

УДК 541(24+64)

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ММР ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ
И РАСЧЕТ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

*Будтов В. П., Поляков З. Н., Гутин Б. Л.,
Беллев В. М., Пономарева Е. Л.*

Методами скоростной седиментации и гель-проникающей хроматографии определено ММР и длинноцепочечная разветвленность цепей полиэтилена высокого давления. Проведена идентификация модели процесса полимеризации полиэтилена при высоком давлении в трубчатом реакторе и рассчитаны константы определяющих химических реакций.

В последнее время все большее значение приобретает вопрос о моделировании химических процессов в связи с получением полимеров заданной молекулярной структуры. Решение задачи можно упростить, если провести решение обратной задачи: по известным параметрам структуры, в частности ММР, рассчитать константы химических реакций [1, 2]. В этом плане исследование ММР полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и расчет констант определяющих стадий полимеризации представляет большой интерес как с практической, так и с научной точки зрения. Необходимо отметить, что эта задача не была решена до сих пор из-за отсутствия полной информации о процессах тепломассопереноса, о ММР и кинетике химических реакций для процесса полимеризации ПЭВД.

В данной работе проведены измерения ММР параметров и длинноцепочной разветвленности ПЭВД, а также обсужден вопрос об идентификации модели процесса полимеризации и рассчитаны константы скоростей определяющих химических реакций.

Определение ММР ПЭВД. Образцы ПЭВД получены в трубчатом двухзонном реакторе «Полимир-50». Седиментационные измерения ПЭВД проводили на ультрацентрифуге Г-120 фирмы «МОМ» (Венгрия), оснащенной высокотемпературным ротором и блоком терmostатирования, что позволяет проводить измерения при температурах от 20 до 150°. Измерения проводили при 110° в α-бромнафталине, скорость вращения ротора 40 000 об/мин. На рис. 1 приведены типичные распределения по S_0 для образцов ПЭВД.

Гель-проникающий анализ ПЭВД был проведен на хроматографе фирмы «Waters GPC-200» в ортодиихлорбензole (ОДХБ) при 135° на колонках, наполненных макропористым стеклом МПС-1100, МПС-250 и силикагелем 19 Å. Скорость потока растворителя 1,2 мл/мин, концентрация проб 0,4 об. %. В качестве стабилизатора использовали ионол в концентрации 0,1 об. %. На рис. 2 приведены типичные хроматограммы образцов. Измерения распределения одного и того же образца проводили по крайней мере 3 раза. Калибровку хроматографа проводили по полистирольным стандартам с использованием принципа универсальной калибровки. Кроме того, был также измерен стандартный образец ПЭ SRM 1475. Полученные результаты для SRM 1475 близки к паспортным данным. Было измерено и несколько линейных образцов ПЭ с независимо определенными характеристиками.

Необходимо отметить, что сочетание двух фракционирующих методов позволяет избежать ошибок, обычно возникающих при анализе ММР полидисперсных образцов. Так, в аналитических ультрацентрифугах не удается достаточно надежно определить низкомолекулярную часть ММР. Для построения nomogramмы $\lg S - V_{\text{эл}}$ мы использовали точки кривой ММР с интегральной долей более 0,2. Однако хроматограф позволяет надежно определить эту часть распределения, и в окончательных расчетах нам удалось избежать этого недостатка измерений в ультрацентрифуге. Наличие двух методик позволяет получать более точные данные и в высокомолекулярной области ММР.

Измерения характеристической вязкости $[\eta]$ проводили в ОДХБ при 135° в вискозиметре типа Уббелоде. Время течения чистого растворителя 69,5 с. Для линейных образцов ПЭ и ПС были получены соотношения

