена исследованию влияния типа и концентрации растворителя на сополимеризацию этилена с ВА.

Сополимеризацию этилена с ВА проводили в автоклавном реакторе емкостью 1,88 л с перемешивающим устройством (трехзаходная мешалка, скорость вращения 20 с⁻¹).

Влияние растворителя на выход и физико-химические свойства сополимеров изучали при 383±1 К; в качестве инициатора использовали перекись лауроила. Средняя концентрация ее во всех опытах составляла при исследовании зависимости выхода сополимера от растворителя 8·10⁻⁴ моль/л, а при определении констант передачи цепи на растворитель $C_s = 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Начальная концентрация ВА в реакционной смеси составляла в этих опытах 1,35 моль/л (0,125 л/л).

При определении порядка реакции по концентрации инициатора температуру во всех опытах поддерживали равной 373±0,5 К; в качестве инициатора применяли трет-бутилпербензоат (ТБПБ). В различных опытах использовали следующие концентрации ТБПБ: 13,3·10⁻³; 20,0·10⁻³; 26,6·10⁻³; 39,9·10⁻³; 53,2·10⁻³ моль/л. При этом в течение реакционного периода (не более 0,5 ч) концентрацию инициатора припи-

Таблица 1

Сополимеризация этилена с ВА в различных растворителях
 (Давление 25 МПа, 383 К, концентрация перекиси лауроила $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Растворитель	Концентрация растворителя, моль/л	\bar{M}_n сополимера	Содержание звеньев ВА в сополимере, мол. %	Растворитель	Концентрация растворителя, моль/л	\bar{M}_n сополимера	Содержание звеньев ВА в сополимере, мол. %
Гептан	0,364	9370	19,7	Этилацетат	0,544	7180	19,0
	1,091	7670	17,1		1,632	7510	22,5
	1,819	7010	18,7		2,720	5390	22,2
	2,365	5765	17,7		3,536	5260	24,2
	2,911	5638	18,8		4,351	4335	25,6
	3,638	4443	19,1		5,441	3684	24,2
Циклогексан	0,493	7730	16,1	Метилэтилкетон	0,595	2466	16,6
	1,480	5780	17,1		1,785	1303	15,7
	2,466	4987	17,1		2,975	684	19,1
	3,204	4020	18,9		3,868	608	18,4
	3,944	3513	23,9		4,761	403	22,0
	4,933	3022	22,1		Изопропиловый спирт	0,696	4250
Толуол	0,501	4960	17,1		2,088	4040	24,4
	1,504	4150	22,7		3,479	1975	18,3
	2,505	3250	24,2		4,521	1390	26,1
	3,261	2665	24,4		5,569	1025	22,4
	4,011	1981	23,5		6,957	896	28,7
	5,012	1515	27,2		Этилцеллозольв	0,550	5970
Диоксан	0,624	5825	20,2		1,651	4010	17,9
	1,873	4800	18,6		2,751	2900	17,9
	3,122	3213	19,3		3,577	2015	20,9
	4,059	2955	19,5		4,402	1776	22,8
	4,995	2444	23,9		5,503	1530	30,0
	6,244	1684	26,1				

Примечание. Для изучения были выбраны следующие (одинаковые для всех растворителей) объемные концентрации: 0,053; 0,160; 0,266; 0,346; 0,426; 0,532 л растворителя на 1 л реакционного объема.

Таблица 2

Физико-химические характеристики растворителей

Растворитель	Температура кипения, К	Плотность при 293 К, кг/л	Дизлектрическая проницаемость при 298 К [6]	Фактор полярности при 298 К, кДж/моль [6]	$C_S \cdot 10^3$	$\sigma \cdot 10^3$
Гептан	371,4	0,684	1,9 *	129 *	6,3	0,21
Циклогексан	353,8	0,779	2,0	130	9,3	0,62
Толуол	383,6	0,867	2,4	142	21,5	0,47
Диоксан	374,4	1,033	2,2	150	15,5	0,86
Этилацетат	350,1	0,900	6,0	159	6,1	0,44
Метилэтилкетон	352,5	0,805	18,5	173	110,9	5,30
Изопропиловый спирт	355,4	0,785	18,3	203	33,0	2,06
Этилцеллозольв	408,1	0,931	15,9 **	219 **	22,3	1,32

* Для гексана.

