

УДК 541.64:539.3

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПРИРОДНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ

© 1998 г. Т. М. Ушакова, И. Н. Мешкова, Н. Т. Гурули, Н. Ю. Ковалева,
Н. М. Гульцева, В. Г. Гринев, Л. А. Новокшонова

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 04.12.97 г.
Принята в печать 26.01.98 г.

С использованием цеолитсодержащих минералов получены два типа активных в полимеризации этилена иммобилизованных катализаторов, включающих закрепленные на поверхности алкиалюмоксаны и ванадийокситрихлорид, а также закрепленные соединения ванадия и Al-i-Bu_3 (AlEt_2Cl). Изучена кинетика полимеризации этилена в присутствии цеолитов, определены физико-механические и трибологические характеристики полученных ПЭ-композиций. Разработан полимеризационно наполненный композиционный материал на основе СВМПЭ и природных цеолитов, сочетающий повышенные износостойкие свойства с низким коэффициентом трения и высокой ударной прочностью.

Нанесенные катализаторы Циглера–Натта широко используются в синтезе полиолефинов [1] и полимеризационно наполненных композиционных материалов на их основе [2]. Активность, стабильность, стереоспецифические свойства этих катализаторов зависят от состава и структуры носителя [2, 3], характера связи между носителем и переходным металлом в каталитическом центре [4]. Природа носителя, выполняющего роль наполнителя, существенно влияет на деформационно-прочностные и специальные свойства композиционных материалов [5].

Среди возможных новых наполнителей интерес представляют цеолиты, в том числе и широко распространенные в природе цеолитсодержащие минералы. Известно, что синтетические цеолиты благодаря уникальным особенностям их структуры и химическому составу находят применение в качестве катализаторов и подложки для катализаторов в реакциях основного органического синтеза – гидрирования [6], селективного окисления [7], карбонилирования углеводородов [8] и т.д. Целесообразность введения цеолитов в полимеры показана на примере композиций ПЭВД и ПЭНД [9–11], ПП [12], ПВХ, ПС и ПА [13]. Эти композиции были получены традиционным методом механического смешения.

По сравнению с механическим смешением метод полимеризационного наполнения, т.е. введение наполнителей в полимеры в процессе их синтеза, имеет ряд существенных преимуществ в особенности при создании композиционных полимерных материалов со специальными свойствами [5]. В настоящей работе изучена возможность использования

цеолитсодержащих наполнителей для создания полиолефиновых композиций методом полимеризационного наполнения. Кроме того, получение нанесенных катализаторов Циглера–Натта с такими высокогидратированными носителями, какими являются цеолиты, само по себе представляло интерес.

Нами детально исследованы процесс термической и химической дегидратации цеолитсодержащих минералов, стадия формирования на поверхности цеолитов каталитических комплексов на основе соединений ванадия и алюминийалкилов. Изучено влияние цеолитовой воды на активность нанесенных ванадиевых катализаторов при полимеризации этилена. Определены деформационно-прочностные и специальные характеристики ПЭ-композиций, синтезированных с природными цеолитами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В процессе полимеризационного наполнения ПЭ использовали цеолитсодержащие наполнители Пегасского, Шивыртуйского, Лютогского и Холинского месторождений России. Содержание клиноптиолита в них было не менее 50 мас. %. После проведенного фракционирования для синтеза ПЭ-композиций выбрали фракции цеолита с размером частиц 50–60 мкм (наполнители с таким размером частиц обычно применяются при газофазном способе активации наполнителя в режиме “псевдоожженного слоя”) и смешанные фракции с частицами цеолита 60 мкм и менее – при нанесении

катализатора на поверхность в среде инертного растворителя.

Для активации цеолитсодержащего наполнителя в качестве компонентов катализатора использовали ванадийокситрихлорид, предварительно перегнанный под вакуумом при 18.5°C (0.5 мм рт. ст.), и алюминийорганические соединения (АОС) – Al-i-Bu₃ (Al – 12.5 мас. %, i-Bu₃ – 83.4 мас. %), AlEt₂Cl (Al – 22.3 мас. %, Et – 47.9 мас. %, Cl – 29.2 мас. %).

