

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.313.2

© 1992 г. Н. Н. Власова, В. А. Штаркин, П. Е. Матковский,
В. М. Рудаков

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ БОКСИТОВ И РОДСТВЕННЫХ ИМ СОЕДИНЕНИЙ

Показано, что бокситы и сопутствующие им глинистые породы в высокодисперсном состоянии после термоокислительной обработки и активации их алюминийорганическими соединениями являются не только наполнителями, но и натурально-иммобилизованными катализаторами супензионной полимеризации этилена. Бокситовые шламы превращаются в высокоэффективные наполнители-катализаторы только после предварительной кислотной ионно-обменной активации. Выявлено влияние температуры сушки, природы бокситов и сопутствующих им глинистых пород, бокситовых шламов, концентрации и природы алюминийорганических соединений, давления этилена и температуры на кинетику расходования этилена в процессе полимеризации его на поверхности частиц указанных наполнителей-катализаторов и на свойства образующихся полиэтиленовых композитов.

Еще в 1959 г. было показано [1], что обработка некоторых алюмоциклатов алюминийорганическими соединениями (АОС) приводит к образованию на поверхности частиц активных центров полимеризации этилена. По своей активности эти системы оказались неконкурентноспособными с закрепленными оксидными и комплексными металлоорганическими катализаторами и не нашли практического применения. Лишь в последнее десятилетие в связи с интенсивными исследованиями процессов полимеризационного наполнения явление катализа полимеризации этилена минеральными дисперсными наполнителями — каолином, аттапульгитом, активированными АОС, вновь привлекло внимание исследователей [2—4]. Упомянутые алюмоциклаты после дегидратации их при 673—1273 К и последующей активации АОС проявляют катализическую активность в процессе полимеризации этилена без закрепления соединений переходных металлов.

Высказано предположение о том, что каталитическая активность обработанного каолина определяется соединениями переходных металлов (Ti, V, Cr), присутствующими в каолине. Этот метод особенно эффективен при производстве высоконаполненных (до 60 мас. %) полиэтиленкалиновых композитов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ, характеризующихся комплексом высоких деформационно-прочностных свойств [4—6].

В результате последующих исследований нами установлено, что полимеризацию этилена можно осуществлять без предварительного за-

Таблица 1

Химический состав бокситов и бокситовых шламов (вес. %)

Порода	Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃ +FeO	TiO ₂	CaO+MgO+Na ₂ O	<i>C_{огр}</i>	Потери при прокаливании *
Боксит	Краснооктябрьское	8,3	42,3	16,4	0,96	0,06		27
Боксит глинистый	*	23,59	44,12	2,55	1,83		0,43	
Глина лигнинно-глипоземистая	*	19,56	35,04	2,22	2,05		12,8	26,55
Глина каолинитовая	*	34,3	37,83	2,06	1,58		4,07	18,67
Боксит	Северо-Уральское	3,38	53,4	24,99	2,07	3,09		13,5
	Северо-Онежское	17,6	52,5	7,4	2,5	1,9		17
	Высокопольское	4,14	40,48	28,43	2,04	4,04		22,8
	Гвинейское	2,05	47,3	20,8	2,46	0,264		26,1
Шлам	Павлодарский завод	18,1	21,3	26,97	3,6	14,04	14,02	14,44
	Николаевский завод	4,9	12,8	53,3	4,8	11		12,1

* Связаны с удалением воды и выгоранием органических примесей (*C_{огр}*).

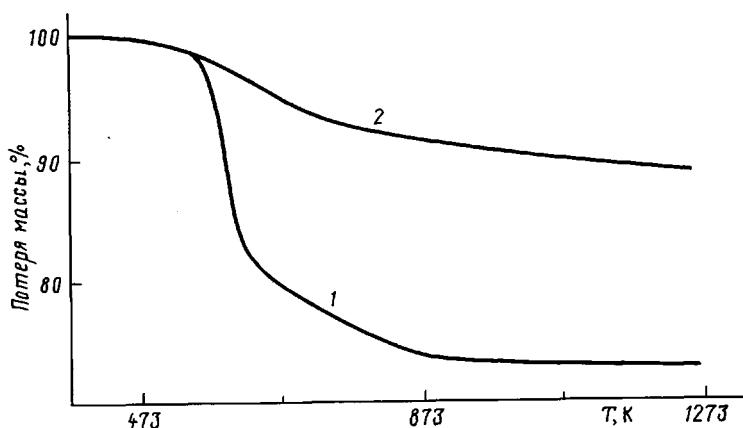


Рис. 1. Кривые ТГА боксита Краснооктябрьского месторождения (1) и шлама Северо-Онежского боксита (2), полученные на воздухе в условиях динамического повышения температуры со скоростью 10 град/мин