** Для метилцеллозольва.

мали постоянной, поскольку ее изменение в ходе определения не превышало 2% (константа скорости распада ТБПБ при 373 К составляла $9,63 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹).

Загрузку этилена во всех опытах проводили до давления в реакторе 25 МПа. В ходе реакции мономеры не добавляли.

В качестве растворителей использовали гептан, циклогексан, толуол, 1,4-диоксан, изопропиловый спирт,monoэтиловый эфир этиленгликоля — этилцеллозольв, этилацетат, метилэтилкетон. Концентрацию каждого растворителя в реакционной смеси варьировали в диапазоне от 0 до 6,0 моль/л (от 0 до 0,55 л/л).

Выход сополимера определяли по общему количеству образующегося нелетучего продукта. Скорость сополимеризации рассчитывали с помощью калибровочных кривых по падению давления в ходе реакции.

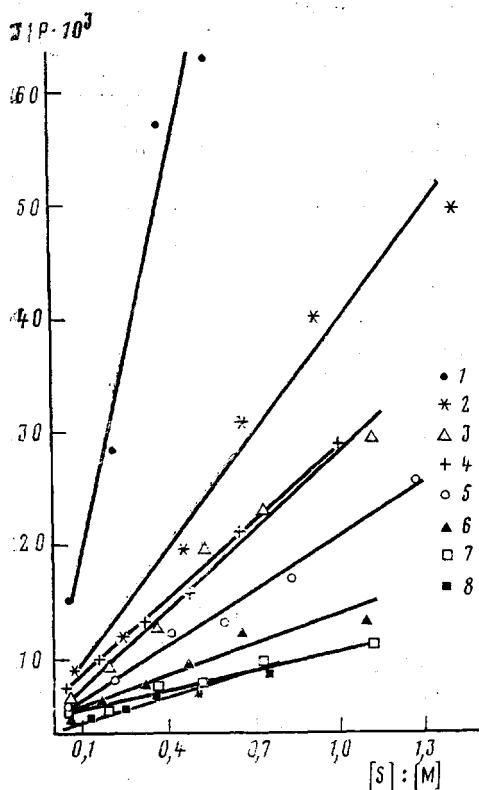


Рис. 1

Рис. 1. Влияние относительной концентрации растворителя в реакционной смеси на степень полимеризации сополимеров этилена с ВА: 1 — метил-этилкетон, 2 — изопропиловый спирт, 3 — этилцеллозолив, 4 — толуол, 5 — диоксан, 6 — циклогексан, 7 — этилацетат, 8 — гептан

Рис. 2. ММР сополимеров этилена с ВА, получаемых сополимеризацией в среде циклогексана при перемешивании (а) и без перемешивания реакционной среды (б): 1 — распределение по С—Н-связям, 2 — по С=О-связям

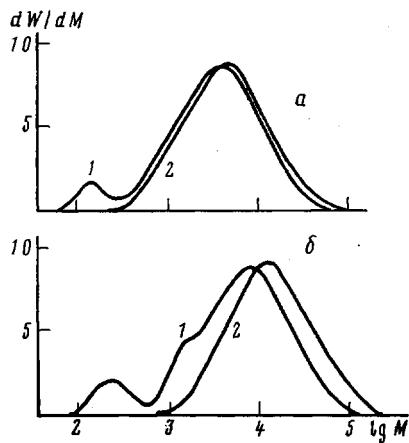


Рис. 2

Средний состав полученных сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре «Перкин — Элмер 577», ММР и среднечисленную молекулярную массу — методом гель-хроматографии на приборе фирмы «Дюпон» (модель 870).

Применяемый этилен нефтяного происхождения содержал 99,94 об. % основного вещества, ВА — 99,90 вес. %, растворителя — не менее 99,80 % вес. % и перекиси — не менее 95,0 вес. %.

