

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефимов В. С., Гуллева Ж. Г., Меньшова Г. И., Зезин А. Б., Лакин К. М. // Фармакология и токсикология. 1974. № 6. С. 688.
2. Бунз Е. В., Шеинкер А. П., Телешов Э. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1347.
3. Кабанов В. А., Топчиеев Д. А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М., 1975. С. 54.
4. Topchiev D. A., Matkanduev Ju. A., Janovsky Ju. G., Oppenheim V. D., Kabanov V. A. // Europ. Polymer J. 1989. V. 25. № 11. P. 1095.
5. Худякова Т. А., Крещков А. П. Кондуктометрический метод анализа. М., 1975. С. 184.
6. Голубев В. Б., Мун Г. А., Зубов В. П. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1987. Т. 28. № 6. С. 592.
7. Езрилов А. И., Брохина А. Л., Роскин Е. С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
8. Хомутов А. М. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 8. С. 608.
9. Tosi C. // Makromolek. Chem. 1970. B. 138. S. 299.
10. Зубарев В. Е., Белевский В. Н., Бугаенко Л. Т. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 8. С. 1361.
11. Голубев В. Б., Мун Г. А., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 383.
12. Хомутов А. М. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 8. С. 1121.

Казахский государственный
университет им. С. М. Кирова.
Алма-Ата

Поступила в редакцию
11.07.91

УДК 541.64 : 547 (313.2+256.2)

© 1992 г. В. М. Рудаков, М. Г. Агладзе, П. Е. Матковский,
Е. Е. Колпакова, Ю. М. Казаков, Г. И. Давыдова

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ ДИАТОМИТОВ И ДРУГИХ ПРИРОДНЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРОД, АКТИВИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ

Установлено, что диатомиты и опоки, обработанные алюминийорганическими соединениями, являются катализаторами полимеризации этилена и по своей активности сравнимы в этом процессе с оксидными катализаторами. Изучено влияние температуры термообработки наполнителя, природы и концентрации алюминийорганических соединений, давления и температуры на кинетические закономерности суспензионной полимеризации этилена на поверхности высокодисперсных диатомитов и опок. По уровню физико-механических свойств полученные композиты относятся к материалам конструкционного назначения.

Минеральные наполнители натурального происхождения часто содержат переходные металлы (титан, ванадий, хром и другие) в количествах, достаточных для осуществления катализа процессов полимеризации этилена. Это подтверждено результатами работ [1–5], в которых изучена полимеризация этилена на поверхности частиц каолинов, активированных алюминийорганическими соединениями (AOС), с применением конституционных оксидов титана, ванадия и хрома в качестве основы катализаторов полимеризации.

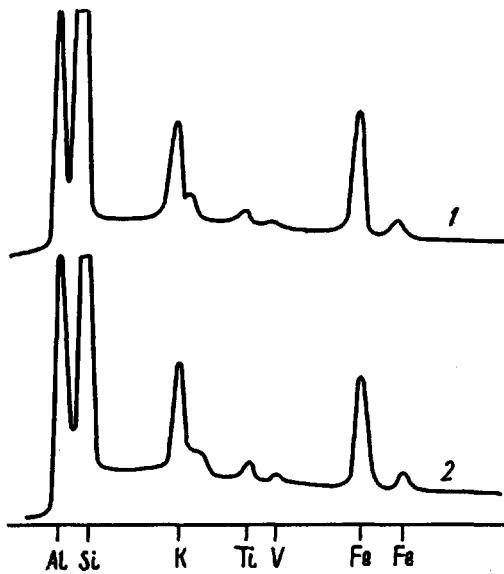


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры наполнителей Березовского района Тюменской области. 1 – диатомит, 2 – опока

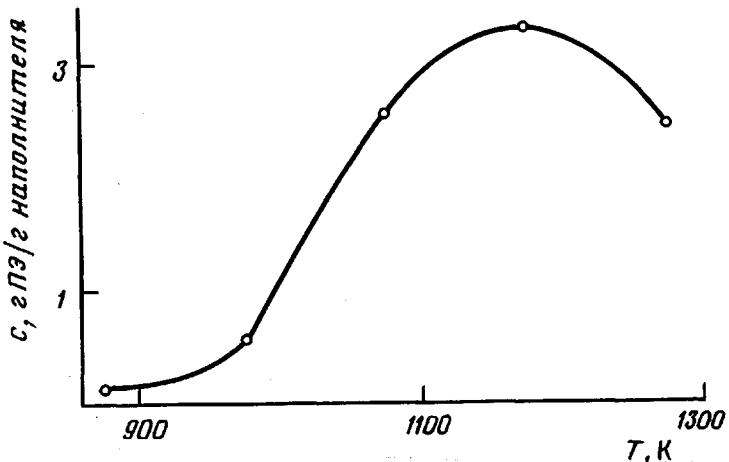


Рис. 2. Зависимость количества полистирила, нанесенного на диатомит, от температуры прокалки наполнителя. Продолжительность полимеризации 1 ч, температура 353 К, давление 1 МПа