крепления катализатора на поверхности частиц ряда других наполнителей – бокситов, сопутствующих ему глинистых пород, бокситовых шламов. Цель настоящей работы – получение информации об особенностях полимеризации этилена на поверхности указанных наполнителей-катализаторов.

Использованные в работе в качестве наполнителей-катализаторов бокситы, сопутствующие им глинистые породы и бокситовые шламы включают как минимум четыре компонента: основу наполнителя, состоящую преимущественно из оксидов алюминия и кремния в различных соотношениях; соединения переходных металлов, в том числе Ti, Y, Cr; органические примеси; влагу (табл. 1 и 2; рис. 1). Содержание щелочных и щелочно-земельных металлов в бокситах и сопутствующих им глинистых породах составляет менее 1%, а в бокситовых шламах достигает 13 мас.%. Указанный состав наполнителей-катализаторов предопределяет методы их подготовки: предварительную ионно-обменную и высокотемпературную термоокислительную активацию. Перед полимеризацией бокситы и глинистые породы подвергали термической осушки в токе воздуха в муфельной печи при 773–1273 К в течение 5 ч. Предварительную ионно-обменную активацию бокситовых шламов проводили путем обработки шламов минеральными или органическими кислотами, что позволяло нейтрализовать щелочные соединения и перевести их в водорастворимые производные, которые легко удалялись в процессе водной промывки шламов. Бокситы и шламы не содержали частиц с эквивалентным диаметром более 100 мкм. Плотность этих наполнителей-катализаторов 3–3.5 г/см³.

Методы подготовки и осушки использованных в работе α -гептана, этилена, дигидролюминалхлорида и триизобутилалюминия, а также установка для изучения кинетических закономерностей полимеризации этилена и методика проведения экспериментов описаны ранее [6]. Методика определения степени наполнения композита, выделения ПЭ из композита и определения показателя текучести расплава

Таблица 2

Содержание переходных элементов-примесей в бокситах

Месторождение	Содержание элементов, мас.%					
	V	Cr	Ca	Ni	Co	Zr
Северо-Уральское	0,022–0,038	0,0089	0,005–0,0065	0,0103	0,003	–
Северо-Онежское	0,042	0,408	0,0065	0,04	0,005	0,04
Краснооктябрьское	–	0,37	0,005	0,007	–	0,04
Белинское	0,056	0,01	0,004	0,0017	0,0044	–
Гаянейское	0,338	0,178	–	0,0036	0,0003	–

