ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXXI 1989 № 12

УДК 541.64:536.6:547.313.1

© 1989 П. Е. Матковский, В. Н. Белова, Н. Н. Власова, Ю. М. Козаков, А. П. Моравский

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОСТИ НАСЦЕНТНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ЭТИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Методом изотермической калориметрии изучена кинетика тепловыделения при взаимодействии наполнителей, синтетических ПЭ-композиций на их основе и выделенного насцентного ПЭ с неполимеризующимися субстратами – водой и метаном. Покрытия из насцентного ПЭ на поверхности частиц наполнителей являются пористыми и проницаемыми для субстратов, что определяется способом полимеризации, плотностью расположения активных центров на поверхности частиц наполнителя и содержанием полимера в композиции. Взаимодействие наполнителей с субстратами в синтетических композициях может лимитироваться массопереносом субстрата через пористое синтетическое покрытие из насцентного ПЭ.

Главная особенность гетерогенного катализа заключается в том, что химическое превращение субстрата протекает на границе раздела фаз. В результате самодиффузии, десорбции и вытеснения субстратом легколетучие и легкорастворимые продукты удаляются с поверхности в объем и не влияют на дальнейшее превращение. В противоположность этому продукты полимеризации и частичного коксования субстрата откладываются на поверхности частиц катализатора и могут оказывать существенное влияние как на кинетические закономерности процесса, так и на свойства образующихся продуктов.

Установлено, в частности, что полимеризация этилена и пропилена на поверхности частиц гетерогенных комплексных катализаторов (в отличие от полимеризации на растворимых катализаторах) во многих случаях протекает в квазистационарных условиях, сопровождается репликацией частиц катализатора полимером и агломерацией частиц полимера [1–7]. При этом образуются полимеры, характеризующиеся высокой насыпной плотностью (250–500 г/л) и широким ММР [8, 9]. Сополимеризация этилена с пропиленом на гетерогенных катализаторах приводит к образованию композиционно неоднородных сополимеров [10]. Предполагают [8, 11–18], что отмеченные особенности процессов полимеризации низших олефинов на гетерогенных катализаторах обусловлены диффузионным торможением и квазиадиабатическим разогревом частиц катализатор – полимер.

Эти представления в ряде теоретических работ [8, 19, 20] подвергались критике. Несмотря на многолетнюю дискуссию, до сих пор не были найдены пути прямого экспериментального изучения пористости (и проницаемости для субстратов) насцентных полимерных покрытий, образовавшихся на поверхности частиц гетерогенных катализаторов.

В настоящей работе сделана попытка получить экспериментальную информацию о пористости и проницаемости для субстратов насцентного ПЭ, синтезированного на поверхности частиц различных наполнителей при инициировании полимеризации этилена гетерогенизированными комплексными и натурально-иммобилизованными (конституционными) оксидными катализаторами. С этой целью методом изотермической калориметрии

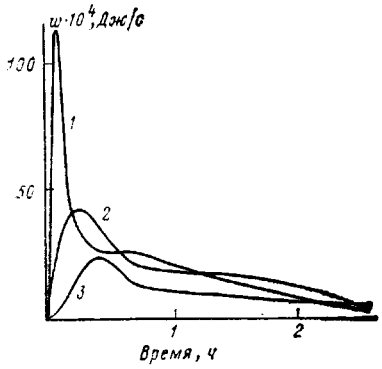

Рис. 1

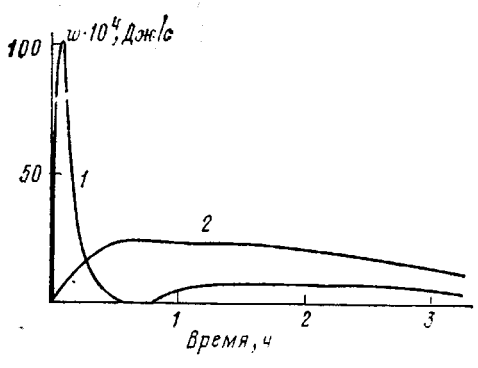

Рис. 2

Рис. 1. Влияние степени покрытия алюминатного цемента насцентным ПЭ в синтетических композициях на кинетику тепловыделения в процессе их взаимодействия с водой при 80°. Вес образца 0,05 г, воды – 0,5 г. Содержание ПЭ в композициях 0 (*1*), 20 (*2*) и 46 вес.% (*3*)