Синтез композиций проводили полимеризацией этилена “полимеризационной степени чистоты” в среде сухого инертного углеводородного растворителя. Объем стального реактора составлял 200 мл. В ходе полимеризации концентрацию мономера, температуру и скорость перемешивания реакционной массы поддерживали постоянными. Условия полимеризации этилена: давление варьировали от 1.2 до 10 атм., температуру – от 50 до 80°C, содержание ванадия на поверхности цеолита составляло 0.3–1.0 мас. %, мольное отношение АОС : V меняли от 2 до 70.

Термогравиметрический анализ цеолитов и определение состава ПЭ-композиций проводили на дериватографе Q-1500D. ММ полиэтиленовой матрицы измеряли методом вискозиметрии в декалине при 135°C [14]. Механические свойства полученного композиционного материала определяли согласно ГОСТ 11262 для испытаний на прочность и удлинение при растяжении, ГОСТ 9550 – для модуля упругости при растяжении, ГОСТ 79109 – для определения ударной прочности по Изоду (угол надреза 45°, размер образца 80 × 10 × 4 мм) и ГОСТ 11012-69 – для фактора износа образца по стали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В связи с повышенной чувствительностью металлокомплексных катализаторов полимеризации олефинов к действию ингибирующих примесей (H₂O, O₂, CO и т.д.) способ подготовки и последующей каталитической активации наполнителя в процессе полимеризационного наполнения имеет определяющее значение. Термогравиметрический анализ цеолитсодержащих наполнителей показал, что цеолитовая вода в отличие от структурной воды других высокогидратированных наполнителей (каолина, содержащего 14 мас. % H₂O, гидроксида алюминия, в состав которого входит 36.4 мас. % H₂O) полностью удаляется при нагревании до 800°C без разрушения структуры цеолита и вновь поглощается после восстановления исходных условий.

Потеря массы исследованных цеолитов в результате их прогревания до 1000°C составляет 9.5–14.2 мас. %. Увеличение продолжительности дегидратации цеолитов до 8 ч при постоянной

Таблица 1. Данные термогравиметрического анализа природных цеолитов

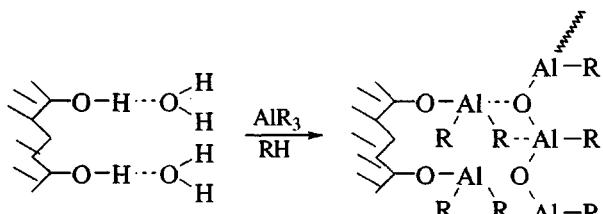
| Месторождение цеолита | Потеря массы цеолита, % | | |
|-----------------------|-------------------------|---------|--------|
| | 140°C | 180°C | 1000°C |
| Шивыртуйское | 5.0/7.2* | 6.7 | 14.2 |
| Лютогское | 4.2 | 5.7 | 12.7 |
| Пегасское | 3.5 | 5/7.2** | 12.7 |
| Холинское | 3.5 | 4.7 | 9.5 |

* Образец выдерживали в течение 8 ч при 140°C и ** 180°C.

умеренной температуре (140 или 180°C) не приводит к их полному обезвоживанию (табл. 1).

Для детального исследования процесса удаления воды из цеолита путем прогревания образцов с вакуумированием использовали прецизионную адсорбционную методику на основе весов Мак-Бена (чувствительность кварцевой пружины составляла 2.4×10^{-3} г/мм). Снятые с помощью этой методики изотермы адсорбции воды для цеолитсодержащего минерала Шивыртуйского месторождения представлены на рис. 1 и 2 (кривые I). Установлено, что после прогревания цеолита при 140 и 300°C с вакуумированием в течение 4 ч потеря массы образцов в результате удаления воды составляет 9.8 и 11.6 мас. %, остаточное содержание в них воды соответственно равно 4.4 и 2.6% от первоначальной массы.

