

УДК 541.64:678.13

КИНЕТИЧЕСКИЙ, КОНВЕРСИОННЫЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАСТВОРЕ ЭТИЛЕНА С ВЫСШИМИ α -ОЛЕФИНАМИ

Иванчев С. С., Крейцер Т. В., Становая С. С., Зотиков Э. Г.

С применением математической модели проанализировано влияние фазового равновесия, конверсионного и кинетического факторов на скорость сополимеризации, состав и ММ сopolимера при сополимеризации в растворе этилена с гексеном-1 на высокоактивном Ti-Mg-катализаторе. Предложена интерпретация промотирующего эффекта, наблюдавшегося при сополимеризации этилена с октеном-1 и ионеном-1 и обнаруженного ранее при сополимеризации этилена с гексеном-1.

В работе [1] предложена математическая модель кинетики сополимеризации этилена с гексеном-1 в режиме высокотемпературной сополимеризации на Ti-Mg-катализаторе (ТМК) без учета изменений равновесного состава фаз в присутствии растворенного полимера. Цель настоящей работы — изучение истинной кинетики сополимеризации этилена с высшими α -олефинами с помощью математической модели с учетом влияния конверсионного и термодинамического эффектов. Разделить влияние кинетического, конверсионного и термодинамического факторов на скорость растворной гомо- и сополимеризации этилена в реальном эксперименте практически невозможно, поэтому расчетными методами последовательно исключали влияние этих факторов. Только после этого рассчитывали константы скоростей элементарных реакций и состав сopolимера в ходе опыта. Таким образом было смоделировано строгое постоянство условий сополимеризации в течение всего опыта, что позволило корректно анализировать кинетические закономерности, в частности изучить природу промотирующего эффекта при сополимеризации этилена с высшими α -олефинами.

Условия сополимеризации и структура модели описаны в работах [1, 2]. Расчеты проводили на ЭВМ. Отсутствие диффузионных ограничений в изучаемых условиях полимеризации в растворе рассмотрено ранее [3].

Для поиска на ЭВМ истинных значений констант скоростей элементарных реакций был использован метод конфигураций. При этом программа была организована таким образом, чтобы сохранялись постоянными соотношения между константами роста $k_{p\text{ AA}}$, $k_{p\text{ AB}}$, $k_{p\text{ BA}}$ и $k_{p\text{ BB}}$, так как константы относительной активности были определены независимым методом [4]. В качестве начального (опорного) варианта использованы кинетические параметры модели гомополимеризации этилена в тех же условиях [5].

Как показано ранее, специфика полимеризации этилена в растворе полимера даже в кинетической области, когда диффузия не лимитирует скорость процесса, заключается в том, что с ростом содержания полимера в растворе уменьшается равновесная концентрация растворенного этилена и газообразных сомономеров. Вследствие этого скорость полимеризации по ходу процесса понижается, что в свою очередь замедляет нарастание концентрации полимера и тем самым тормозится уменьшение растворимости сомономеров. Учет этой цепочки взаимосвязей кинетического и термодинамического эффектов осуществлен с помощью специального алгоритма, реализующего метод последовательных приближений и включенного в программу для ЭВМ. На каждом шаге интегрирования системы семи дифференциальных уравнений, описывающей кинетику сополимеризации [1], выполняется обращение (с интерполяцией) к массиву эксперимен-

тальных данных, характеризующих равновесное содержание этилена в растворе гексана в зависимости от концентрации растворенного полимера. Благодаря этому содержание ПЭ в зоне реакции, рассчитанное для данного момента времени, используется для корректировки концентрации растворенного этилена и для расчета на этой основе характеристик на следующем шаге интегрирования. Погрешность смещения во времени при таком методе уточнения растворимости мономера не превышает шага интегрирования (до 0,1–0,2 с), и ее можно пренебречь.