В табл. 1 приведены условия получения и характеристики сополимеров, синтезированных в различных растворителях.

Литературные данные [7] не позволяют однозначно сравнить C_s для исследованных растворителей (вследствие значительной зависимости C_s от условий определения); с целью их сравнения при условиях синтеза на основании данных табл. 1 были определены C_s для всего ряда выбранных растворителей (рис. 1). Расчет C_s проводили по методу наименьших квадратов из выражения [3, 8]

$$P^{-1} = P_0^{-1} + C_m + C_1 \frac{[I]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{M},$$

где P — степень полимеризации, P_0 — степень полимеризации в массе, C_m , C_1 — константы передачи цепи соответственно на мономер и инициатор, $[S]$, $[M]$, $[I]$ — мольные концентрации в реакционной смеси растворителя, мономера и инициатора соответственно.

Поскольку сополимеризацию проводили при малых (до 3,0 %) степенях превращения, при расчете C_s принимали, что мольное отношение растворитель : мономер постоянно. Кроме того, пренебрегали передачей цепи на инициатор (вследствие относительно малой величины мольного отношения инициатор : мономер) и этилен (из-за низкого значения константы передачи цепи на этилен), а константа передачи цепи на ВА, определенная для сополимеризации этилена с ВА в массе при этих условиях, составила $5,4 \cdot 10^{-3}$.

В табл. 2 приведены значения C_s , средняя квадратичная ошибка определения σ , а также некоторые физические константы исследованных растворителей.

Как видно из сопоставления табл. 1 и 2, прямой корреляции между составом полученных сополимеров и полярностью растворителя проследить не удается. Отсутствует также корреляция между составом полученных сополимеров и концентрацией растворителя, а следовательно, между составом сополимеров и концентрацией этилена в реакционной смеси (изменение концентрации растворителя при постоянных давлении, температуре и концентрации ВА приводит к изменению концентрации этилена и соотношения этилен : ВА). Это, по-видимому, является следствием гетерофазности реакционной системы. Согласно работе [9], для аналогичной реакционной системы (растворитель бензол) в случае ее гетерофазности состав сополимера может практически не зависеть от концентрации этилена в реакционной смеси. В работе [10] для сополимеризации этилена с ВА в массе в аналогичных условиях показано, что с образованием сополимера система из гомофазной переходит в гетерофазную. При сополимеризации в присутствии растворителя фазовое состояние реакционной системы будет существенно зависеть от его типа и концентрации.

Поскольку при гетерофазной сополимеризации рост цепи может происходить одновременно в нескольких фазах и на границе раздела между ними, сополимеры, полученные в каждой из фаз, будут различаться значениями ММ, и ММР может оказаться отличным от мономодального [11]. Кроме того, если относительная растворимость сополимеризующихся мономеров в полимерной фазе неодинакова, то их концентрации в полимерной и мономерной фазах будут различаться. Следствием этого, а также разных скоростей образования полимера в каждой из фаз должна быть композиционная неоднородность получаемых сополимеров.

Рассмотрение ММР полученных сополимеров (рис. 2) подтверждает предположение о гетерофазности изучаемой реакционной системы при выбранных условиях. Большинство полученных ММР оказалось полимодальными, а большинство сополимеров — композиционно-неоднородными, несмотря на перемешивание реакционной среды. При сополимеризации в отсутствие перемешивания композиционная неоднородность еще более возрастила, причем, как правило, ВА был обогащен высокомолекулярный сополимер.

Следует также принять во внимание, что сополимер весьма ограниченно растворим в изученных растворителях, за исключением толуола [12]. Его растворимость убывает в ряду толуол — гептан, циклогексан — этилацетат — метилэтилкетон — диоксан — изопропиловый спирт — этилцеллозольв. Поэтому растущие полимерные радикалы свернуты в клубки различной плотности в зависимости от растворителя, и активный конец радикала с большой вероятностью может быть окклюдирован в клубке, что как и

Таблица 3

Порядок реакции по концентрации инициатора при сополимеризации этилена с ВА в присутствии растворителей и в массе
(Давление 25 МПа, 373 К)