Ранее нами было показано, что структурная вода, заключенная в объеме частиц каолина и гидроксида алюминия (наполнителей, уже использовавшихся для получения ПЭ-композиций [15]), не взаимодействует с компонентами катализитической системы. Вода на поверхности наполнителя вступает в реакцию с алюминийорганическим компонентом катализатора и с соединением переходного металла. Реакция частичного гидролиза алюминийалкилов поверхностной водой наполнителя приводит к образованию закрепленных алкилалюмоксанов и сопровождается выделением газообразных углеводородных продуктов (RH) [16, 17]. Схема реакции АОС с поверхностной водой наполнителя и образования закрепленных алкилалюмоксанов дана ниже.



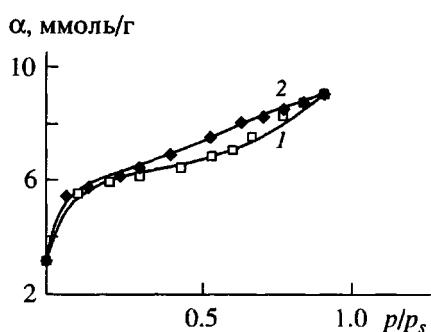


Рис. 1. Изотерма адсорбции (1) и десорбции (2) H_2O на цеолитсодержащем носителе, прогретом в вакууме при 140°C .

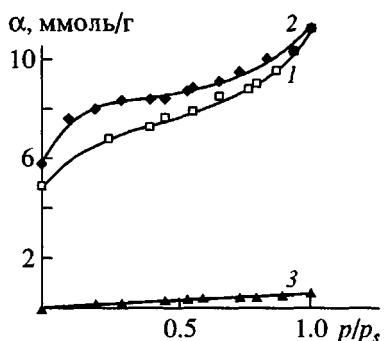


Рис. 2. Изотермы адсорбции (1), десорбции (2) H_2O и адсорбции VOCl_3 (3) на цеолитсодержащем носителе, прогретом в вакууме при 300°C .

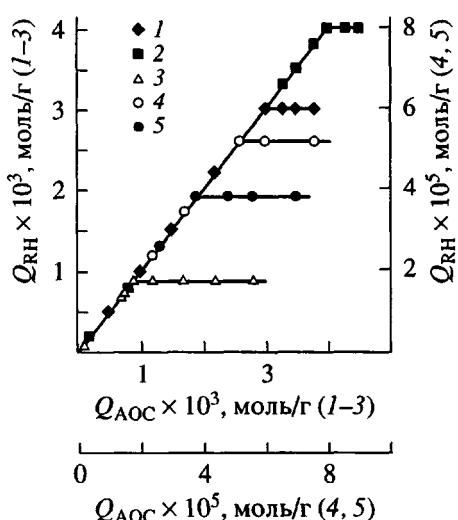


Рис. 3. Зависимость выхода газообразных продуктов реакции частичного гидролиза AlEt_2Cl водой цеолита Шивыртуйского месторождения (1, 3), цеолита Пегасского месторождения (2), каолина (4), туфа (5) от количества введенного алюминийалкила. 1, 2, 4, 5 – непрогретый наполнитель; 3 – прокаленный при 300°C . $T = 22^\circ\text{C}$, среда – n -гептан.

Согласно данным по газовыделению, полученным при изучении реакции гидролиза АОС цеолитной водой (рис. 3, кривые 1 и 2), расход АОС на дегидратацию природных цеолитов намного выше, чем в случае традиционных наполнителей – каолина и туфа (рис. 3, кривые 4 и 5). Он составляет 4.1×10^{-3} и 3×10^{-3} моль АОС/г цеолита для цеолитов, не подвергавшихся термической обработке, а после прогревания цеолита с вакуумированием – 0.9×10^{-3} моль АОС/г цеолита (рис. 3, кривая 3). Расчетное количество цеолитовой воды, вступившей в реакцию с АОС в случае непрокаленного цеолита, равно 7.4 и 5.4% от массы цеолита, после прогревания цеолита при 300°C – 1.6 мас. %. Из этих результатов следует, что вода, адсорбированная на внешней поверхности цеолита и в его каналах, вступает в реакцию с АОС. При использовании природных цеолитов в качестве наполнителя в процессе полимеризационного наполнения для снижения расхода АОС стадию химической дегидратации наполнителя целесообразно сочетать с термической осушкой.