Описанный выше термодинамический фактор влияния на кинетику полимеризации в растворе может реализоваться в двух вариантах: когда оба сомономера газообразные; когда один сомономер газообразный, а второй жидкий.

В первом из рассматриваемых случаев (например, при сополимеризации этилена и пропилена) с ростом содержания полимера в растворе постепенно понижается растворимость обоих сомономеров. Поэтому при сополимеризации таких мономеров в растворе влияние растворенного полимера существенно лишь для оценки скорости сополимеризации и ММ образующегося сополимера, тогда как состав сополимера при этом не меняется. Во втором случае (при сополимеризации этилена с высшими α -олефинами) на скорость процесса и молекулярно-массовые характеристики полимера влияют одновременно кинетический, термодинамический и конверсионный факторы. По мере развития процесса сополимеризации во времени растет содержание полимера, вследствие чего растворимость этилена и соответственно скорость его вхождения в полимер уменьшается (хотя процесс проводили при постоянном давлении с подачей газообразного мономера). Жидкий сомономер не дозируется в систему по ходу процесса и, расходуясь с ростом конверсии, понижает скорость всех элементарных реакций, в которых он участвует.

Таким образом, на наблюдаемую в эксперименте кинетику сополимеризации в растворе и на состав сополимера в этом случае влияют два фактора: по этилену – термодинамический, по высшему α -олефину (например, гексену-1) – конверсионный.

Полученные на основании экспериментальных данных эффективные константы скорости ряда элементарных реакций существенно отличаются от истинных. Ниже приведены уточненные значения констант скоростей элементарных реакций.

Константы, л/моль·с	k_3	k_8	k_9	k_{10}
Без учета растворного эффекта	69,7	7,0	1,0	6,0
С учетом растворного эффекта	306,4	30,6	11,0	6,1

Уточнены константы скорости k_3 (присоединение этилена после гексена-1) и k_8 (присоединение гексена-1 после гексена-1), а также k_9 – константы деструктивного взаимодействия с примесями растущей цепи с последним присоединившимся звеном гексена-1. Константа инициирования k_2 по гексену-1 не была уточнена, так как она определяется в первую очередь начальным участком кинетической кривой, когда содержание растворенного полимера еще мало.

В табл. 1 приведены изменения суммарной скорости расходования сомономеров, среднечисленной молекулярной массы M_n и среднего состава

Таблица 1

Сравнение результатов расчета в зависимости от учета вторичных эффектов

Вариант расчета	Скорость сополимеризации $k \cdot 10^2$, моль/л·с	$M_n \cdot 10^{-4}$	Содержание звеньев гексена-1 в сополимере, мол. %
Реальные условия опыта	0,316	38,9	1,013
Изключен термодинамический эффект	0,352	39,2	0,97
Изключен термодинамический и конверсионный эффекты	0,355	39,0	1,027

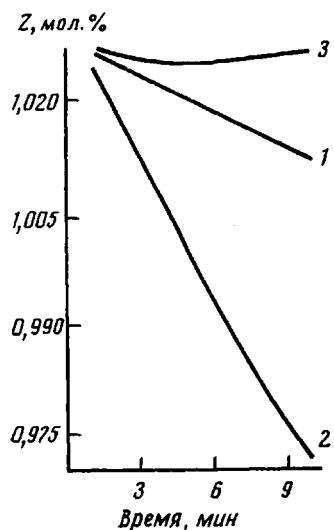


Рис. 1

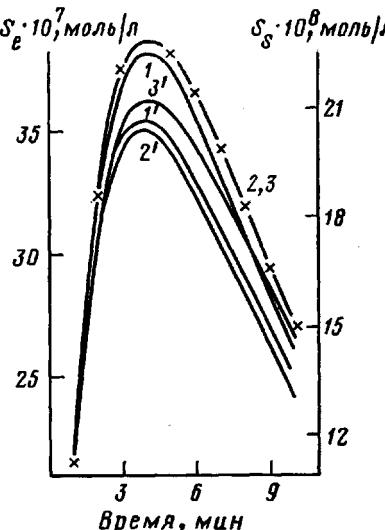


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость содержания звеньев гексена-1 в сополимере от времени: 1 – реальные условия, 2 – исключен термодинамический эффект, 3 – исключены термодинамический и конверсионный эффекты