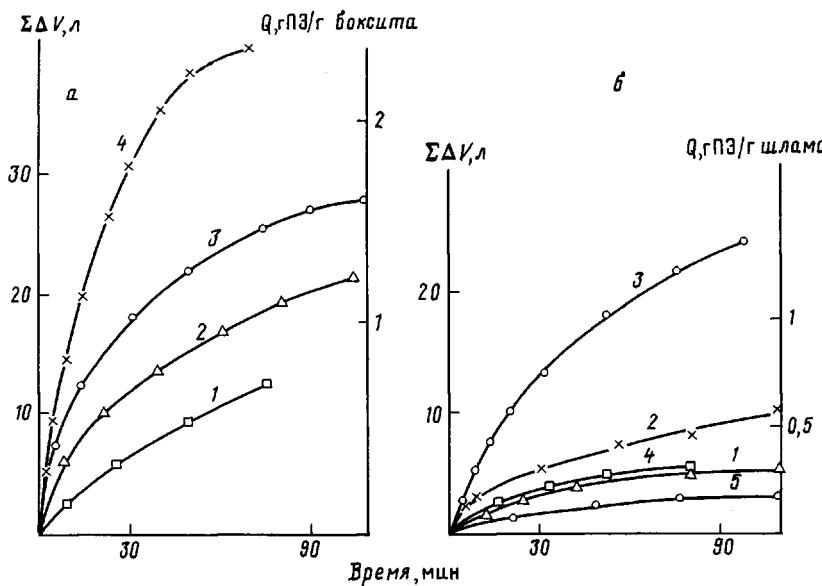


Рис. 2. Влияние температуры прокаливания боксита (а) и бокситового шлама Северо-Онежского месторождения (б) на кинетику расходования этилена в процессе полимеризации его на поверхности частиц наполнителя-катализатора, активированного $\text{Al}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Наполнитель 20 г, тентан 0,2 л; температура полимеризации 353 К; $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1,5$ МПа. а: $\text{Al}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_3 = 3$ ммоля; температура прокаливания 773 (1), 973 (2), 1073 (3) и 1273 К (4); б: $\text{Al}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_3 = 6$ ммолей; температура прокаливания 773 (1), 873 (2), 1073 (3), 1173 (4), 1273 К (5)

(ПТР) ПЭ, а также методика определения деформационно-прочностных свойств приведены в работе [4].

Установлено, что с заметной скоростью полимеризации протекает лишь при использовании образцов боксита и бокситового шлама, осущененных на воздухе при 673–773 К (рис. 2). Дальнейшее повышение температуры термоокислительной активации боксита до 1273 К сопровождается монотонным повышением начальной скорости полимеризации и предельного интегрального расхода этилена (т. е. максимального покрытия частиц боксита ПЭ). Оптимальные результаты получены с бокситом, прокаленным на воздухе при 873–1073 К в условиях полного термического дегидратирования и глубокого дегидроксилирования поверхности частиц, а также выгорания органических веществ, присутствующих в боксите (рис. 1, табл. 1). В случае бокситовых шламов наблюдается экстремальная зависимость кинетических характеристик процесса от температуры термоокислительной активации (максимум при 1073 К), которую можно объяснить спеканием частиц шлама и превращением оксидов переходных металлов в трудноактивируемые АОС соли. Очевидно, что именно удаление воды и выжигание органических примесей является необходимой предпосылкой формирования активных центров полимеризации при активации наполнителей-катализаторов АОС.

Природа (и происхождение) наполнителя-катализатора существенно влияет на кинетические характеристики полимеризации этилена (рис. 3). Установлено, что значительную активность в полимеризации этилена при 293–373 К и давлении этилена 1–1,5 МПа проявляют бокситы Краснооктябрьского, Белинского, Высокопольского, Северо-Онежского, Гвинейского месторождений, а также сопутствующие бокситам Красно-