Исследованы сорбционные свойства цеолитсодержащих наполнителей по отношению к компонентам катализатора, VOCl_3 и Al-i-Bu_3 . На рис. 2 (кривая 3) представлена изотерма адсорбции ванадийокситрихлорида на цеолите, прогретом в вакууме при 300°C . Видно, что ванадийокситрихлорид в отличие от воды (рис. 2, кривая 1) не проникает в микропоры цеолита. Поскольку характер изотерм адсорбции триизобутилалюминия на цеолите идентичен изотерме адсорбции ванадийокситрихлорида, вероятно, каталитические комплексы формируются во вторичной пористой структуре цеолита и на его поверхности.

Каталитическую активацию цеолитов осуществляли двумя способами – образованием на поверхности цеолита комплексов на основе закрепленных алкилалюмоксанов и ванадийокситрихлорида ($\text{AOS}/\text{цеолит}-\text{VOCl}_3$, I) [4, 16, 17], образованием нанесенного катализатора, состоящего из комплексов поверхностных соединений ванадия и АОС ($\text{VOCl}_3/\text{цеолит}-\text{AOS}$, II) [4, 17]. На рис. 4 представлены кинетические кривые полимеризации этилена в присутствии этих катализаторов. Видно, что активность ванадиевых катализаторов на цеолитсодержащем носителе, как и других нанесенных катализаторов, зависит от типа каталитического комплекса, иммобилизованного на поверхности цеолита. Ванадийалюмоксановые комплексы I (рис. 4, кривые 1 и 2) активнее, чем катализатор II, в котором ванадий имеет ковалентную связь $\text{Si}(\text{Al})-\text{O}-\text{V}$ с носителем (рис. 4, кривая 3).

В отличие от других высокогидратированных носителей-наполнителей, например, каолина [15], температура прогревания цеолита влияет на активность иммобилизованных на нем ванадиевых систем. Так, удельная скорость полимеризации

этилена с катализатором I, полученным на цеолите, прогретом при 300°C и содержащем 1 мас. % цеолитовой воды (рис. 4, кривая 1), более чем в 3 раза выше по сравнению с катализатором I, полученным на цеолите, не подвергнутом термической обработке (рис. 4, кривая 2), с содержанием H₂O после реакции с АОС 6.8 мас. %.

Кинетика полимеризации этилена с ванадиевыми катализаторами на цеолитсодержащих носителях изучалась при различных температурах, концентрациях мономера и компонентов катализаторов. В результате была показана принципиальная возможность использования природных цеолитов в качестве носителей-наполнителей в процессе получения ПЭ-композиций методом полимеризационного наполнения. Найдены условия для синтеза ПЭ-композиций с природными цеолитами. Установлено, что в изученных условиях полимеризации этилена на поверхности цеолита образуется полимер с $M > 1 \times 10^6$. На основе СВМПЭ получены композиционные материалы с содержанием цеолита от 15 до 97 мас. %.

Введение в сверхвысокомолекулярную ПЭ-матрицу природных цеолитов, как и других минеральных наполнителей, улучшает ряд важных характеристик СВМПЭ. Из данных, представленных в табл. 2, видно, что модуль упругости при растяжении повышается от 600 МПа для ненаполненного СВМПЭ до 740 и 1060 МПа для композиций с содержанием цеолита 30 и 50 мас. %. Эти композиции обладают высокой ударной прочностью (30 и 40% композиции не разрушаются при 22°C), хорошими пластическими свойствами (относительное удлинение при разрыве для композиций, содержащих 30 и 50 мас. % цеолита, составляет 320 и 170%).

