

3. Lains George L. Macromolecules, 1981, t. 14, p. 208.
4. Сухарева Л. А., Земцов А. И., Зубов П. И., Баранец Ю. Н., Устинова Т. Г. Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 1, с. 180.
5. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970.
6. Евстигнеева Е. В., Малошук Ю. С., Волоцкий С. С. В кн.: Химия и технология органических производств, 1978, т. 8, № 2, с. 106.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
11.V.1982

УДК 541.64 : 547.313

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ВЫСОКОАКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ТИПА ЦИГЛЕРА

Хохлов В. А.

Полимеризация олефинов на гетерогенных высокоактивных катализаторах типа Циглера приводит к возникновению специфического образования частицы катализатор — полимер. Совокупность процессов полимеризации, массо- и теплопереноса на частице определяют как брутто-скорость процесса, так и молекулярные характеристики получающегося полимера.

Цель настоящей работы — количественное исследование этой совокупности применительно к характеристикам современных высокоактивных катализаторов полимеризации этилена.

Выбор модели процесса на частице. Современные катализаторы для полимеризации этилена характеризуются высокой удельной поверхностью носителя ($\sim 30\text{--}210 \text{ м}^2/\text{г}$), большим удельным объемом пор, достигающим величин $\sim 36\text{--}80\%$ при диаметрах частиц, лежащих в пределах $5\text{--}200 \text{ мкм}$ [1]. При протекании процесса полимеризации частицы катализатора дробятся на множество мелких субчастиц, предельные величины диаметров которых стремятся к значениям с порядком, соответствующим сферам, имеющим ту же величину удельной поверхности. Элементарный геометрический расчет показывает, что при указанных параметрах катализаторов количество субчастиц, получившихся из исходной частицы катализатора, может стремиться к величинам $\sim 10^5$ и более. Рассмотренная в работе [2] модель раздробленного катализатора, очевидно, наилучшим образом соответствует реальному процессу на частице. Однако для ее использования необходимо задавать число, размеры и распределение субчастиц в частице катализатор — полимер, что вносит определенные трудности и произвол в рассмотрение этой модели.

Предельный случай модели раздробленного катализатора в полимерной частице — модель равномерно распределенных в сферической частице активных центров полимеризации. Эта модель позволяет провести эффективное исследование процесса в обобщенной форме, хотя и является определенным отступлением от физически точной картины процесса.

Математическая модель кинетики полимеризации. Для целей нашего рассмотрения ограничимся упрощенной моделью процесса полимеризации. Будем предполагать, что все активные центры имеют одинаковую реакционную способность и участвуют в реакциях роста, передачи цепи на мономер и переносчик цепи (водород), обрыва при взаимодействии с катализитическими ядами.

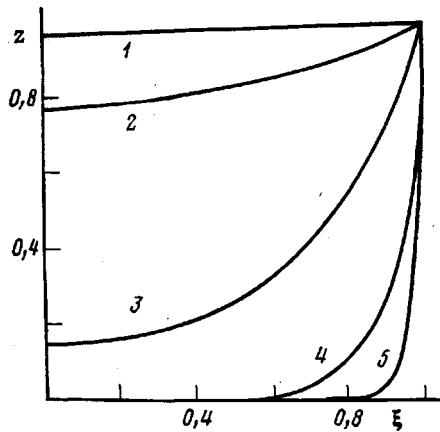


Рис. 1

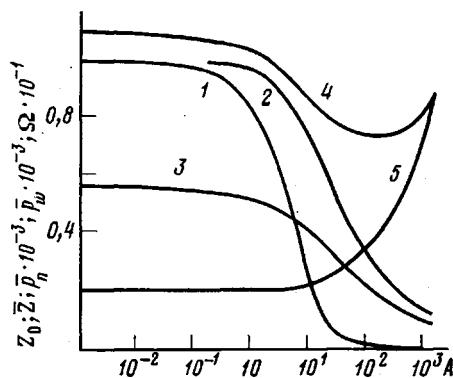


Рис. 2

Рис. 1. Изменение концентрации мономера по радиусу частицы в зависимости от величины параметра A , равного 0,153 (1); 1,53 (2); 15,3 (3); 153 (4) и 1530 (5)