Рис. 2. Зависимость содержания растущих цепей S_e (1–3) и S_s (1'–3') от времени: 1, 1' – реальные условия; 2, 2' – исключен термодинамический эффект; 3, 3' – исключены термодинамический и конверсионный эффекты

сополимера \bar{Z} в конце опыта (10 мин). Для получения сопоставимых результатов параметры модели кинетики сополимеризации во всех случаях брали одни и те же (истинные). Из табл. 1 видно, что если скорость полимеризации и \bar{M}_n более резко уменьшаются из-за наличия полимера в растворе (т. е. по существу определяется реакциями, в которых участвует этилен), то на состав сополимера влияет в большей мере понижение содержания гексена-1 из-за его расходования. Кинетика изменения состава сополимера в растворной сополимеризации этилена с высшими α -олефинами показана на рис. 1. Как видно из характера кривой 3 (чистая кинетика), в первые 1–2 мин сополимер несколько обогащен звеньями гексена-1 (вследствие большей скорости инициирования с образованием «живых» цепей S_s), а по мере обогащения этиленовыми звеньями содержание гексена-1 несколько понижается и затем остается практически неизменным; как и следовало ожидать, реакция инициирования на состав образующегося сополимера не влияет.

На рис. 2 представлены кинетические кривые изменения концентрации растущих цепей с последним присоединившимся звеном этилена (S_e) и гексена-1 (S_s). Значительный интерес представляют обнаруженные различия в характере изменений хода кривых во времени (5–10 мин от начала опыта). Видно, что под влиянием одновременно всех трех факторов (т. е. в реальных условиях) содержание «живых» цепей S_e ниже, чем при отсутствии термодинамического либо конверсионного эффектов. Это указывает на относительно слабую вероятность превращения S_s в S_e в ходе реакции.

Таким образом, на концентрацию растущих цепей с последним присоединившимся звеном этилена влияет практически только понижение содержания этилена в растворе полиэтилена. Содержание «живых» цепей с последним присоединившимся звеном гексена-1 (S_s) в реальных условиях (рис. 2, кривая 1'), как и следовало ожидать, выше, чем под воздействием конверсионного эффекта, однако в отличие от S_e чисто кинетический фактор является причиной повышения содержания S_s (кривая 3'). Относительное изменение хода кривых 1', 3' показывает, что понижение содержания этилена в растворе (кривая 1') заметно уменьшает также

и S_s , т. е. переход центров полимеризации S_e в S_s , играет в кинетике заметную роль. Содержание звеньев C_6H_{12} в сополимере во времени резко падает по мере расходования гексена-1, однако этот фактор в растворном режиме в большей мере компенсируется термодинамическим (табл. 1), поскольку постепенно уменьшается содержание этилена.

Таким образом, во всех случаях растворной полимеризации для оценки истинных величин констант скоростей элементарных реакций следует проводить коррекцию кинетических интегралов выход — время по описанной выше итеративной процедуре. Что касается состава сополимера, то оба фактора влекут за собой уменьшение содержания сомономеров в сфере реакции по ходу полимеризации. Погрешность в определении относительной активности сомономеров за счет конверсионного эффекта практически компенсируется понижением растворимости этилена в присутствии полимера, и состав сополимера в этом случае практически остается постоянным. Константы сополимеризации могут быть поэтому определены непосредственно из эксперимента, притом при более глубоких степенях превращения, чем в режиме суспензии.