$$[\eta] = 1,38 \cdot 10^4 M^{0,69} \text{ для ПС}$$

$$[\eta] = 5,25 \cdot 10^4 M^{0,88} \text{ для ПЭ}$$

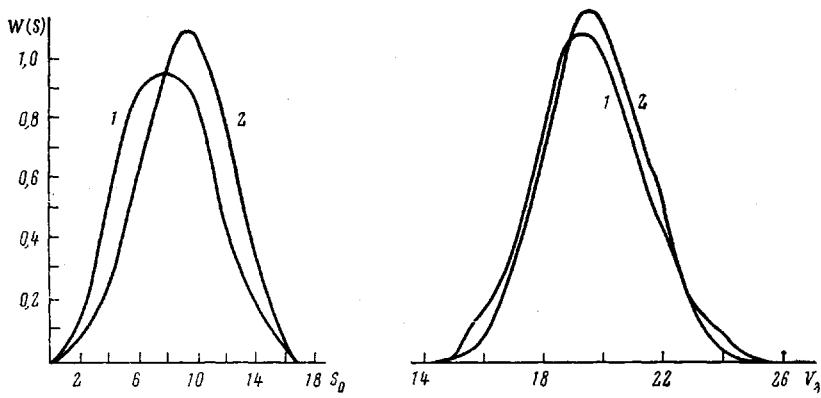


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Распределение по S образцов ПЭВД. Здесь и на рис. 2, 3 1 – образец 4, 2 – образец 2 (табл. 1)

Рис. 2. Хроматограммы образцов ПЭВД

Использование для одного и того же образца распределения по коэффициентам седиментации S и элюационным объемам V_{el} позволяет определить распределение по ММ без каких-либо предположений о виде длинноцепной разветвленности и связи между числом ветвлений и ММ [3]. Ранее [4] было показано, что между величинами S и V_{el} существует соотношение

$$\lg S_p = \lg K_S + (1+b)\Phi(V_p) - \lg(hG^{(1-b)/3b}), \quad (1)$$

где S_p и V_p – величины S и V_{el} для разветвленных образцов, K_S – коэффициент в соотношении $S_n = K_S M^{1-b}$, $\Phi(V_p)$ – кривая, описывающая калибровку хроматографа, $h = S_n/S_p$, $G = [\eta]_p/[\eta]_n$ при заданной ММ.

Для определения ММ через выбранную точку кривой $\lg S_p - V_p$ проводится прямая с наклоном bC_2 , где C_2 – коэффициент в соотношении $\Phi(V) = C_1 - C_2 V_{el}$. Здесь мы приняли, что величина G равна отношению радиусов инерции разветвленного и линейного образцов. Пересечение этой прямой с зависимостью $\lg S_n - V_n$ позволяет по соответствующему значению S (или V_{el}) рассчитать ММР и ММ исследуемого полимера. Более подробно методика расчета ММР опубликована в работе [4].

Полученные подобным образом распределения по ММ приведены на рис. 3. Расчитанные значения среднечисленной и средневесовой ММ (M_n , M_w) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение экспериментальных и расчетных молекулярных характеристик ПЭ

Образец, №	ГПХ + скоростная седиментация			Расчет			
	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_n/M_w	\bar{B}_n
1	33	190	5,8	33	208	6,3	0,46
2	20	150	7,5	25	150	6,8	0,17
3	20	160	8,0	28	150	5,4	0,20
4	38	200	5,3	33	202	6,0	0,46
5	30	180	6,0	31	142	4,7	0,23

Расчет констант скоростей определяющих химических стадий. Кинетическая схема элементарных реакций полимеризации этилена под высоким давлением учитывает следующие стадии: инициирование, рост цепи, передачу цепи на мономер, модификатор, полимерную молекулу и обрыв диспропорционированием [1, 2]. Соответственно константы скоростей этих реакций k_i , k_p , k_{pm} , k_{pr} , k_{pp} , k_o зависят как от температуры T , так и от давления p в виде зависимости

$$k_i = K_{i_0} \exp \left[-\frac{E_i + \Delta V_i (p - p_0)}{RT} \right], \quad (2)$$

где K_{i_0} , E_i , ΔV_i — предэкспонент, энергия активации и активационный объем соответствующей реакции, p_0 — начальное давление.

Таким образом, для расчета k_i необходимо знать три величины: K_{i_0} , E_i и ΔV_i .

Математическая модель трубчатого реактора полимеризации ПЭВД представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений относительно концентрации реагентов, основанную на данной кинетической трактовке, а также уравнения теплового и импульсного баланса [5]. Коэффициентами этих уравнений являются кинетические константы скоростей элементарных реакций, а также коэффициент теплопередачи через стенку трубчатого реактора.