Рис. 2. Тепловыделение в процессе взаимодействия образцов исходного (*1*) и модифицированного плазмо-ПЭ (*2*) алюминатного цемента при 60° с водой. Вес образца 0,05 г, воды – 0,5 г. Содержание плазмо-ПЭ в композиции, оцененное по расходу этилена, <1 вес.%

нами изучена кинетика тепловыделения в процессе взаимодействия наполнителей, синтетических композиций и выделенного насцентного ПЭ с неполимеризующимися субстратами — водой и метаном.

Исследовали алюминатный цемент, активированный уголь СКТ-6А, каолин Глуховецкого месторождения, североказахстанский и гвинейский бокситы, бокситовые шламы, синтетические ПЭ-композиции на основе указанных наполнителей с различным содержанием ПЭ, а также выделенный из композиций с помощью плавиковой кислоты насцентный ПЭ. Кинетику тепловыделения в процессе взаимодействия указанных объектов с водой или с метаном изучали с помощью дифференциального микрокалориметра ДАК-1-1А в интервале 40–94°. Исследования проводили в специальных стеклянных ампулах, которые плотно входили в калориметрическую ячейку. Ампулы с образцами перед опытом деаэрировали в вакууме (~0,1 Па) и выдерживали в калориметре до установления заданной температуры. После завершения термостатирования в ампулу подавали субстрат и записывали кривую тепловыделения. Чувствительность прибора $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ Дж/с. Скорости тепловыделения рассчитывали по уравнению Тиана [21].

На рис. 1 приведены типичные термокинетические кривые, полученные при изучении характера влияния содержания ПЭ в композиции на кинетику тепловыделения в процессе взаимодействия воды с алюминатным цементом и с синтетическими композициями на его основе. Видно, что термокинетические кривые гидратации исходного цемента обнаруживают два экзотермических эффекта, отражающие две стадии образования цементного камня [21, 22]. На первой стадии происходит гидратация частиц цемента, приводящая к образованию коагуляционной пространственной структуры цементного теста. На второй стадии происходит кристаллообразование с появлением кристаллических стростков, создающих достаточно прочный пространственный каркас. При этом цементное тесто теряет пластичность и приобретает свойства твердого тела. Четкая граница между этими стадиями обычно отсутствует. Скорость образования цементного камня существенно возрастает с повышением температуры. На кривых тепловыделения в ходе отверждения цемента при температурах >80° обе стадии проявляются весьма четко в виде максимумов.

Аналогичный вид имеют и кривые тепловыделения при взаимодействии с водой синтетических полиэтилен-цементных композиций. При этом увеличение степени покрытия частиц цемента ПЭ от 0 до 46 вес.% приводит к снижению начальной скорости тепловыделения и к возрастанию времени достижения максимумов на кривых тепловыделения (рис. 1). При взаимодействии композиции ПЭ (46 вес.%) — алюминатный цемент с водой на кривой тепловыделения наблюдается индукционный период, а вто-

рой максимум тепловыделения не проявляется. Качественно аналогично, но весьма ускоренно во времени, происходит тепловыделение в ходе взаимодействия алюминатного цемента и синтетических ПЭ-композиций на его основе с водой при 94°.

В противоположность этому снижение температуры до 60° сопровождается резким снижением скорости тепловыделения и затушевыванием описанной картины тепловыделения. Во всех случаях скорость тепловыделения в процессе гидратации и отверждения алюминатного цемента после достижения максимумов постепенно уменьшается, и через некоторое время тепловыделение прекращается.