Рис. 2. Зависимости концентрации мономера в центре частицы z_0 (1), средней концентрации мономера на частице \bar{z} (2), p_n (3), p_w (4), $\Omega = p_w / p_n$ (5) от параметра A

При этих допущениях скорость убыли мономера на полимеризацию

$$w_m = (k_p + k_{fm}) c_{ap} c_m \approx k_p c_{ap} c_m,$$

а скорость образования молекул «мертвого» полимера

$$w_p = (k_{fm} c_m + k_{Hc_H} + k_d c_a) c_{ap}$$

Здесь индексы у концентраций означают: ап — активные центры, м — мономер, Н — водород, я — катализитические яды, а у констант элементарных стадий k : р — рост, fm и fH — передача цепи на мономер и водород соответственно, d — гибель при взаимодействии с ядами.

«Мгновенные» значения среднечисленной и средневесовой степеней полимеризации в этом случае

$$\begin{cases} p_n = w_m / w_p = (k_p + k_{fm}) c_m / (k_{fm} c_m + k_{Hc_H} + k_d c_a) \\ p_w = p_n \cdot 2 \end{cases} \quad (1)$$

Для характеристики активности катализатора будем ориентироваться на w_{ud} — удельную скорость полимеризации (выход полимера за 1 ч), отнесенную к 1 г исходного катализатора. В качестве величины, которая будет использована в дальнейших расчетах, принимаем $w_{ud} = 10 \text{ кГ ПЭ} / (\text{г} \cdot \text{ч})$, что соответствует характеристикам современных катализаторов. Скорость полимеризации, выраженная через эту технологическую характеристику, может быть записана следующим образом:

$$w_m = w_{ud} \rho_k / (m_m \cdot 3600) (r_k / R)^3 c_m / c_{m\infty}, \quad (2)$$

где $w_{ud} = k_p c_{ap}^0 c_{m\infty} m_m \cdot 3600 / \rho_k$,
 c_{ap}^0 — концентрация активных центров, отнесенная к исходному объему частицы катализатора; m_m — молекулярная масса мономера; ρ_k — плотность; r_k — радиус частицы катализатора; R — радиус частицы полимера; $c_{m\infty}$ — концентрация мономера на границе раздела между частицей полимера и жидкой фазой (здесь без нарушения общности рассмотрения принимается равной равновесной концентрации мономера в жидкой фазе).

Отметим, что выражение $c_{ap}^0 (r_k / R)^3$, которое появляется в уравнении (2) после подстановки выражения для w_{ud} представляет собой концентрацию активных центров после «разбавления» полимером.

Модель процесса полимеризации на частице катализатор — полимер. В принятых здесь допущениях (равномерное распределение активных центров по частице, изотропность свойств вещества частицы, сферическая форма частицы) модель процесса является общеизвестной [3]

$$\begin{cases} \frac{d^2c_m}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dc_m}{dr} = w_m/D \\ \frac{dT}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dT}{dr} = -qw_m/\lambda \end{cases}$$

(при $r=0$ $dc_m/dr=0$, $dT/dr=0$; при $r=R$ $c_m=c_{m\infty}$, $T=T_\infty$), где r — радиус (переменная интегрирования); R — наружный радиус частицы; c_m — концентрация мономера; T — температура в частице; q — тепловой эффект полимеризации; λ — теплопроводность материала частицы; D — коэффициент диффузии мономера.

Используя выражение для скорости процесса (2) и переходя к безразмерным переменным $\xi=r/R$, $z=c_m/c_{m\infty}$, $\theta=T/T_\infty$ получим

$$\begin{cases} \frac{d^2z}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \cdot \frac{dz}{d\xi} = Az \\ \frac{d^2\theta}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \cdot \frac{d\theta}{d\xi} = -BAz \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} \text{при } \xi=0 & dz/d\xi=0, \quad d\theta/d\xi=0 \\ \text{при } \xi=1 & z=1, \quad \theta=1 \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} \text{при } \xi=0 & dz/d\xi=0, \quad d\theta/d\xi=0 \\ \text{при } \xi=1 & z=1, \quad \theta=1 \end{cases} \quad (5)$$