Для расчета данного процесса необходимо определить такие коэффициенты модели, при которых решение модели совпадало бы с экспериментальными данными. В связи с трудностями проведения эксперимента при высоких давлениях и отсутствием лабораторных установок для идентификации модели использовали данные пассивного эксперимента с опытно-промышленного реактора. Для распределения по ММ образцов ПЭВД

Рис. 3. Распределение по ММ образцов ПЭВД

также в этом случае не определяются концентрации реагентов, температура, давление, ММР и т. п.) могут быть измерены во всех желаемых точках реактора, а тем более непрерывно по длине реактора. Так, например, измеряемыми величинами являются концентрация инициатора (кислорода) только на входе и выходе из реактора. Температура в реакторе измеряется через определенные промежутки по длине реактора. Все это не позволяет однозначно решить задачу идентификации модели путем подстановки в уравнения экспериментальных значений параметров и определения коэффициентов модели. Система уравнений (алгебраическая) относительно коэффициентов модели является неопределенной, что приводит к необходимости привлечения результатов независимых исследований.

В связи с вышеизложенным существенно разделить определение коэффициентов модели на два этапа. На первом этапе разумно определить величины k_i , k_p , k_o , которые необходимы для решения уравнений, определяющих степень превращения мономера [6, 7], на втором — определить константы передачи цепи по экспериментальным ММР ПЭ. Уравнения материального, теплового и импульсного баланса, которые используются для первого этапа идентификации модели, подробно описаны в [5].

Вместо уравнения теплового баланса используем полиномиальную зависимость температуры в реакторе по длине трубчатки. Решая совместно уравнение теплового баланса, полином, уравнения материального баланса по мономеру и инициатору и уравнение импульсного баланса, определяем константы k_i , k_p и k_o . Так как константа скорости реакции определяется тремя величинами, то поиск необходимо осуществлять в пространстве девяти неизвестных.

В работах [8, 9] определена константа скорости присоединения алкильных радикалов к этилену, предэкспонента $\lg K_{p_0} = 5,6 \pm 0,1$, энергия активации $E_p = (23 \pm 2) \cdot 10^6$ Дж/кмоль. В работе [8] определено, что $E_p - E_o = (21,4 - 29,3) \cdot 10^6$ Дж/кмоль. Будем считать, что константа скорости присоединения алкильных радикалов к этилену эквивалентна константе скорости роста полимерной цепи. Принимаем $K_{p_0} = 5,9 \cdot 10^5$ м³/кмоль·с, $E_p = 25,1 \cdot 10^6$ Дж/кмоль, энергия активации обрыва цепи $E_o = 6,3 \cdot 10^6$ Дж/кмоль. Влияние давления на скорость полимеризации относим к реакции роста, т. е. $\Delta V = \Delta V_p$, $\Delta V_o = \Delta V_i = 0$. Принимаем [9] $\Delta V_p = -23 \cdot 10^{-3}$ м³/кмоль. Кроме того, считаем, что и для k_i справедливо

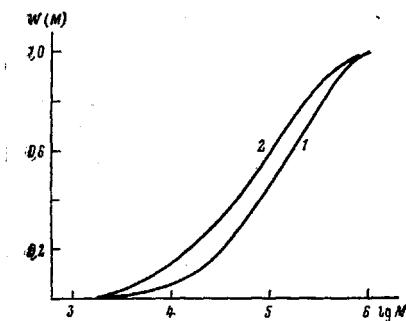


Рис. 3. Распределение по ММ образцов ПЭВД

соотношение (2). С учетом сделанных предположений по экспериментальным данным можно рассчитать величины $K_{\text{и}}$, $E_{\text{и}}$ и K_{o} .

Для всех экспериментальных режимов $k_{\text{i}}(T)$ определен по максимальному приближению к закону Аррениуса путем изменения величины K_{o} . Погрешность полученных констант во многом определяется погрешностями определения экспериментальных величин и для исследуемого набора экспериментальных режимов не превышает 10%. Следует отметить, что полученный набор коэффициентов модели не является единственным и зависит от выбора заложенных в расчет литературных данных и точности измерения экспериментальных величин, особенно данных по ММР. В данном случае погрешность определения ММР не превышала 10% и подробно рассмотрена в работе [4]. Полученные величины приведены в табл. 2. Там же приведены и значения k_p , k_i , k_o при $p=200$ МПа и $T=523$ К. Для проверки полученных величин и сделанных предположений был проведен расчет конверсий в конце первой и второй зон реактора. Рассчитанные значения отклонялись от экспериментальных не более чем на 7%.