Для цемента и синтетических ПЭ-композиций на его основе скорость тепловыделения определяется скоростью физико-химических процессов гидратации и кристаллизации (т. е. отверждения) цемента. Факт относительно быстрого отверждения цемента в синтетических ПЭ-композициях однозначно свидетельствует о пористости и высокой проницаемости для воды покрытия из насцентного ПЭ. Но снижение скорости тепловыделения в процессе отверждения цемента при увеличении содержания ПЭ в композиции наглядно свидетельствует о том, что лимитирующей стадией в этом процессе становится транспорт воды через ПЭ-покрытие. Установлено, что скорость транспорта воды через насцентное полимерное покрытие зависит не только от содержания покрытия, но и от его свойств. Последнее подтверждается результатами изучения кинетики тепловыделения в процессе отверждения алюминатного цемента, модифицированного плазмо-ПЭ. Из рис. 2 следует, что плазмо-ПЭ покрытие оказывает весьма существенное диффузионное торможение процесса даже при его содержании в композиции в количестве <1 вес.% (рассчитано по расходу этилена при плазмомодифицировании алюминатного цемента в этиленовой плазме ВЧ-разряда низкого давления).

Очевидно также, что скорость диффузии реагента через насцентное полимерное покрытие в значительной степени может зависеть от их взаимного сродства. Поэтому в последующих сериях опытов в качестве диффундирующего через полимер реагента использовали метан. В случае метана скорость тепловыделения и удельная теплота процесса не связаны с протеканием каких-либо химических реакций между метаном и наполнителем или ПЭ, а определяются только сорбцией метана в результате ван-дер-ваальсова взаимодействия. Полученные в этих сериях опытов типичные результаты приведены на рис. 3 и 4. Из рис. 3 видно, что при увеличении содержания ПЭ в композите ПЭ — активированный уголь СКТ-6А начальная скорость тепловыделения в процессе сорбции метана композицией снижается, а время достижения максимума на кривой тепловыделения существенно возрастает (от 12 мин в случае активированного угля СКТ-6А до 60 мин в случае композиции, содержащей 20 вес.% ПЭ).

Эти наблюдения свидетельствуют о том, что в процессе сорбции метана синтетическими ПЭ-композициями на основе активированного угля скорость тепловыделения также лимитируется диффузией метана через пористое насцентное ПЭ-покрытие.

В противоположность этому изменение содержания насцентного ПЭ в синтетических ПЭ-композициях, полученных суспензионным или газофазным методами на основе непористых наполнителей с низкой удельной поверхностью ($\sim$20 м^2/г) — каолина, различных типов бокситов и бокситовых шламов, оказывает менее заметное влияние на начальную скорость тепловыделения и на время достижения максимума на кривой тепловыделения, но существенно влияет на общую продолжительность процесса (рис. 4).

Результаты изучения кинетики тепловыделения в процессе сорбции метана активированным углем, каолином, бокситами, бокситовыми шламами, синтетическими ПЭ-композициями на их основе, а также выделенным насцентным ПЭ (рис. 4) приводят к выводу о том, что объемная сорбция метана присуща не только наполнителям, но и ПЭ-покрытиям. Замечено, в частности, что скорость тепловыделения зависит не только от природы наполнителя и содержания ПЭ в композиции, но и от предысто-

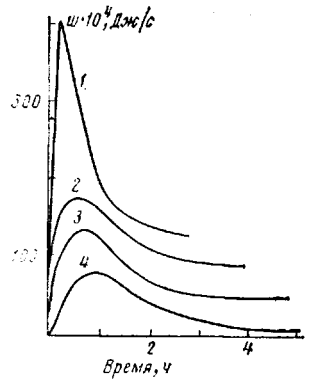

Рис. 3

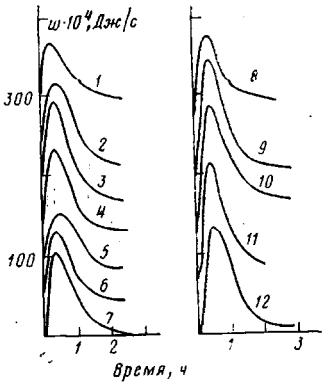

Рис. 4

Рис. 3. Влияние степени покрытия активированного угля СКТ-6А насцентным ПЭ на кинетику тепловыделения в процессе сорбции метана композициями при 40° и давлении метана 275 мм рт. ст. Вес композиции 0,2 г. Содержание ПЭ в композициях 0 (*1*), 10 (*2*), 15 (*3*) и 20 вес.% (*4*)