Растворитель	Концентрация растворителя, моль/л	Порядок реакции по концентрации инициатора	σ
Циклогексан	0,98	0,53	0,028
	2,46	0,63	0,019
	3,95	0,57	0,050
Толуол	1,01	0,41	0,013
	2,51	0,41	0,039
	4,01	0,45	0,054
Метилэтилкетон	1,19	0,38	0,020
	2,97	0,33	0,020
	4,76	0,25	0,014
В массе	—	0,48	0,021

Примечание. Для изучения были выбраны следующие (одинаковые для исследованных растворителей) объемные концентрации: 0,106; 0,266; 0,426 л растворителя на 1 л реакционного объема.

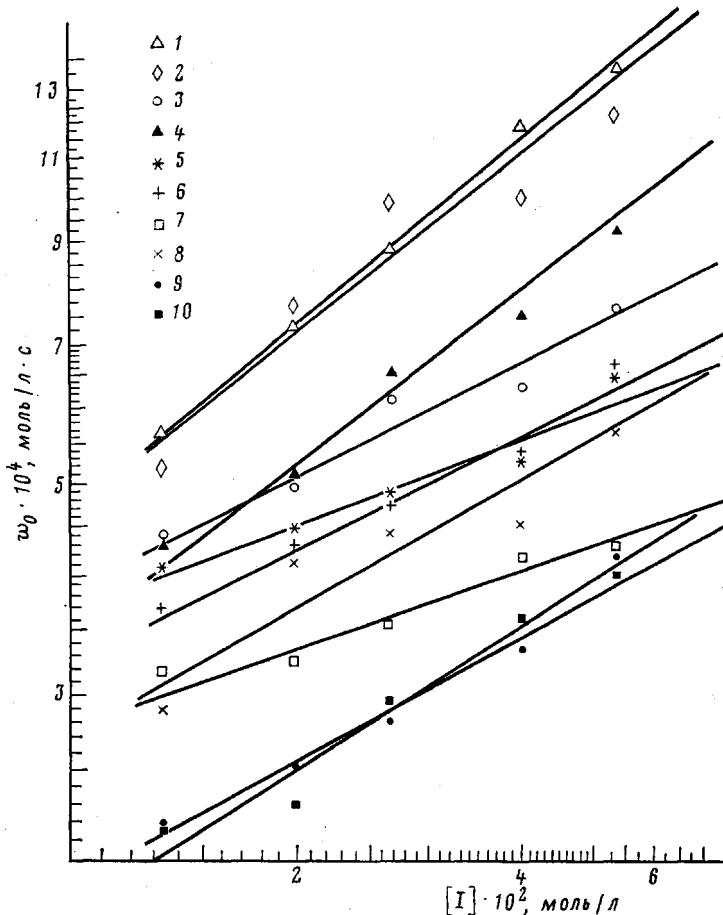


Рис. 3. Зависимость начальной скорости сополимеризации этилена с ВА в среде растворителя от концентрации инициатора в реакционной смеси: 1 — циклогексан (2,46 моль/л); 2 — циклогексан (3,95 моль/л); 3 — метилэтилкетон (1,19 моль/л); 4 — циклогексан (0,98 моль/л); 5 — метилэтилкетон (2,97 моль/л); 6 — толуол (1,01 моль/л); 7 — метилэтилкетон (4,76 моль/л); 8 — толуол (2,51 моль/л); 9 — толуол (4,01 моль/л); 10 — без растворителя