Таблица 2

Принятые и найденные коэффициенты математической модели ПЭВД

Кинетические константы элементарных реакций	Энергия активации, Дж/кмоль· 10^{-6}	Предэкспонента, $\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$	Объем активации, $\text{м}^3/\text{кмоль}$	Значения при $p=2 \cdot 10^6$ Па и 523 К, $\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$
Роста цепи	25,1	$5 \cdot 10^5$	$-23 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^3$
Обрыва цепи диспропорционированием	6,3	$5 \cdot 10^6$	0	$1,1 \cdot 10^6$
Передачи цепи на номер	47,3	$3 \cdot 10^4$	$-20 \cdot 10^{-3}$	9
Инициирования кислородом	47,3	600	0	0,016
Передачи цепи на пропан	49,0	$6 \cdot 10^6$	$-20 \cdot 10^{-3}$	180
Передачи цепи на полимер	49,0	$1 \cdot 10^6$	$-20 \cdot 10^{-3}$	30

Второй этап поставленной задачи сводился к решению уравнений материального баланса [5] при заданных экспериментальных условиях и расчету ММР ПЭВД. Ранее было показано [10], что мгновенное дифференциальное численное распределение ММР ПЭВД описывается соотношением

$$q_{n_i}(r) = \left(\frac{2\psi_{0_i}}{\psi_{r_i}} \right)^{1/2} \frac{\exp[-(\psi_{0_i} + \psi_{r_i})r]}{r} I_1 \{ r (2\psi_{0_i}\psi_{r_i})^{1/2} \}, \quad (3)$$

где $I_1\{y\}$ — модифицированная функция Бесселя первого рода первого порядка; ψ_{0_i} , ψ_{r_i} — вероятности ограничения роста полимерной цепи и передачи цепи на полимер соответственно, определяются через соотношение скоростей элементарных реакций.

Средничисленная степень полимеризации \bar{r}_n и среднее число длинноцепочных узлов ветвления \bar{b}_n в i -м элементарном объеме соответственно равны [10]

$$\bar{r}_{n_i} = \frac{1}{\psi_{0_i} - \psi_{r_i}}, \quad \bar{b}_{n_i} = \frac{\psi_{r_i}}{2(\psi_{0_i} - \psi_{r_i})} \quad (4)$$

Численное распределение на выходе из реактора рассчитывается по формуле

$$q_n(r) = \frac{1}{g_m - g_{m_0}} \int_{g_{m_0}}^{g_m} q_{n_i}(r) dr, \quad (5)$$

при этом предполагалось, что константы не зависят от конверсии, где g_{m_0} , g_m — начальная и текущая концентрации мономера (массовые доли).

Учитывая изменение технологических параметров и задаваясь значениями $k_{\text{ам}}$, $k_{\text{пр}}$, $k_{\text{пп}}$, в принципе, можно рассчитать ММР ПЭВД.

Однако в результате того, что не представлялось возможности в широком интервале варьировать концентрации мономера, инициатора, регулятора цепи и т. д., информация о ММР недостаточна, чтобы определить все параметры констант $k_{\text{ам}}$, $k_{\text{пр}}$, $k_{\text{пп}}$. В связи с этим использовались некоторые литературные данные. Было принято [9]

$$E_{\text{ам}}=47,3 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}; E_{\text{пр}}=49,0 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$$

$$\Delta V_{\text{пр}}=-20 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}; \Delta V_{\text{ам}}=-20 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}$$

$$E_{\text{пп}}=49,0 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}; \Delta V_{\text{пп}}=-20 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}$$

Таким образом, остались неизвестными $K_{\text{ам}}$, $K_{\text{пр}}$, $K_{\text{пп}}$. Поиск этих величин проводился в два этапа.

Определение констант передачи цепи на мономер и модификатор путем сопоставления расчетной и экспериментально определенной средненесущей степени полимеризации. Критерий поиска имеет вид