Рис. 4. Влияние содержания насцентного ПЭ в ПЭ-каолиновых композициях (*1–7*) и в ПЭ-композициях на основе шлама североонежского боксита (*8–12*) на кинетику тепловыделения в процессе сорбции метана композициями и насцентным ПЭ при 80° и давлении метана 275 мм рт. ст. Вес композиции 0,2 г. Содержание ПЭ в композиции 0 (*1, 8*); 10,1 (*2*); 23 (*3*); 37,5 (*4*); 63,5 (*5*); 100 (*6, 7, 12*); 24,9 (*9*); 46 (*10*); 66 (*11*). ПЭ выделен из композиций, содержащих 45,5 (*6*) и 66 вес.% ПЭ (*7, 12*)

рии ПЭ. Из этого следует, что сорбционная емкость композиций складывается из сорбционных емкостей наполнителя и полимерного покрытия. В случае таких композиций тепловой эффект сорбции метана наполнителем перекрывается близким по величине, но мало зависящим от толщины покрытия тепловым эффектом сорбции метана насцентным ПЭ. Увеличение продолжительности тепловыделения в процессе сорбции метана рассматриваемыми композициями при увеличении содержания в них ПЭ свидетельствует, видимо, о том, что и в этом случае сорбция метана наполнителями лимитируется транспортом метана через покрытие из пористого насцентного ПЭ.

В результате интегрирования термокинетических кривых найдены величины интегральных и удельных теплот изучаемых процессов для наполнителей, соответствующих композиций и выделенного насцентного ПЭ. Так, при 80° удельная теплота гидратации алюминатного цемента равна 352 Дж/г. В тех же условиях удельная теплота сорбции метана наполнителями и насцентными ПЭ не менее чем на 2 порядка ниже (2 Дж/г каолина; 5,2 Дж/г боксита; 2,3 Дж/г бокситового шлама; 1,68–3,98 Дж/г насцентного ПЭ).

Анализ полученных результатов позволяет сделать ряд дополнительных выводов. Адсорбционная емкость наполнителя может превышать (в активированном угле в 1,5–3,0 раза, в бокситах), быть сопоставимой (в каолине) или даже ниже (в бокситовом шламе), чем адсорбционная емкость насцентного ПЭ. Зависимость значений интегрального и удельного тепловых эффектов, а также общей продолжительности рассматриваемых процессов до достижения теплового равновесия от содержания ПЭ в композиции и от температуры свидетельствует о том, что пористость, проницаемость ПЭ, а также доступность поверхности частиц наполнителей для субстратов с увеличением содержания ПЭ снижаются. В частности, снижение интегрального теплового эффекта от 6,62 до 4,77 Дж/г композиции ПЭ – активированный уголь (т. е. на 28%) при повышении содержания ПЭ в композиции от 0 до 20 вес.% свидетельствует, видимо, о том, что некоторая часть микропор активированного угля полностью блокируется ПЭ и становится недоступной для метана.

Относительно низкая скорость установления теплового равновесия адсорбции метана ПЭ-композициями свидетельствует о том, что газопроницаемость ПЭ-покрытия на поверхности частиц наполнителя весьма огра-

ничена. Замечено, что адсорбционная емкость выделенного из композиций насцентного ПЭ снижается с повышением содержания ПЭ в композиции. Это свидетельствует о том, что ПЭ-покрытие в ходе полимеризации постепенно уплотняется, видимо, вследствие кристаллизации ПЭ и заполнения газотранспортных пор образующимся полимером. Если это заключение соответствует действительности, то можно утверждать, что тепловые эффекты сорбции метана насцентным ПЭ (1,68—3,98 Дж/г ПЭ) определяются в основном теплотой растворения метана в аморфном ПЭ. Возрастание скорости тепловыделения и тепловых эффектов сорбции метана композициями с повышением температуры исходя из этого можно объяснить увеличением подвижности полимерных цепей.