Здесь $A=w_{ud}r_k^2(r_k/R)/(c_{m\infty}D)\rho_k/(3600 m_m)$ — безразмерный параметр, аналог критерия Тиле, учитывающий соотношение скоростей реакции и диффузии мономера

$$B=qDc_{m\infty}/(\lambda T_\infty)$$

Наиболее сложным является точное определение коэффициента диффузии мономера к активным центрам полимеризации через пористый слой полимера. Очевидно, что предельными величинами следует принять коэффициент диффузии этилена через сплошной ПЭ (нижняя оценка) $D=43 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ [4] и коэффициент диффузии этилена в растворителе (гексане) $D=1,35 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ (рассчитано по методике и данным, приведенным в работе [5]). Здесь основное допущение об изотропности свойств материала частицы катализатор — полимер. Можно принять $\rho_k=1000 \text{ кг}/\text{м}^3$, $\lambda=-0,12 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{град})$ как средние для этих величин; $q=96,2 \text{ кДж}/\text{моль}$ (23 ккал/моль).

Воспользуемся приведенными выше оценками эффективности катализатора и диффузии мономера в частице. Для случая $r_k=20 \text{ мкм}$ и диффузии этилена через сплошной ПЭ $A=2 \cdot 10^2 (r_k/R)$, а при диффузии этилена через гексан $A=0,6 \cdot (r_k/R)$. Это позволяет выделить область для исследования модели (3), (4).

Вычисление величины B дает $\sim 0,42 \cdot 10^{-4}$, т. е. в первом приближении можно пренебречь изменениями температуры по частице.

Введем допущения о равномерном распределении концентраций водорода и катализитических ядов по частице. Это допущение справедливо, поскольку эти реагенты мало расходуются в процессе по сравнению с мономером и имеют высокие коэффициенты диффузии.

Для вычисления усредненных по частице величин \bar{r}_n и \bar{r}_w , а также \bar{z} , характеризующей скорость полимеризации на частице, применим формулы¹

¹ Эти формулы получены путем учета количества полимера, образовавшегося в элементарном сферическом объеме.

$$\bar{z} = \int_0^1 z \xi^2 d\xi \quad (6)$$

$$\bar{p}_n^{-1} = \int_0^1 w_p / w_m z \xi^2 d\xi / \left(\int_0^1 z \xi^2 d\xi \right) \quad (7)$$

$$\bar{p}_w = 2 \int_0^1 w_m / w_p z \xi^2 d\xi / \left(\int_0^1 z \xi^2 d\xi \right) \quad (8)$$

Результаты решения уравнения (3) с граничными условиями (5) и вычисления (6)–(8) приведены на рис. 1 и 2. Вычисления проведены для следующих значений: $c_{m\infty}=0,501$ моль/л, $c_n=0,016$ моль/л, $c_r=0,45 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $k_m/k_p=6,5 \cdot 10^{-4}$, $k_{rn}/k_p=3,6 \cdot 10^{-2}$, $k_d/k_p=3,6 \cdot 10^{-4}$ [4]. Концентрации этилена и водорода соответствуют равновесным при давлении 10 атм, 80°, концентрации водорода в газовой фазе 20 об. %.

Для случая нулевой концентрации водорода заметного изменения ширины ММР не получено во всем диапазоне изменения параметра A , хотя величина \bar{p}_n увеличилась в ~ 20 раз.

На основании рис. 1 и 2 можно сделать вывод о том, что при величинах $A > 2$ начинаются существенные неравномерности в распределении концентраций мономера по радиусу частицы катализатор – полимер, приводящие к снижению брутто-скорости полимеризации на частице, нарастанию ширины ММР \bar{p}_w/\bar{p}_n при использовании водорода (или другого сильного переносчика цепи).

Неопределенность в величине коэффициента диффузии D , который может меняться в зависимости от размера пор материала частицы и их формы на 2–3 порядка, заметно меняет общую картину процесса на частице в рассмотренном диапазоне величин A .