коалесценция радикала с частицами неактивного сополимера, снижает его реакционную способность. В соответствии с этим уменьшаются скорости всех радикальных реакций, но в первую очередь — бимолекулярного обрыва как наиболее чувствительного к окклюзии, поскольку в случае этой реакции должны прийти в соприкосновение два защищенных полимерными цепями радикала [8]. Согласно этому в полимерной фазе должен образоваться более высокомолекулярный продукт, обогащенный лучше растворимым в сополимере ВА, что хорошо коррелирует с экспериментальными данными. На реакции роста и передачи цепи на мономер окклюзия влияет только в той степени, в которой полимерный барьер препятствует диффузии мономера к радикалам; при умеренных степенях окклюзии определяющим фактором является снижение скорости бимолекулярного обрыва, в результате чего общая скорость полимеризации увеличивается. Порядок реакции по концентрации инициатора в случае окклюзионной полимеризации может быть более 0,5 [8]. С целью определения порядка реакции по концентрации инициатора было проведено исследование кинетики сополимеризации этилена с ВА в циклогексане, метилэтилкетоне и толуоле. В работе [13] в аналогичных условиях для сополимеризации этилена с ВА в бензоле (мольное отношение растворитель : мономер = 1) порядок реакции по концентрации инициатора составил 0,5.

На рис. 3 приведена зависимость начальной скорости сополимеризации этилена с ВА от концентрации инициатора для различных растворителей.

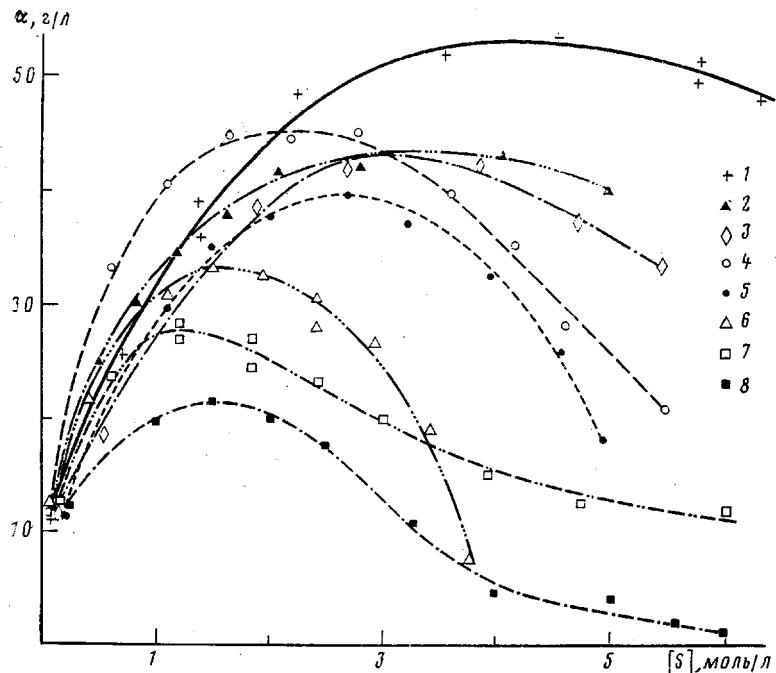


Рис. 4. Зависимость выхода сополимера этилена с ВА от концентрации растворителя: 1 – изопропиловый спирт, 2 – диоксан, 3 – этилацетат, 4 – этилцеллозоль, 5 – циклогексан, 6 – гептан, 7 – метилэтилкетон, 8 – толуол

На основании приведенных данных по методу наименьших квадратов был определен порядок реакции по концентрации инициатора в присутствии различных растворителей. Значения этой величины, а также среднеквадратичная ошибка определения приведены в табл. 3. Как видно, порядок реакции по концентрации инициатора может меняться в зависимости от растворителя, т. е. изменяется механизм обрыва цепи. При сополимеризации в массе степень окклюзии активных концов растущих радикалов в полимерной фазе велика, диффузия мономеров к ним сильно затруднена, скорости роста и обрыва относительно невелики, мала и общая скорость сополимеризации.

При проведении сополимеризации в присутствии небольших количеств любого растворителя степень окклюзии в полимерной фазе снижается, что в первую очередь сказывается на увеличении скорости роста, и общая скорость сополимеризации возрастает.

В случае «плохого» растворителя при увеличении его концентрации, несмотря на снижение степени окклюзии в полимерной фазе, скорость роста продолжает увеличиваться быстрее, чем скорость обрыва, и общая скорость сополимеризации возрастает. Она достигает максимума, когда прекращается опережающее увеличение скорости роста по сравнению со скоростью обрыва; возможно, также начинает сказываться уменьшение концентрации одного из мономеров – этилена.