Важным свойством полимеризационно наполненных композиций СВМПЭ с природными цеоли-

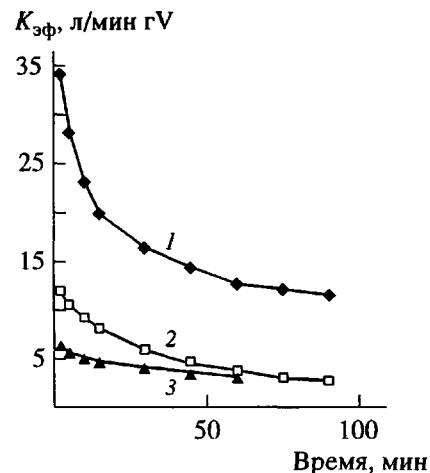


Рис. 4. Зависимость от времени удельной скорости полимеризации этилена в присутствии цеолитов, активированных ванадиевыми катализаторами Al-i-Bu₃/цеолит – VOCl₃ (1, 2) и VOCl₃/цеолит – Al-i-Bu₃ (3). Температура прогревания цеолита 300°C (1, 3); 2 – без прогревания. V = 0.15 (1), 1.0 (2) и 0.32 мас. % (3); мольное отношение Al : V = 70 (1), 45 (2), 2.4 (3). Температура полимеризации этилена 50°C, давление этилена 1.2 атм., растворитель *n*-гептан.

тами является их высокая стойкость к износу и низкий коэффициент трения. Из табл. 3 следует, что для композиций со степенью наполнения 30 мас. % фактор износа по стали при шероховатости поверхности 0.35 мкм в 2–4 раза меньше, чем у ненаполненного СВМПЭ. Коэффициент трения композиционного материала такой же, как у ненаполненного СВМПЭ, и равен 0.17. По трибологическим свойствам наполненный цеолитами СВМПЭ не уступает лучшим износостойким материалам, например фторопласту F. Установлено,

Таблица 2. Деформационно-прочностные характеристики СВМПЭ и композиций СВМПЭ-цеолитсодержащий наполнитель

| Содержание цеолита в композиции, мас. % | Температура дегидратации цеолита, °C | Предел текучести при растяжении σ_r , МПа | Относительное удлинение при пределе текучести ϵ_r , % | Разрушающее напряжение при растяжении σ_p , МПа | Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , % | Модуль упругости при растяжении E , МПа |
|---|--------------------------------------|--|--|--|--|---|
| 0 | – | 25 | 12 | 40 | 360 | 600 |
| 30 | 180 | 23 | 9 | 26.5 | 340 | 830 |
| 30 | 300 | 22 | 9 | 31 | 320 | 740 |
| 40 | 180 | 21.5 | 6 | 21 | 290 | 980 |
| 40 | 300 | 23 | 6 | 25 | 300 | 1075 |
| 50 | 300 | 22 | 5 | 22 | 170 | 1060 |

Таблица 3. Сравнительные трибологические характеристики композиционных материалов на основе СВМПЭ и цеолита Шивыртуйского месторождения, ненаполненного СВМПЭ и фторопласта F-4 (шероховатость поверхности контртела 0.35 мкм, нагрузка 47 Н)

| Материал | Фактор износа по стали $X \times 10^6$, $\text{мм}^3/\text{Н м}$ | Коэффициент трения |
|--|--|--------------------|
| СВМПЭ-цеолит (30 мас. %, фракция с размером частиц 50–60 мкм) | 0.6/1.1 | 0.17 |
| СВМПЭ-цеолит (40 мас. %, фракция с размером частиц 50–60 мкм) | 1.1/1.3 | 0.17 |
| СВМПЭ-цеолит (30 мас. %, нефракционированный с размером частиц менее 60 мкм) | 0.6/0.3 | 0.17 |
| СВМПЭ ($M = 1.2 \times 10^6$) | 1.23/1.2 | 0.17 |
| Фторопласт F-4 | 0.1/1.0 | 0.19 |

что полученные композиции СВМПЭ с содержанием цеолита 30 мас. % помимо метода горячего прессования перерабатываются методом твердофазной экструзии. Благодаря сочетанию высокой износостойкости с низким коэффициентом трения у этих композиций они могут найти применение в качестве материалов для узлов трения, работающих под нагрузкой.