Полученные результаты можно применить для трактовки некоторых кинетических (неstationарных) характеристик процесса полимеризации. В начальный момент времени $r_n/R=1$ и при определенных величинах коэффициента диффузии мономера через материал носителя величина параметра A может оказаться $\sim 10^2-10^3$, а брутто-скорость полимеризации (в соответствии с графиком $\bar{z}(A)$ (рис. 2)) $\bar{z} \approx 0,15$. Затем по мере образования полимера величина r_n/R падает (происходит разбавление активных центров полимером и соотношение скоростей полимеризации и диффузии в объеме частицы изменяется в пользу диффузии), что уменьшает величину A . Кроме того, вероятно увеличение коэффициента диффузии из-за образования «рыхлой» структуры частицы. Этот процесс также уменьшает величину A . Уменьшение величин A в диапазоне 10^3-10 приводит к возрастанию брутто-скорости (\bar{z}) полимеризации на частице в 5–7 раз. Таким образом, полученные результаты подтверждают, что индукционный период, часто наблюдаемый в брутто-кинетических зависимостях, может быть следствием процессов дробления катализатора [1], а не только особенностей реакций инициирования.

Приведенные на рис. 2 зависимости показывают также, что широкое ММР полимера при использовании регулятора длины цепи может получаться вследствие рассматриваемых здесь соотношений скоростей диффузии и полимеризации, а не только из-за существования активных центров с сильно различающейся реакционной способностью. Структура выражения для параметра A указывает пути влияния на это явление. В частности, видно, что уменьшение размера частиц катализатора и исходной концентрации активных центров (количество нанесенного соединения металла переменной валентности) уменьшает величину параметра A и неравномерность распределения концентрации мономера по частице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Böhm L. L. Angew. Makromolek. Chemie, 1980, B. 89, S. 1.
2. Nagel E. J., Kirillov V. A., Ray W. H. Ind. Engng Chem. Prod. Res. Developm., 1980, v. 19, № 3, p. 372.
3. Темкин М. И. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, вып. 2, с. 504.
4. Чирков Н. М., Матковский П. К., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976, с. 221.
5. Перри Д. Г. Справочник инженера-химика. Л.: Химия, 1969, т. 1, с. 405.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
16.IV.1982

УДК 541.64:539.3

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

Бэгданов Б., Михайлов М.

Полимеры окиси этилена являются предметом очень интенсивных исследований в течение последних нескольких десятков лет. Получено большое количество результатов, характеризующих их структуру и свойства [1–5]. Эти результаты имеют и более общее значение, так как полиэтиленоксид (ПЭО) является модельным объектом по отношению к кристаллизующимся полимерам вообще.

Особо перспективным в практическом отношении, однако значительно менее изученным является сверхвысокомолекулярный ПЭО, у которого ММ порядка миллиона и выше. Он обладает некоторыми особенностями свойств по сравнению с низкомолекулярным ПЭО. Установлено, что подобно им сверхвысокомолекулярный ПЭО является кристаллизующимся и водорастворимым полимером, однако он отличается высокой пластичностью и эластичностью, которые сохраняются в большей степени, и выше температуры плавления проявляет также сильно выраженную способность к ориентационной вытяжке [6]. Эти свойства ПЭО значительно расширяют возможности его применения.

В настоящем сообщении обсуждаются результаты исследований деформационно-прочностных свойств пленок сверхвысокомолекулярного ПЭО, полученных прессованием при различных температурах, а также образцов после ориентационной вытяжки до разрыва при комнатной температуре.

Изучали два образца сверхвысокомолекулярного ПЭО. ПЭО-1 получали лабораторным способом в Центральной лаборатории полимеров АН Болгарии. Его характеристическая вязкость составляет 10,22 (в бензоле при 24°); образец ПЭО-2 – торговый продукт «Полиокс», (фирма «Union Carbide» (США)) с характеристической вязкостью, определенной при тех же условиях и равной 10,0. Из обоих образцов получали пленки толщиной 0,3 мм прессованием при разных температурах (от 40 до 150°), давлении 10⁷ Па и скорости охлаждения 3 град/мин до 30°.

Предел текучести, прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве пленок ПЭО определяли при комнатной температуре (18°) и скорости одноосного растяжения 50 мм/мин.

Результаты исследования деформационно-прочностных свойств, приведенные к исходному поперечному сечению макроскопически изотропных пленок ПЭО-1 и ПЭО-2, представлены на рис. 1. Видно, что при повышении температуры прессования предел текучести нелинейно понижается, тогда как прочность при растяжении изменяется экстремально и по своему значению оказывается выше предела текучести, если температура прессования превышает 50°.