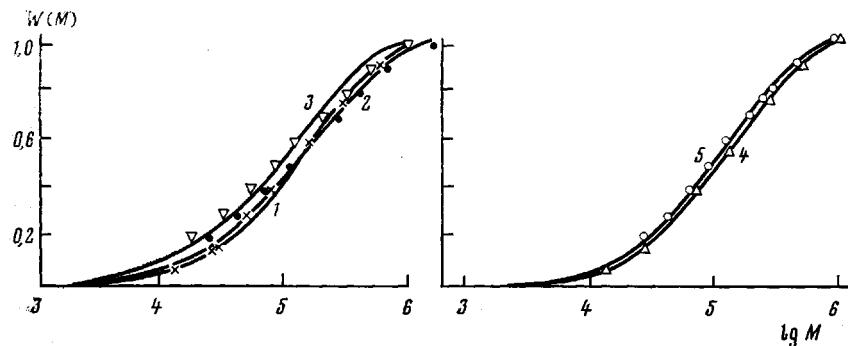


Рис. 4. Сравнение расчетных и экспериментальных ММР полиэтилена. Сплошные линии – расчетные ММР. Цифры обозначают номер образца в табл. 1. Точки – экспериментальные значения ММ

$$\sigma_1 = \sum_{j=1}^N (\bar{r}_{n_j} - \bar{r}_{n_j})^2 = \min, \quad (6)$$

где N – количество режимов, для которых экспериментально определено ММР полиэтилена.

Определение всех констант передачи цепи, включая передачу цепи на полимер, производится путем сопоставления всей кривой (экспериментальной и расчетной) интегрального массового распределения Q_w по критерию

$$\sigma_2 = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n (Q_{w,i,\text{эксп}} - Q_{w,i,\text{расч}})^2 = \min, \quad (7)$$

где n – количество выбранных точек кривой распределения.

Поиск по критерию (7) проводился по параметру $K_{\text{пп}}$. Принятые и найденные константы элементарных реакций приведены в табл. 2. Там же приведены и величины констант химических реакций при $p=200$ МПа и $T=523$ К.

На рис. 4 приведено сопоставление некоторых экспериментальных и расчетных ММР. Наблюдается хорошее соответствие теоретических и экспериментальных кривых.

Для детального исследования вопроса о точности и однозначности вычисленных констант передачи цепи необходимо иметь большую выборку экспериментальных значений ММР, измеренных в широком диапазоне варьирования технологических параметров процесса.

Таким образом, одним и тем же набором констант можно описать с достаточной точностью ММР полиэтилена, полученного в различных ус-

ловиях. Это является подтверждением правильности проведенных расчетов.

Полученные константы определяющих химических реакций полимеризации этилена при высоком давлении позволяют рассчитать и любые молекулярные параметры цепей ПЭ. Так, в табл. 1 приведены значения \bar{B}_n — среднего числа ветвлений в цепи. Для изученных образцов получаем, что среднее число узлов длинноцепных ветвлений на молекулу ПЭ лежит в диапазоне 0,17—0,46. Сравнение полученных расчетов с экспериментальными данными будет опубликовано в следующем сообщении.

Несомненно, получение дополнительного экспериментального материала, более широкое варьирование технологических параметров может привести к некоторому уточнению полученных величин. Однако уже сейчас полученная информация о константах определяющих химических реакций полимеризации этилена при высоких давлениях позволяет рассчитать молекулярные характеристики ПЭВД.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978, с. 45.
2. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 78.
3. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монахов Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 273.
4. Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беллаев В. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2152.
5. Гутин Б. Л., Любецкий Г., Поляков З. Н., Шульгин О. Н., Хохлов В. А. В кн.: Полимеризационные процессы. Аппаратурное оформление и математическое моделирование. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1976, с. 54.
6. Консегов В. В., Будтов В. П. В кн.: Полимеризационные процессы. Аппаратурное оформление и математическое моделирование. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1976, с. 41.
7. Справочник по теплофизическим и реологическим свойствам полимеров / Под ред. Липатова Ю. С. Киев: Наукова думка, 1977, с. 96.
8. Ehrlich P., Mortimer G. A. Advances Polymer Sci., 1970, v. 7, № 3, p. 386.
9. Symcox R. O., Ehrlich P. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 3, p. 531.
10. Гутин Б. Л. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 620.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
24 XII 1980

DETERMINATION OF MMD OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE AND CALCULATION OF RATE CONSTANTS OF MAIN CHEMICAL REACTIONS

Budtov V. P., Polyakov Z. N., Gutin B. L.,
Belyaev V. M., Ponomareva Ye. L.

Summary

The MMD and long-chain branching of HDPE chains have been determined by speed sedimentation and gel-permeation chromatography methods. The identification of the model of the process of polymerization under high pressure was made, and the rate constants of main chemical reactions were calculated.