В результате тестовых исследований нами показано, что помимо каолина катализической активностью в процессах полимеризации этилена обладают и многие другие наполнители натурального происхождения: диатомиты, опоки, бокситы, бокситовые шламы, нефелины, клиноптилолиты и сопутствующие им породы. В продолжение исследований по выявлению закономерностей и особенностей этих процессов в настоящей работе представлены результаты изучения влияния различных факторов как на кинетику расходования этилена при его полимеризации на поверхности частиц диатомитов и опок, так и на свойства образующихся при этом композитов.

В работе использовали диатомиты Кисатибского, а также диатомиты и опоки Тюменских месторождений. Диатомиты представляют собой осадочную породу, состоящую преимущественно из раковинок диатомовых

водорослей. Кремнезем окаменелого диатомового скелета по составу близок к опалу ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Опоки – это твердые тонкопористые горные породы, богатые кремнеземом (до 97 мас. %). В опоках аморфный кремнезем (в отличие от диатомита) имеет большую степень кристаллизации в неупорядоченные кристобаллит и кварц [6]. Содержание переходных металлов в исследованных диатомитах и опоках примерно одинаковое: титана 0,05–0,08 мас. %, ванадия 0,008–0,02 мас. % и железа 0,7–1,2 мас. % (рис. 1). Удельная поверхность натуральных размолотых диатомитов со среднечисленным эквивалентным диаметром частиц 20–60 мкм колеблется в пределах от 20 до 30 $\text{m}^2/\text{г}$. Насыщенная масса размолотых высущенных диатомитов равна 170–300 kg/cm^3 , плотность изменяется от 1,95 до 2,3 g/cm^3 [7].

Образцы Кисатибского диатомита (отходы фильтр-порошков, содержащие более 80 мас. % частиц с эквивалентным диаметром менее 20 мкм) сушили в заводских условиях при 373 и 1273 К. Диатомиты и опоки Тюменских месторождений дробили на лабораторной шаровой мельнице, отбирали фракцию с размером частиц менее 250 мкм, которую подвергали сушке в токе воздуха в муфельной печи при температурах до 1373 К в течение 3–6 ч.

Дериватограммы образцов наполнителей получали на приборе Q-1500D (фирма МОМ, Венгрия) в динамических условиях (скорость нагревания 10 град/мин) при атмосферном давлении. Потерю массы при прокаливании определяли гравиметрическим методом при прокаливании образцов в статических условиях на воздухе и в вакууме ($\sim 10^{-2}$ мм рт. ст.) в течение 3 ч.

Методы подготовки растворителя, этилена, АОС, описание установки и методики для изучения кинетических закономерностей сусpenзионной полимеризации, а также методы изучения реологических и физико-механических свойств композитов описаны ранее [3–5].

В сериях параллельных опытов, в которых использовали одни и те же партии реагентов, воспроизводимость по расходу этилена при полимеризации и по свойствам продуктов составляла $\pm 10\%$.

В первых сериях экспериментов установлено, что как и в случае каолинов [1–3] полимеризация этилена на поверхности частиц неосущенных, но обработанных АОС диатомитов и опок при 290–390 К и давлениях этилена до 1,0 МПа не идет. С заметной скоростью полимеризация этилена начинает протекать после термообработки наполнителей на воздухе при температурах, превышающих 770 К (для предварительно осущенного Кисатибского диатомита – при $T > 470$ К). Повышение температуры термообработки в исследованном диапазоне сопровождается увеличением каталитической активности исследованных наполнителей. Оптимальная температура осушки диатомитов Тюменских месторождений составляет 1100–1200 К (рис. 2). При более высоких температурах происходит, видимо, спекание частиц наполнителя, приводящее к уменьшению его удельной поверхности.