С параметрами модели, полученными с коррекцией на конверсионный и термодинамический эффекты, был исследован случай, когда содержание этилена и гексена-1 в зоне реакции поддерживается постоянным и на состав сополимера влияют только кинетические закономерности. Эти условия характерны для отмеченного ранее промотирующего эффекта при сополимеризации этилена с гексеном-1 [1]. Как видно из рис. 1, некоторое понижение содержания звеньев гексена-1 в сополимере на второй-третьей минуте опыта согласуется с предложенной ранее интерпретацией, связывающей промотирующий эффект с более высокой (на три порядка) скоростью реакции инициирования при участии молекул гексена-1 по сравнению с этиленом. Следует пояснить, что в реальном эксперименте (и в модели) инициирование протекает на фоне реакции дезактивации потенциальных активных центров при взаимодействии с каталитическими ядами, имеющимися в системе (принятая в расчетах начальная концентрация дезактивирующих примесей составляла $0,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л в расчете на 1 моль H_2O).

Рассчитанная с помощью математической модели скорость деструктивного взаимодействия потенциального активного центра с примесями достигает $0,17 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с, тогда как скорость вступления потенциального активного центра в реакцию инициирования с этиленом и гексеном-1 составляет $0,49 \cdot 10^{-3}$ и $0,87 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с соответственно. Таким образом, все эти реакции сравнимы по значимости. Вследствие этого введение активного в реакции инициирования α -олефина приводит к заметному увеличению общего числа активных центров по сравнению с гомополимеризацией. Это можно проиллюстрировать следующими экспериментальными данными, обработанными на ЭВМ; в присутствии 0,23 моль/л гексена-1 в растворе (начальная концентрация) максимальное содержание растущих цепей с последним присоединившимся звеном этилена составляет $0,40 \cdot 10^{-5}$ моль/л, тогда как при гомополимеризации в тех же условиях оно не превышает $0,32 \cdot 10^{-5}$ моль/л, т. е. на 20% ниже.

Как уже упоминалось, скорость роста в отличие от реакции инициирования, лимитирована скоростью координации мономера и зависит от стерических препятствий, поэтому в реакции роста этилен значительно активнее гексена-1 (в ~30 раз). Концентрация растущих цепей с последним присоединившимся звеном этилена, хотя и изменяется симбатно с содержанием растущих цепей с последним присоединившимся звеном гексена-1, но превосходит его в ~20 раз (рис. 2). Этим объясняется возникновение экстремума в концентрационной зависимости, характеризующей промотирующий эффект (рис. 3), поскольку при дальнейшем повышении содержания гексена-1 преимущество, полученное за счет увеличения числа активных центров, нивелируется из-за понижения общей скорости роста цепей.

Проведенный анализ закономерностей чистой кинетики качественно справедлив и в случае сополимеризации в растворе этилена с другими

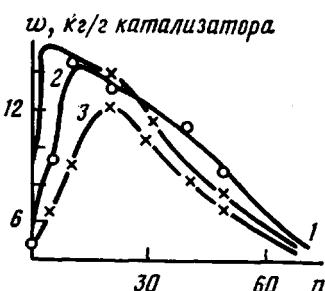


Рис. 3

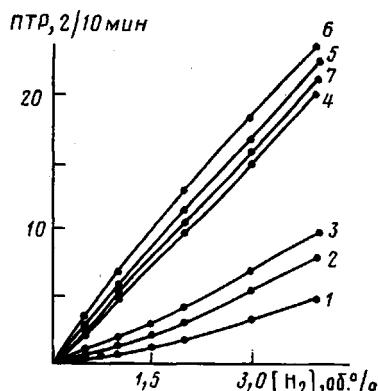


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость выхода сополимера w от мольного отношения высший олефин : этилен n : 1 – гексен, 2 – октен-1, 3 – ионен-1. Время полимеризации в растворе 15 мин

Рис. 4. Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) сополимеров от $[H_2]$ при разных температурах: 1 – гомополимер, 2 – гексен-1, 3 – октен-1 при температуре полимеризации 150°; 4 – гомополимер, 5 – гексен-1, 6 – октен-1, 7 – ионен-1 при 180°. Содержание звеньев гексена-1, октена-1 и ионена-1 в сополимере 0,3 мол. %