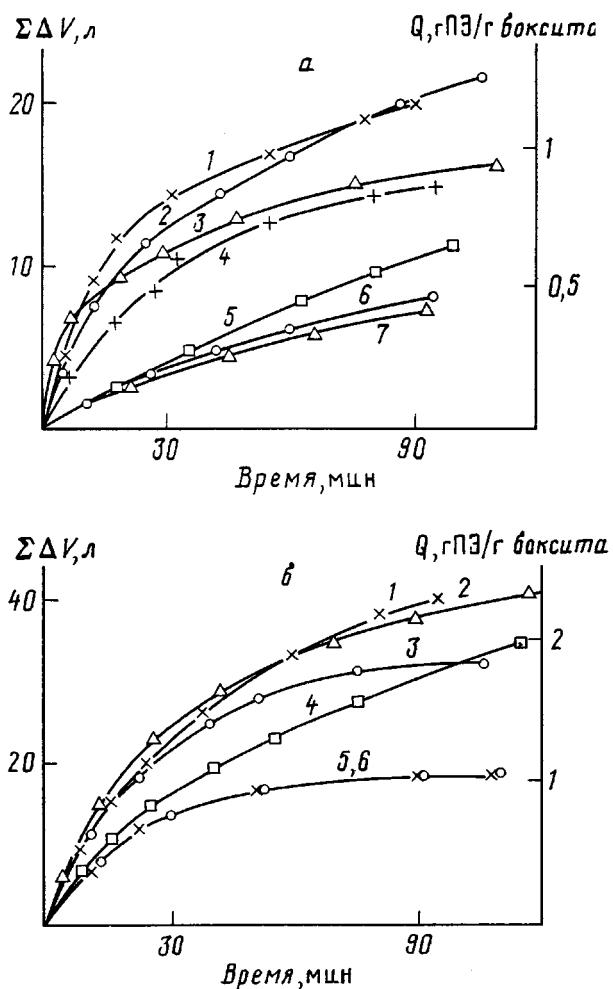


Рис. 3. Влияние природы наполнителя-катализатора на кинетику расходования этилена в процессе полимеризации его на поверхности частиц наполнителя, активированного АОС. Наполнитель 20 г; гептан 0,2 л; температура полимеризации 353 К, температура осушки наполнителя 973 (а) и 1073 К (б). $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3 = 6$ (а) и 3 ммоль (б), $p_{\text{С,Н}_2} = 1,5$ (а) и 1,0 МПа (б). Наполнители: а: 1 - боксит Белинский; 2 - боксит Северо-Онежский; 3 - боксит Гвидейский; 4 - шлам Северо-Онежский; 5 - боксит Северо-Уральский; 6 - шлам Павлодарского завода; 7 - шлам Гвидейский; б: 1 - глина каолинитовая, 2 - боксит глинистый; 3 - глина лигинно-глиноземистая; 4 - боксит Северо-Онежский; 5 - боксит Краснооктябрьский, 6 - боксит Высокопольский

октябрьского месторождения отвальные породы, не находящие пока практического применения — боксит глинистый, глина лигинно-глиноземистая, глина каолинитовая. Активность этих наполнителей-катализаторов позволяет воспроизведимо получать композиции, содержащие до 70 мас.% ПЭ в течение 1–2 ч. Исключение составляет боксит СУБР с содержанием CaO до 3 мас.%.

Бокситовые шламы являются отходом производства на глиноземных заводах с Байеровской технологией извлечения глинозема. Их использование — это проблема большого экономического и экологического значения. Ождалось, что шламы, содержащие большее количество Ti , Cr ,

чем исходные бокситы (табл. 2), будут проявлять более высокую катализическую активность в полимеризации этилена по сравнению с исходным бокситом. Однако предельная степень покрытия частиц шлама полиэтиленом не превышала 33 мас.%.

Установлено, что понижение активности бокситовых шламов в полимеризации этилена обусловлено ингибирующим действием щелочи, остающейся в шламе после завершения процесса выделения глиноэма из боксита. Нейтрализация щелочи и ионно-обменное удаление из шламов ионов Na^+ и Ca^{2+} с последующей термоокислительной их активацией при 873–1173 К способствует повышению их активности в процессе полимеризации этилена до уровня, соответствующего бокситам. Установлено, что оптимальный расход кислоты на нейтрализацию щелочей в шламах составляет ~13 мас.% в расчете на шлам. При обработке подготовленного шлама диэтилалюминийхлоридом скорость полимеризации этилена и предельное покрытие наполнителя полиэтиленом в оптимальных условиях возрастает в 6,2 раза по сравнению с исходным шламом. В случае триизобутилалюминия эффект несколько ниже (~1,8 раза) (рис. 4).

Наблюдаемые различия во влиянии температуры термоокислительной активации и природы наполнителя-катализатора на кинетику полимеризации этилена, видимо, обусловлены комплексом многих, трудно поддающихся учету факторов: различным содержанием и соотношением переходных металлов, сложным минеральным и химическим составом наполнителя, глубиной его осушки, содержанием и полнотой выгорания органических веществ, содержанием щелочных и щелочно-земельных металлов.

При использовании в процессе полимеризации этилена на поверхности частиц бокситов следующих сокатализаторов – $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, высших АОС, $(\text{CH}_3)_2\text{AlOAl}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOC}_2\text{H}_5$ при 353 К наилучшие результаты получены с $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, а при полимеризации этилена на поверхности шламов – при 313 К с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

Зависимости кинетических характеристик процесса полимеризации от концентрации АОС во всех изученных случаях имеют экстремальный вид. Такой характер зависимости указывает на то, что АОС принимает участие не только в актах образования активных центров, но и в актах их дезактивации. Оптимальный расход АОС зависит от условий подготовки наполнителя, условий полимеризации и изменяется в пределах 1,5–3 мас.% в расчете на наполнитель. На всех изученных системах в интервале давлений мономера от 0,3 до 1,5 МПа начальная скорость полимеризации и выход полиэтиленового покрытия возрастают с повышением давления этилена.