Эти данные согласуются с информацией, полученной при термогравиметрическом анализе диатомитов и опок. Дериватограммы образцов показывают, что основная часть летучих примесей, в основном воды (7–9 мас. %), удаляется при нагревании до 800–900 К, а полное удаление происходит при термообработке до 1150–1260 К. По всей вероятности, при высоких температурах опаловая структура диатомита теряет кристаллизационную воду, и эта структура полностью не восстанавливается при хранении осущенной породы в негерметичных условиях. Поэтому после заводской термообработки диатомитовые фильтр-порошки проявляют каталитическую активность в процессе полимеризации этилена после вторичной осушки при 473 К.

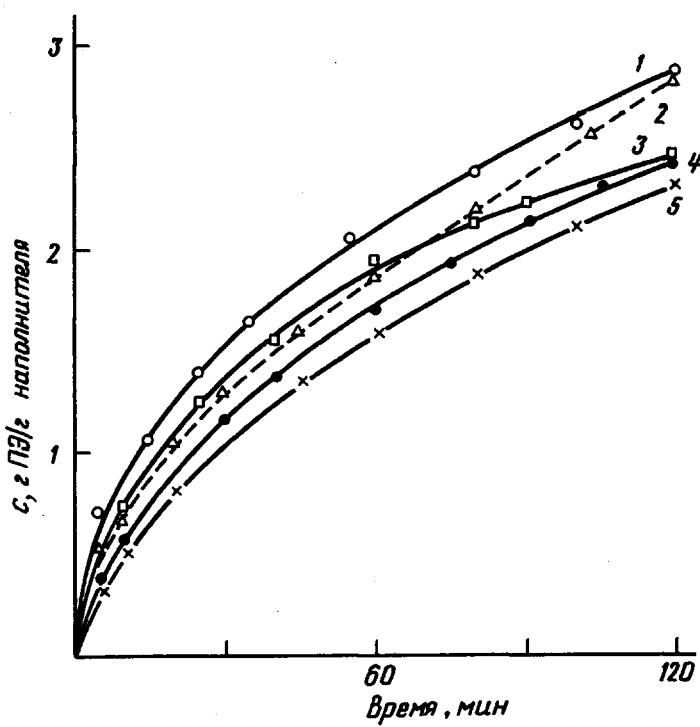


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации этилена от природы наполнителя, обработанного $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (30 ммоль/л). Температура 353 К, давление 1 МПа. Наполнители: 1 – диатомит Пуревского района Тюменской обл.; 2 – диатомит Советского района Тюменской обл.; 3 – опока Советского района Тюменской обл.; 4 – диатомит Кисатибского месторождения; 5 – опока Березовского района Тюменской обл. Температура прокалки наполнителя 1073 К

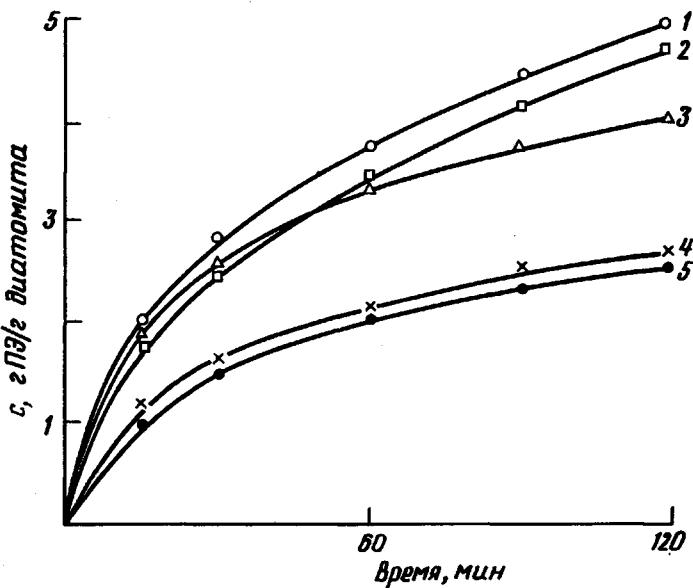


Рис. 4. Влияние природы АОС на скорость полимеризации этилена на поверхности диатомита. Температура 353 К, давление 1 МПа: 1 – $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$; 2 – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$; 3 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$; 4 – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; 5 – $(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$

В случае опок оптимальная температура осушки лежит в области более низких значений — основная масса летучих примесей удаляется при 700–800 К, а максимальная потеря массы достигается при 900–1000 К. Видимо, этим и обусловлен тот факт, что при одинаковых условиях термообработки в интервале 800–1000 К каталитическая активность опок заметно выше, чем диатомитов. По мере дальнейшего повышения температуры прокалки активности двух типов наполнителей, как и активность диатомитов различных месторождений, сближаются (рис. 3). Это дает основания предположить близкую природу и сопоставимую концентрацию активных центров полимеризации этилена на поверхности полностью дегидратированных диатомитов и опок.