Совокупность полученных результатов позволяет высказать предположение о том, что пористость и проницаемость насцентного ПЭ для субстратов при одинаковых содержаниях (до 20 вес.%) ПЭ в композиции предопределяется плотностью расположения активных центров на поверхности частиц наполнителя. Полученные кинетические данные свидетельствуют о том, что плотность расположения активных центров на поверхности частиц наполнителей (цемента, активированного угля, каолина), активированных закрепленными комплексными катализаторами, существенно превышает плотность расположения активных центров, образующихся на поверхности частиц натуральных наполнителей (каолина, диатомита, боксита, бокситового шлама) на основе натурально-иммобилизованных оксидов переходных металлов.

На первой стадии синтеза композиций каждая частица наполнителя, содержащая активные центры полимеризации, видимо, покрывается слоем нормально, параллельно или хаотически расположенных на поверхности, связанных между собой проходными цепями и адгезионным взаимодействием микрокристаллов ПЭ. Это предположение следует из литературных данных, согласно которым кристалличность насцентного ПЭ достигает 60—70% [23]. Микрокристаллы ПЭ образуются, видимо, в процессе полимеризации этилена из нескольких «квазирасплавленных» макромолекул либо в результате складывания отдельной макромолекулы ПЭ. Конкретный механизм образования микрокристаллов ПЭ, видимо, предопределяется плотностью расположения активных центров полимеризации на поверхности частиц наполнителя. Очевидно, однако, что высокая степень кристалличности насцентного ПЭ может реализоваться только при условии высокой подвижности значительных по длине фрагментов макромолекулы ПЭ. В свою очередь из этого следует, что прилегающий к поверхности частиц наполнителя слой полимера находится в «квазирасплавленном» состоянии и что полимеризация в микрочастице полимер — наполнитель протекает в неизотермическом режиме. Эти представления подтверждаются высокой насыпной плотностью (0,25—0,50 г/мл) насцентного ПЭ и ПП, полученных на микрогетерогенных катализаторах [7, 9]. Наличие пористости и проницаемости для реагентов насцентного ПЭ указывает на то, что микрокристаллы ПЭ разделены свободным объемом транспортных пор, которые в ходе полимеризации постепенно заполняются ПЭ.

В соответствии с работами [24—26] плазмо-ПЭ покрытие на поверхности частиц наполнителей представляет собой трехмерную мембрану, содержащую взаимосообщающуюся систему микропор. Полученные в настоящем сообщении результаты свидетельствуют о том, что плазмо-ПЭ покрытие на поверхности частиц наполнителей по сравнению с насцентным ПЭ, полученным полимеризацией этилена на закрепленных комплексных или натурально-иммобилизованных оксидных катализаторах, характеризуется существенно более низкой проницаемостью для субстратов.

Взаимодействие цемента с водой и сорбция метана различными наполнителями относятся к числу быстрых процессов и именно поэтому могут лимитироваться массопереносом субстрата через покрытие из насцентного ПЭ. Из полученных данных следует, что при высоких значениях константы скорости роста цепи на активных центрах комплексных и оксидных катализаторов скорость процесса, тепловой режим в частице полимер — наполнитель и свойства полимера могут в значительной степени

определяться массопереносом мономера через покрытие из пористого насцентного полимера. Однако ответ на вопрос о том, реализуется ли эта гипотетическая модель, в каждом конкретном случае следует искать, применяя метод конкурирующих реакций с учетом данных о влиянии насцентного полимера на кинетику тепловыделения в процессе взаимодействия субстрата с наполнителем и композициями.