Наиболее характерной особенностью процессов полимеризации на системах, включающих бокситы (шламы) и АОС, является понижение скорости полимеризации во времени (рис. 2–4). Результаты, полученные при изучении старения катализатора, свидетельствуют о том, что понижение скорости полимеризации в ходе процесса по крайней мере частично обусловлено превращениями катализатора (рис. 5). На скорость этих реакций влияют температура, природа АОС и наполнителя-катализатора, время форконтакта. При прочих равных условиях скорость дезактивации системы боксит – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ выше, чем системы боксит – $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Кинетическая информация, полученная в этих сериях опытов, указывает на существенную роль АОС в образовании и функционировании активных центров полимеризации. Отсутствие индукционного периода и периода возрастания скорости полимеризации свидетельствуют о том, что активные центры полимеризации на поверх-

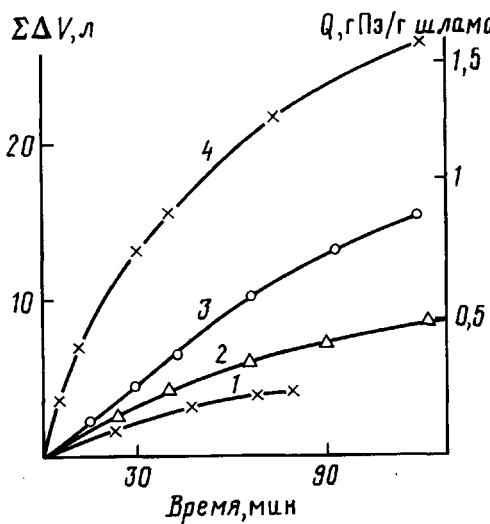


Рис. 4. Влияние кислотной обработки бокситовых шламов на кинетику расходования этилена в процессе полимеризации его на поверхности частиц шлама НГЗ, активированного АОС. Гептан 0,2 л; шлам 20 г; $T_{осушки}$ 1073 К; температура полимеризации 353 К; $\rho_{C_2H_4} = 1,0$ МПа; АОС ~ 3 ммоля; АОС: 1, 4 – $Al(C_2H_5)_2Cl$; 2, 3 – $Al(iso-C_4H_9)_3$; 1, 2 – исходный шлам НГЗ; 3, 4 – шлам НГЗ, обработанный соляной кислотой

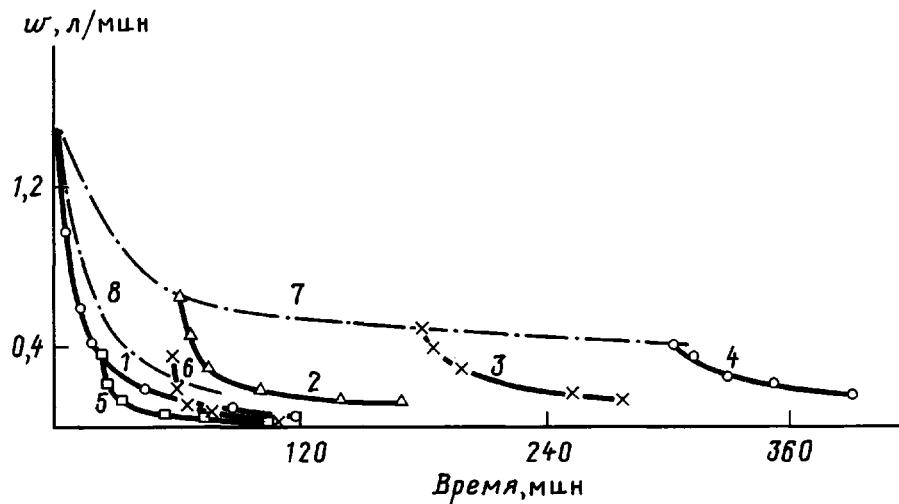


Рис. 5. Влияние форконтакта боксита Северо-Онежского с $Al(iso-C_4H_9)_3$ на скорость полимеризации этилена на системе боксит – $Al(iso-C_4H_9)_3$. Боксит 20 г, $T_{осушки} = 1073$ К; гептан 0,2 л; температура полимеризации 353 К; $\rho_{C_2H_4} = 1,5$ МПа; $Al(iso-C_4H_9)_3$ ~ 3 ммоля; $T_{форконтакта} = 293$ (1–4) и 353 К (5, 6); длительность форконтакта 0 (1, 5), 1 (2), 3 (3), 5 (4) и 1 (6); кривые 7 и 8 отражают изменение активности катализатора в отсутствие этилена при 293 и 353 К соответственно

ности частиц боксита возникают практически мгновенно в момент обработки боксита АОС.