Синтезированные сверхвысоконаполненные ПЭ-композиции с содержанием цеолитового наполнителя до 97 мас. %, в которых СВМПЭ играет роль полимерного связующего, могут быть использованы для формирования из природных цеолитов изделий заданной формы и размеров, в частности для изготовления сорбционных фильтров. Проведенные предварительные исследования¹ влияния ПЭ на катионообменную емкость природного цеолита показали, что в полученных высоконаполненных композициях тонкие полимерные покрытия на поверхности дисперсных частиц цеолита практически не изменяют его катионообменную (по аммонию) емкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zucchini U. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 66. P. 25.
- Новокишина Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1625.
- Галашина Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Ениколов Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 288. № 3. С. 620.
- Meshkova I.N., Ushakova T.M., Gul'tseva N.M., Larichev M.N., Ladygina T.A., Kudinova O.I. // Polym. Bull. 1997. V. 38. P. 419.
- Новокишина Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
- Xu Z., Xiao F.-S., Purnell S.K., Alexeev O., Kawi S. // Nature (London). 1994. № 372. P. 346.
- Sobolev V.I., Dubkov K.A., Pauna O.V., Panov G.I. // Catal. Today. 1995. V. 24. № 3. P. 251.
- Stepanov A.G., Luzgin M.V., Romannikov V.N., Zamarraev K.I. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 3615.
- А. с. 32. 182. НРБ. 1981.
- А. с. 56. 105. НРБ. 1983.
- Надгарян А.К., Злобина В.А., Лон Л.В., Карагаян С.С. // Пласт. массы. 1989. № 9. С. 69.
- Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.С., Киров Г.Н., Филозова Л.Д. // Природные цеолиты. М.: Химия, 1985. С. 188.
- А. с. 33. 512. НРБ. 1982.
- Henry P.M. // J. Polym. Sci. 1959. V. 36. P. 3.
- Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Дубникова И.Л., Казаков Ю.М., Шашкова Е.А., Руднева Н.М., Портная Н.Х., Корниенко Г.Н., Сергеев В.И., Петросян А.И., Махинько А.И., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 649.
- Ениколов Н.С., Дьячковский Ф.С., Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Дубникова И.Л., Гульцева Н.М., Казаков Ю.М. А. с. 1066193 СССР // Б. И. 1985. № 11. С. 199.
- Gul'tseva N.M., Ushakova T.M., Krasheninnikov V.G., Meshkova I.N. // Polymery. 1989. V. 34. № 6/7. P. 247.

¹ Определение катионообменной емкости полиэтиленовых композиционных материалов проведено В.А. Никашиной в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Synthesis and Properties of Polyethylene Composites with Natural Zeolites

**T. M. Ushakova, I. N. Meshkova, N. T. Guruli, N. Yu. Kovaleva,
N. M. Gul'tseva, V. G. Grinev, and L. A. Novokshonova**

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—Two types of immobilized catalysts active in ethylene polymerization were prepared on the basis of natural zeolite-containing minerals. The catalysts were composed of anchored alkylaluminoxanes and vanadium oxytrichloride and the anchored compounds of vanadium and Al(*i*-Bu₃) or AlEt₂Cl. The kinetics of ethylene polymerization in the presence of zeolites was studied, and the mechanical and tribological properties of the resulting PE composites were investigated. The polymerization-filled composite material based on UHMPE and natural zeolites that combine enhanced wear-resistant properties with low friction coefficient and high impact strength were developed.