Очевидно, что удаление влаги в процессе глубокой осушки исследованных наполнителей является необходимым условием для формирования активных центров полимеризации. Кроме того, в процессе термообработки на воздухе происходит выгорание органических примесей, которые содержат в своем составе исследованные наполнители [7]. Выжигание примесей, тем более полное, чем выше температура прокалки, приводит к вскрытию минеральной основы диатомитов и опок, что, видимо, способствует образованию активных центров после обработки их АОС. В контрольных опытах установлено, что диатомиты, приготовленные при температурах до 1170 К в условиях, исключающих выгорание органических примесей (в вакууме), не активны в процессе полимеризации этилена.

Природа АОС оказывает одинаковое влияние на кинетические закономерности полимеризации этилена как для диатомитов, так и для опок. В ряду $C_2H_5AlCl_2$ – $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$ – $(C_2H_5)_2AlCl$ – $Al(C_2H_5)_3$ – $Al(изо-C_4H_9)_3$ наибольшая каталитическая активность наблюдается для триизобутилалюминия (ТИБА) и диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) (рис. 4). Это может быть обусловлено тем, что под действием ТИБА и ДЭАХ происходит наиболее интенсивное диспергирование частиц наполнителя в suspension [1].

Более сложной является зависимость скорости полимеризации от концентрации АОС. На характер этой зависимости влияют природа АОС и наполнителя, а также температура термообработки последнего. Анализ многочисленных экспериментальных данных показывает, что только в случае опок либо диатомитов, прокаленных при температурах до 973 К, наблюдается монотонный рост каталитической активности с повышением концентрации АОС (до 60 ммоль/л). При более высоких температурах прокалки диатомитов эта зависимость имеет экстремальный вид, причем максимум активности наблюдается в области концентраций ТИБА 8–15 ммоль/л и ДЭАХ – 3–5 ммоль/л (рис. 5). Понижение скорости полимеризации при высоких концентрациях свидетельствует о том, что АОС принимает участие не только в процессе формирования активных центров полимеризации, но и в процессе их дезактивации. Это подтверждается уменьшением начальной скорости полимеризации и интегрального расхода этилена после предварительной выдержки диатомита с АОС в отсутствие этилена. Так, в результате форконтакта диатомита с ТИБА в течение 2 ч при 353 К начальная скорость полимеризации снижается почти в 4 раза. Само же формирование активных центров на поверхности исследованных наполнителей происходит практически мгновенно в момент обработки их АОС, на что указывает отсутствие индукционного периода и ускорения при полимеризации.

В исследованном диапазоне изменения давления этилена скорость его полимеризации на поверхности и диатомитов и опок имеет первый порядок по концентрации мономера.

Зависимость начальной скорости полимеризации и интегрального расхода этилена от температуры при его полимеризации на активированной

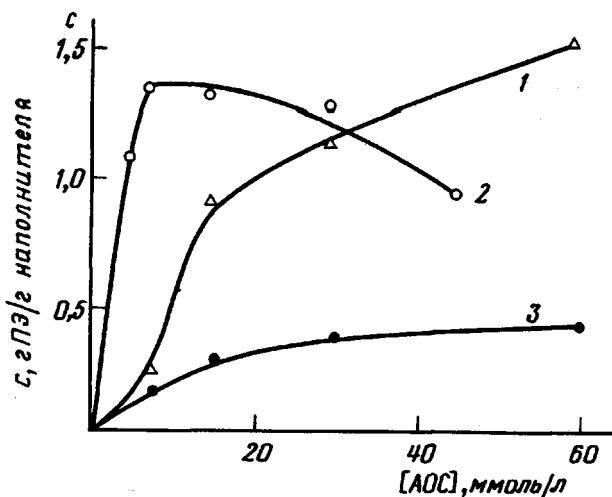


Рис. 5. Зависимость количества полиэтилена, образовавшегося на наполнителе, от концентрации АОС в суспензии. Время полимеризации 45 мин, давление 1 МПа. Наполнители: 1 – опока; 2, 3 – диатомит. Температура прокалки наполнителя 973 (1, 3) и 1073 К (2); АОС: 1, 3 – ДЭАХ; 2 – ТИБА