В результате суспензионной полимеризации этилена на поверхности частиц боксита, отработанного АОС, в относительно мягких условиях (температура 293–373 К, давление этилена 0,3–1,5 МПа) в течение 1–3 ч образуются полиэтиленовые композиты со степенью наполнения от 90 до 25 мас. %. После выделения и осушки композиты представляют собой сыпучие порошки. Как и в случае полиятиленкаолиновых компо-

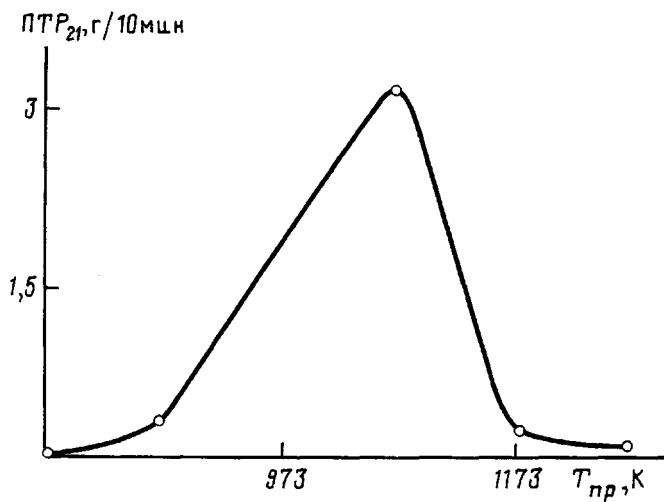


Рис. 6. Влияние температуры прокаливания T_{pr} шлама Северо-Онежского на ПТР полиэтилена, полученного в процессе полимеризации этилена на пламе, активированном $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Шлам – 20 г; гентан – 0,2 л; температура полимеризации 353 К; $p_{\text{с.н.}} = 1,5$ МПа; $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ – 6 ммолей

зитов [4], степень агрегирования первичных частиц полиэтиленбокситовых композитов определяется природой и степенью осушки боксита, зависит от природы и концентрации АОС, а также и от температуры полимеризации.

Текущесть полиэтилена и композитов на основе боксита для всех степеней наполнения при 473 К и нагрузке 0,5 и 2,1 МПа отсутствует, что свидетельствует о высокой молекулярной массе ПЭ, образующегося на поверхности частиц боксита ($[\eta] > 20$ дл/г, 20 м³/кг, декалин, 408 К). Эти композиты могут перерабатываться только прессованием.

В случае бокситовых шламов регулирование ПТР полиэтилена и полиэтиленовых композиций достигается изменением условий полимеризации – концентрации АОС и температуры прокаливания шлама. Зависимость ПТР полиэтилена от температуры прокаливания имеет экстремальный вид с максимумом при 1073 К (рис. 6). Композиты со степенью наполнения 34–43 мас.% характеризуются ПТР 0,004–0,04 г/10 мин (463 К, 5 кг). Эти композиции могут перерабатываться методом экструзии.

Методом градиентных труб показано, что в образцах ПЭ-бокситовых композитов со степенью наполнения меньше 28 мас.% частицы боксита, не покрытые полиэтиленом, отсутствуют, а при степенях наполнения 35, 42 и 49 мас.% содержание их составляет 11, 13 и 19 мас.% соответственно. Неоднородность композитов, по-видимому, обусловлена рядом факторов – неполным выгоранием органических примесей в наполнителе, неоднородностью распределения активных центров полимеризации на поверхности частиц боксита вследствие сложного химического и минерального состава боксита.

Шламы, представляющие отходы щелочной переработки бокситов, характеризуются большей однородностью по составу [7]. В композитах на основе шлама при степенях наполнения до 42 мас.% не обнаружены частицы наполнителя, не покрытые полиэтиленом.