Авторы благодарны Н. С. Когарко, Л. А. Ткаченко и А. Т. Папояну за предоставление для исследования образцов композиций на основе алюминатного цемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hargitay B, Rodriquez L., Miotto M.* // J. Polymer Sci. 1959. V. 35. № 129. P. 559.
2. *Lehman H., Gumboldt A.* // Makromolek. Chem. 1964. B. 70. S. 23.
3. *Bier G.* // Makromolek. Chem. 1964. B. 70. S. 44.
4. *Lyda T. B., Rase H. F.* // J. Polymer Sci. 1965. V. 3. № 6. P. 2400.
5. *Berger M. N., Grieveson B. M.* // Makromolek. Chem. 1965. B. 83. S. 80; B. 84. S. 93.
6. *Mackie P., Berger M. N., Grieveson B. M.* // J. Polymer Sci. B. 1967. V. 5. № 6. P. 493.
7. *Schnecko H., Dost W., Kern W.* // Makromolek. Chem. 1969. B. 121. S. 159.
8. *Chien J. C. W.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 8. P. 2555.
9. *Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С.* Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М., 1976. 415 с.
10. *Чирков Н. М., Матковский П. Е.* Сополимеризация на комплексных катализаторах. М., 1974. 232 с.
11. *Crabtree J. R.* // J. Appl. Polymer Sci. 1973. V. 17. № 3. P. 959.
12. *Begley J.* // J. Polymer Sci. A. 1966. V. 4. № 2. P. 319.
13. *Герасимов Г. Н., Абкин А. Д., Хомиковский П. М.* // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 4. С. 479.
14. *Guttman J. V., Guillet G. E.* // Macromolecules. 1968. V. 1. № 5. P. 461; 1970. V. 3. № 4. P. 470.
15. *Гуревич В. Р., Плаксунов Т. К., Далин М. А.* // Кинетика и катализ. 1968. Т. 19. № 4. С. 946.
16. *Гуревич В. Р., Плаксунов Т. К., Далин М. А.* // Пласт. массы. 1969. № 1. С. 9.
17. *Ермаков Ю. И., Захаров В. А.* // Пласт. массы. 1970. № 9. С. 7.
18. *Buls V. W., Higgins T. L.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1970. V. 8. № 5. P. 1037.
19. *Букатов Г. Д., Зайковский В. И., Захаров В. А., Крюкова Г. Н., Фенелонов В. Б., Заграфская Р. В.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 542.
20. *Скороморохов В. Б., Захаров В. А., Букатов Г. Д., Кириллов В. А., Крюкова Г. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 882.
21. *Кальве Э., Прат А.* Микрокалориметрия. М., 1963. 477 с.
22. *Сильченко Л. А., Михайлов Н. В., Ребиндер П. А.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. № 6. С. 1342.
23. *Ушакова Т. М., Мешкова И. Н., Шашкова Е. А., Петросян А. И., Козаков Ю. М., Дьячковский Ф. С.* Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1986. № 10. С. 12.
24. *Niinomi M., Kobayashi H., Bell A. T., Shen M.* // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 10. P. 4317.
25. *Niinomi M., Kobayashi H., Bell A. T., Shen M.* // J. Appl. Polymer Sci. 1974. V. 18. № 7. P. 2199.
26. *Kobayashi H., Bell A. T., Shen M.* // J. Appl. Polymer Sci. 1973. V. 17. № 4. P. 885.

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
21.06.88

P. Ye. Matkovskii, V. N. Belova, N. N. Vlasova, Yu. M. Kozakov, A. P. Moravskii

CALORIMETRIC STUDY OF POROSITY OF NASCENT POLYETHYLENE SYNTHESIZED BY POLYMERIZATION OF ETHYLENE ON THE SURFACE OF FILLERS PARTICLES

Summary

Kinetics of heat release during interaction of fillers, synthetic PE compositions on their basis and separated nascent PE with nonpolymerizable substrates (water and methane) has been studied by isothermal calorimetry method. Nascent PE coatings on the surface of fillers particles are porous and permeable for substrates depending on the way of polymerization, density of disposition of active centres on the surface of fillers particles and polymer content in a composition. Interaction of fillers with substrates in synthetic compositions can be limited by substrate mass transfer throughout the porous synthetic nascent PE coating.