

УДК 541.64.547.313

О МЕХАНИЗМЕ УСКОРЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕНЕЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ α -ОЛЕФИНОВ

© 1999 г. Ма Тун, П. Е. Матковский

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 15.02.99 г.

Принята в печать 03.03.99 г.

Выполнен анализ литературных данных об ускорении процессов гетерофазной полимеризации этилена на высокоэффективных гетерогенизированных катализаторах третьего поколения под действием менее реакционноспособных, чем этилен, α -олефинов. На основании значений констант сополимеризации этилена с α -олефинами сделан вывод о том, что в действительности полимеризация этилена под действием α -олефинов замедляется. Высказано предположение о том, что эффект ускорения имеет макрокинетическую природу. Рассмотрен характер влияния этого эффекта на эволюцию морфологии полимерной частицы и на технологические свойства (в частности – на насыпную плотность) насcentного полимера. Предложены возможные пути направленного регулирования этих характеристик полимера.

Полимеризация олефинов под действием гетерогенных катализаторов локализуется на поверхности монолитных или микропористых частиц катализатора в месте расположения активных центров на границе раздела фаз катализатор–полимер. В процессе газофазной и суспензионной полимеризации олефинов образующийся полимер откладывается в виде пористой или монолитной оболочки на поверхности частиц катализатора. Толщина полимерной оболочки может достигать 20 эквивалентных диаметров первичной частицы катализатора. Поэтому можно считать, что растворителем для гетерогенного катализатора является образовавшийся аморфный (атактический), кристаллический (изотактический), набухший в мономере и в растворителе или расплавленный полимер – ПЭ или ПП.

Отмеченная особенность полимеризации олефинов под действием гетерогенных катализаторов приводит к дроблению частиц микропористых гетерогенных катализаторов образующимися макромолекулами полимера; к двух- или трехмерархической репликации частиц катализатора образующимся полимером; к диффузионному торможению полимеризации образовавшейся полимерной оболочкой; к понижению скорости

переноса тепла, выделяющегося в процессе полимеризации, что может приводить к разогреву микрореакторов частица катализатора–полимерная оболочка, к плавлению, агломерации и даже к спеканию полимера.

Экспериментальные данные и теоретический макрокинетический анализ показывают, что самые драматические события на поверхности частицы гетерогенного катализатора происходят в самом начале полимеризации при временах реакции менее 1 с. Через несколько секунд после начала полимеризации процесс переходит в диффузионно-контролируемый квазистационарный режим.

Недавно установлено, что при сополимеризации этилена с α -олефинами в суспензионном режиме на нанесенных катализаторах $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{ZrCl/SiO}_2$ (1), $[\text{CrO}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)]$ (2); $(\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2) + \text{TЭA}$ (3) в среде гексана при 80–90°C добавки небольших количеств (до 2–3 мол. % в расчете на жидкую фазу) α -олефинов в реакционную смесь увеличивают скорость расходования этилена в 2.5–3.0 раза по сравнению с гомополимеризацией этилена в тех же условиях (рис. 1) [1]. По эффективности влияния на скорость расходования этилена при сополимеризации его с α -олефинами на окисно-хромовом

катализаторе исследованные α -олефины располагались в ряд 3-метилпентен-1 < 4-метилпентен-1 < гептен-1 < гексен-1 < пентен-1 < пропилен [1]. Эти наблюдения подтверждены другими исследователями [2, 3]. В работе [4] показано, что ускоряющее действие α -олефинов (пропилен и 1-гексен) на сополимеризацию этилена с указанными сомономерами проявляется и в случае системы $TiCl_3 + Cp_2TiMe_2$. Во всех изученных случаях зависимость удельной производительности гетерогенизированных катализаторов от концентрации α -олефина C_3-C_8 имеет экстремальный вид (рис. 2) [2–4]. Оценка значений констант сополимеризации этилена и α -олефинов показала [2, 3], что они существенно меняются при изменении концентрации олефина. При этом константа относительной активности этилена $r_E = k_{EE}/k_{EP}$ значительно превышает константу относительной активности пропилена $r_P = k_{PP}/k_{PE}$ (в частности, в случае системы $TiCl_3 + Cp_2TiMe_2$ $r_E = 10$; $r_P = 0.2$ [4]).