высшими α -олефинами – октеном-1 и ионеном-1. Как видно из рис. 3, при высокотемпературной сополимеризации этилена на ТМК с этими сомономерами также наблюдается промотирующий эффект, однако область экстремума последовательно смещается к более высоким концентрациям α -олефина. По-видимому, по мере повышения молекулярной массы α -олефина по сравнению с гексеном-1 пространственные затруднения влияют на вероятность реакции инициирования. Это подтверждается тем, что величина промотирующего эффекта понижается. Общая скорость сополимеризации уменьшается в ряду гексен-1 > октен-1 > ионен-1. Повышение температуры сополимеризации в растворе увеличивает вероятность стерических затруднений актов роста цепи сополимера с участием высших α -олефинов, однако одновременно возрастает роль реакций ограничения цепи, показатель текучести расплава сополимера возрастает (рис. 4), а ММР, определенное методом высокотемпературной ГПХ, сужается (табл. 2)¹.

Таблица 2

Молекулярные характеристики сополимеров этилена с гексеном-1 и октеном-1

Опыт, №	Содержание сомономера в сополимере, мол. %	T°	Содержание H_2 , об. %	ПТР, г/10 мин	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$
Гексен-1								
1	1,05	150	2,0	2,6	28	173	6,3	6,9
2	1,88	150	1,8	3,4	23	160	6,8	6,6
3	3,5	150	2,1	3,8	22	112	5,1	3,0
Октен-1								
4	0,66	150	3,2	2,96	27	190	7,0	4,9
5	0,98	150	3,8	4,0	23	164	7,1	4,8
6	2,1	150	3,2	4,2	22	132	6,1	3,9
7	0,55	200	2,4	18,9	15,6	93,3	6,0	3,2
8	0,85	200	2,6	24,9	16	84	5,3	4,8
9	1,94	200	2,6	27,8	13,2	68	5,1	2,5

¹ Авторы глубоко признательны Е. Л. Пономаревой за исследование ММР сополимеров методом ГПХ.

Предложенный в настоящей работе метод может быть использован для изучения истинной кинетики сополимеризации в растворе, инвариантной к условиям реализации процесса. Благодаря этому открывается возможность прогнозирования скорости сополимеризации, а также ММ и состава сополимера при любых сочетаниях технологических параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Становая С. С., Крейцер Т. В., Сигалова Г. С., Иванчев С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 174.
2. Семенова А. С., Григорьев В. А., Стефанович Л. Г., Сигалова Г. С., Гольденберг А. Л., Захаров В. А., Никитин В. Е., Злотников Л. М., Павлюченко Л. Н. Модификация структуры и свойств полимеризационных пластмасс/Под ред. Сироты А. Г. Л., 1981. 51 с.
3. Крейцер Т. В., Тумина С. Д., Саутин С. Н. // Математическое моделирование и аппаратурное оформление полимеризационных процессов. Владимир, 1979. 41 с.
4. Баулин А. А., Иванчев С. С., Родионов А. Г., Гольденберг А. Л., Крейцер Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1486.
5. Сополимеры этилена. Л., 1983. 224 с.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
27.VIII 1986

KINETIC, CONVERSION AND THERMODYNAMIC EFFECTS IN SOLUTION COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH HIGHER α -OLEFINS

Ivanchev S. S., Kreitser T. V., Stanovaya S. S., Zotikov E. G.

Summary

Effect of phase equilibrium, conversion and kinetic factors on the rate of copolymerization, composition and MM of the product of solution copolymerization of ethylene with hexene-1 on high-active Ti-Mg catalyst has been analysed using the mathematical model. The explanation of the promoting effect in copolymerization of ethylene with octene-1 and nonene-1 observed earlier for copolymerization of ethylene with hexene-1 is proposed.