Синтетические композиты на основе боксита и высокомолекулярного ПЭ при степенях наполнения до 30 мас.% характеризуются комп-

Таблица 3

Свойства синтетических полиэтиленовых композитов

Наполнитель	Наполнение, мас. %	σ_T	σ_p	$\epsilon, \%$
		МПа	МПа	
Глина каолинитовая	27,7	19,0	24,6	290
Краснооктябрьская				
Боксит Северо-Онежский	29,0	19,7	24,0	226
Боксит Краснооктябрьский	29,5	22,0	22,5	162
Боксит Северо-Онежский	32,3	20,3	28,8	355
Боксит Краснооктябрьский	32,8	24,2	24,0	162
	40,0	22,4	21,5	65
Боксит Высокопольский	44,1	—	19,0	30
Боксит Гвинейский	48,6	—	22,6	22
Шлам Гвинейский, активирован-	35,0	21,4	23,3	165
ный соляной кислотой				
Шлам Северо-Онежский	34,0	—	21,7	5

лексом достаточно высоких деформационно-прочностных свойств (табл. 3). При степенях наполнения выше 30 мас. % происходит резкое понижение их, в результате чего при степенях наполнения выше 40 мас. % композиты становятся хрупкими. Хрупкость композитов при степенях наполнения выше 40 мас. %, по-видимому, обусловлена наложением целого ряда факторов: наличием в композите частиц боксита, не покрытых полиэтиленом, присутствием агломератов, высокой удельной поверхностью и пористостью входящих в боксит частиц гибсита.

В результате проведенных исследований выявлены оптимальные условия подготовки и активации бокситов и шламов, выбраны оптимальные режимы полимеризации и обоснована возможность получения полиэтиленовых композиций со степенями наполнения до 30 мас. % с комплексом высоких деформационно-прочностных свойств. Использование в качестве наполнителей-катализаторов бокситов, сопутствующим им глинистых пород и бокситовых шламов, не находящих пока практического применения, позволяет расширить сырьевую базу наполнителей-катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2912423 США. 1959.
2. Howard E. G., Lipscomb R. D., MacDonald R. N., Glasar B. L., Tullock Ch. W., Collette J. // Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development. 1981. V. 20. № 1. P. 421.
3. Howard E. G., Lipscomb R. D., McDonald R. N., Glasar B. L., Tullock C. W., Collette J. // Industr. and Engng. Chem. Product Res. and Development. 1981. V. 20. № 1. P. 429.
4. Власова Н. Н., Сергеев В. И., Матковский П. Е., Ениколовян Н. С., Папоян А. Т., Восторгов Б. Е., Григоров Л. Н., Буканова С. А., Бунника Л. О., Когарко Н. С., Ткаченко Л. А., Смирнов В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2274.
5. Ениколовян Н. С., Власова Н. Н., Папоян А. Т., Матковский П. Е., Штаркин В. А., Герасина М. П., Сергеев В. И., Бунника Л. Р. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 2. С. 380.
6. Власова Н. Н., Матковский П. Е., Ениколовян Н. С., Папоян А. Т., Восторгов Б. Е., Сергеев В. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 24. № 10. С. 2120.
7. Кузнецов С. И., Деревянкина В. А. Физическая химия производства глинозема по способу Байера. М., 1964. С. 92.

Институт химической физики в Черноголовке
Российской академии наук

Поступила в редакцию
06.06.91

N. N. Vlasova, V. A. Shtarkin, P. Ye. Matkovskii,
V. M. Rudakov

POLYMERIZATION OF ETHYLENE ON THE SURFACE
OF BAUXITES AND SIMILAR COMPOUNDS PARTICLES

S u m m a r y

Bauxites and accompanying clay rocks in the high-dispersed state after thermooxidative treatment and activation with organoaluminium compounds are shown to be not only fillers, but also naturally immobilized catalysts of suspension polymerization of ethylene. Bauxite slimes are transformed into high-effective fillers-catalysts only after preliminary acidic ion-exchange activation. Influence of drying temperature, nature of bauxites and accompanying clay rocks, bauxite slimes, concentration and nature of organoaluminium compounds, ethylene pressure and temperature on kinetics of ethylene consumption in the course of its polymerization on the surface of fillers-catalysts particles and on properties of formed PE compositions has been studied.