Эти нетривиальные фундаментальные результаты в совокупности свидетельствуют о том, что менее реакционноспособные, чем этилен, α -олефины могут увеличивать скорость его сополимеризации с α -олефинами под действием гетерогенизированных катализаторов.

Высказаны предположения о том, что ускоряющее действие α -олефинов на процесс сополимеризации их с этиленом под действием гетерогенизированных катализаторов можно объяснить восстановлением переходного металла в катализаторе под действием α -олефина [1], а также внешнесферной модификацией активных центров одной, двумя или тремя молекулами α -олефина [2, 3].

Какие-либо прямые доказательства в пользу высказанных предположений в цитированных работах не приведены. Более того, результаты работ Гапона [2, 3], в которых сополимеризацию этилена с α -олефинами под действием титан- и ванадиймагниевых катализаторов проводили в присутствии водорода, являющегося сильнейшим восстановителем соединений переходных металлов, противоречат предположению авторов работы [1]. В то же время авторы работ [2, 3] не объясняют, хотя бы схематически, как может реализоваться внешнесферная координация нескольких молекул α -олефина на атомах титана или ванадия на активных центрах титан- или ванадиймагниевых катализаторов.

Сога и др. [4] обнаружили, что степень кристалличности продуктов сополимеризации в результате сополимеризации этилена с α -олефинами существенно понижается. На этом основании они высказали предположение о том, что увели-