АОС поверхности частиц диатомита имеет экстремальный вид. В случае ТИБА максимум приходится на 333 К, а в случае ДЭАХ – на 313 К. Указанная зависимость обусловлена тем, что с ростом температуры выше оптимальной резко повышается скорость дезактивации активных центров в реакциях их с АОС. Следует также иметь в виду, что при температурах выше 313 К существенно возрастает скорость алкилирования групп SiO_2 наполнителя диэтилалюминийхлоридом, что может привести к относительному снижению скорости образования активных центров.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что получение средненаполненных композитов (30–40 мас.% наполнителя) можно осуществить в достаточно мягких условиях, которые легко реализуются технологически: $p=1$ МПа, $T=313$ – 333 К, время 30–60 мин. Это было подтверждено в ходе отработки процесса получения ПЭ-диатомитовых композитов (ПЭДК) на стендовой установке непрерывного действия производительностью до 1 кг композита в час.

Показатель текучести расплава ПЭДК в стандартных условиях при всех степенях наполнения равен нулю. Это обусловлено в первую очередь чрезвычайно высокой молекулярной массой ПЭ, образующегося на поверхности частиц диатомита – более 1 000 000. Кроме того, образование такого полимера обеспечивает высокие деформационно-прочностные показатели ПЭДК. Однако в отличие от ПЭ-каолиновых композитов резкое снижение физико-механических характеристик происходит в области достаточно низких степеней наполнения 25–30 мас.%. При степенях наполнения выше 40 мас.% материал становится хрупким (таблица).

Особенности структуры диатомита – высокая пористость и разнообразие форм его частиц, с одной стороны, должны увеличивать взаимодействие полимера с наполнителем, а с другой – приводить к неравномерности толщины ПЭ покрытия. Видимо, именно этими особенностями можно объяснить то, что для получения композита с равномерным полимерным покрытием частиц наполнителя требуется большее, чем в случае каолина количество ПЭ и, как следствие этого, высокие деформационно-прочностные показатели достигаются только при достаточно низких степенях наполнения. Однако дополнительные исследования показали, что оптими-

Деформационно-прочностные показатели полиэтиленовых композитов на основе диатомита Кисатинского месторождения

Наполнение, мас. %	σ_T , МПа	σ_p , МПа	ε , %
17,3	19,0	34	335
22,6	21	28	230
34,6	21	21	60
39,6	—	19,5	25
50,5	—	13	9
36,5 *	26	29	160

* Диатомит Тюменского месторождения с размером частиц 2–20 мкм.

зация по дисперсности наполнителя и условиям синтеза обеспечивает получение ПЭДК с высокими прочностными показателями и при степенях наполнения до 40 мас. % диатомита (таблица).

Таким образом, суммируя полученные данные, можно заключить, что исследованные диатомиты и опоки обладают большим каталитическим ресурсом и по своей активности приближаются к напесенным оксидным катализаторам полимеризации этилена. Полученные на основе этих наполнителей композиты относятся к материалам конструкционного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Howard E. G. // Advances Colloid and Interface Sci. 1980. V. 13. № 1/2. P. 65.
2. Howard E. G., Lipscomb R. D., Mac Donald R. N., Glazer B. L., Tullock Ch. W., Collette J. // Industr. and Engng. Chem. Product. Res. and Development. 1981. V. 20. № 1. P. 421.
3. Власова Н. Н., Матковский П. Е., Ениколопян Н. С., Папоян А. Т., Восторгов Б. Е., Сергеев В. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2120.
4. Власова Н. Н., Сергеев В. И., Матковский П. Е., Ениколопян Н. С., Папоян А. Т., Восторгов Б. Е., Григоров Л. Н., Буканова С. А., Бунина Л. О., Когарко Н. С., Ткаченко Л. А., Смирнов В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2274.
5. Власова Н. Н., Матковский П. Е., Сергеев В. И., Агладзе М. Г., Грошева Е. А., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1417.
6. Минералогическая энциклопедия/Под ред. Фрея Й. Л., 1985.
7. Джанелидзе Т. В., Мдивнишвили О. М. Сыревая база, комплексная переработка и использование диатомитов. Тбилиси, 1981, Сер. 1. Вып. 2. 24 с.

Институт химической физики в Черноголовке
Российской академии наук

Поступила в редакцию
06.08.91