При использовании в качестве растворителя метилэтилкетона, имеющего очень высокую C_s (табл. 1), с увеличением его концентрации облегчается бимолекулярный обрыв цепи, как благодаря образованию небольших, а следовательно, более подвижных радикалов, так и за счет снижения степени самоокклюзии отдельных полимерных радикалов. Этим, а также аномально низкими значениями порядка реакции по концентрации инициатора в присутствии МЭК, по-видимому, объясняются сравнительно низкие скорость реакции и выход сополимера в среде МЭК. Полученный в присутствии МЭК порядок реакции по концентрации инициатора, вероятно, обусловлен возрастающей ролью передачи цепи первичным радикалом инициатора на растворитель с последующей непосредственно за этим ги-

белью части образовавшихся радикалов МЭК за счет рекомбинации или диспропорционирования.

Толуол в отличие от остальных изученных растворителей относительно хорошо растворяет сополимер, поэтому при увеличении его концентрации наряду со скоростью роста увеличивается скорость бимолекулярного обрыва и быстро достигается максимум общей скорости, которая является наименьшей для всего ряда изученных растворителей. Низкая скорость реакции в толуоле может быть обусловлена также образованием при передаче цепи на толуол резонансно-стабилизированного малоактивного радикала [5].

Приведенные данные по кинетике сополимеризации хорошо коррелируют с представленными на рис. 4 зависимостями выхода сополимера от концентрации растворителя в реакционной смеси. Из рисунка следует, что не только тип растворителя, но и его концентрация существенно влияет на скорость сополимеризации и выход сополимера. Вследствие этого при сравнении выхода в различных растворителях следует указывать относительную концентрацию последних и учитывать, что сравнение при других концентрациях может привести к совершенно иному соотношению.

Таким образом, при выборе растворителя для получения обладающих заданными свойствами сополимеров этилена с ВА наряду с физико-химическими характеристиками растворителя следует учитывать растворимость в нем образующегося сополимера и фазовое состояние реакционной системы при выбранных параметрах синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. И., Аксенов В. И., Захарова Э. Л., Динцес А. И. Хим. и технол. топлив и масел, 1982, № 9, с. 42.
2. Иванов В. И., Башкатова С. Т., Захарова Э. Л. Динцес А. И. Хим. и технол. топлив и масел, 1982, № 3, с. 44.
3. Людеш Ф. Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов. М.: Мир, 1966. 146 с.
4. Van Der Meer R., Aarts M. W. A. M., German L. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 4, p. 1347.
5. Wisotsky M. J., Kober A. E. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 4, p. 849.
6. Райхардт Х. Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973. 150 с.
7. Mortimer G. A. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 6, p. 1513, 1535, 1543.
8. Бэмфорд К., Барб У., Дженкис А., Онъон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М., 1961. 345 с.
9. Leder F., Wisotsky M. J. J. Polymer Sci. A-1, 1972, v. 10, № 2, p. 447.
10. Rätzsch M., Schneider W., Musche D. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 3, p. 785.
11. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. Л.: Наука, 1965. 267 с.
12. Zimmerman A. B., Fischer J. Adhes. Age, 1975, v. 18, № 9, p. 29.
13. Rätzsch M., Musche D. Plaste und Kautschuk, 1974, B. 21, № 1, S. 16.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по переработке нефти

Поступила в редакцию
5.IX.1983

SOLVENT EFFECT IN RADICAL COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH VINYL ACETATE

IVANOV V. I., FREIMAN A. Ye.

Summary

Copolymerization of ethylene with vinyl acetate at 25 MPa pressure and 383 K in various solvents has been studied. The constants of chain transfer to solvent were determined for all the range under study. The concentration of the solvent in reaction mixture was shown to affect essentially the rate of copolymerization and the yield of the copolymer. The total rates of copolymerization in various solvents were found. The effect of the solvent on the mechanism of chain termination was studied. The order of the reaction towards the concentration of initiator was found for three solvents. The reaction system in conditions under study in the presence of copolymer was shown to be the heterophase one.