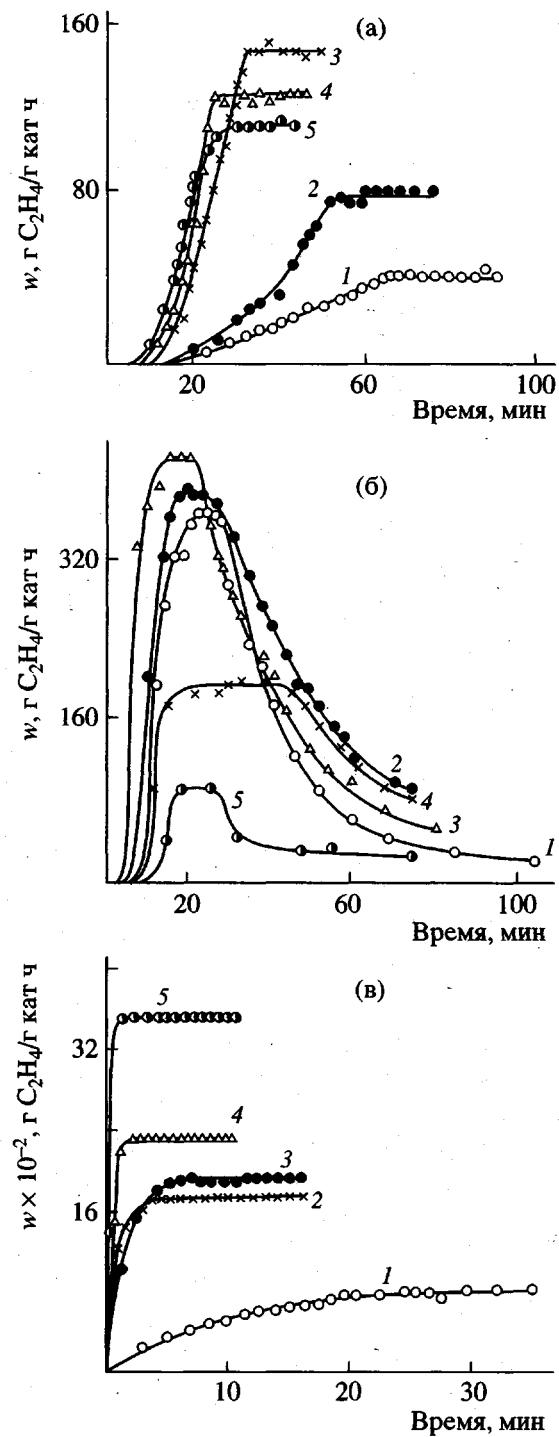


Рис. 1. Зависимость скорости расходования этилена в процессе его сополимеризации с 1-гексеном под действием окиснохромового (а), нанесенного цирконийорганического (б) и титанмагниевого (в) катализаторов от концентрации 1-гексена [1]: а – $[CrO_3 : (Al_2O_3 - SiO_2)] = 0.5$ г/л; $[C_2H_4] = 0.5$ моль/л; 90°C; $[C_6H_{12}] = 0$ (1); 1.5 (2); 3 (3); 6 (4) и 9 мол. % (5); б – $[(\pi-C_3H_5)_3ZrCl : SiO_2] = 0.15$ г/л; $[C_2H_4] = 0.5$ моль/л; 80°C; $[C_6H_{12}] = 0$ (1); 1.5 (2); 3 (3); 6 (4) и 9 мол. % (5); в – $[TiCl_4 : MgCl_2] = 0.18$ г/л; $[C_2H_4] = 0.25$ моль/л; 80°C; $[C_6H_{12}] = 0$ (1); 0.75 (2); 1.5 (3); 3 (4); 4.5 мол. % (5).

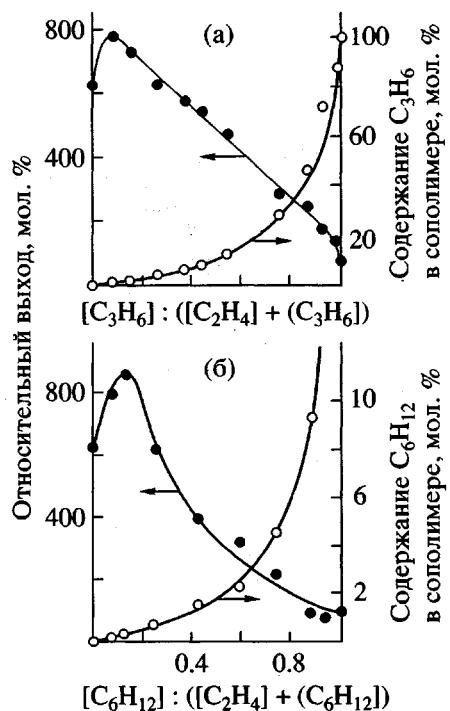


Рис. 2. Относительный выход и состав сополимеров как функция соотношения концентраций пропилена к сумме концентраций этилена и пропилена (а) и 1-гексена к сумме концентраций этилена и 1-гексена (б) [4]. Условия сополимеризации: $TiCl_3$ – 1 ммоль, Cp_2TiMe_2 – 2 ммоль, $40^\circ C$, длительность сополимеризации – 15 мин. а: $p(C_2H_4) + p(C_3H_6) = 1$ атм, гептан 100 мл; б: $p(C_2H_4) = 1$ атм, гептан + 1-гексен = 100 мл.

чение скорости расходования этилена в процессе его гетерофазной сополимеризации с α -олефинами под действием гетерогенизированных катализаторов обусловлено уменьшением диффузионного торможения процесса образующейся более рыхлой (менее кристаллической), чем в случае ПЭВП, полимерной оболочкой на поверхности частиц катализатора.

Такое предположение является рациональным, поскольку оно согласуется с данными о том, что в процессе растворной сополимеризации этилена с 1-гексеном под действием нанесенного на алюмосиликаты окисно-хромового катализатора, т.е. в условиях, когда диффузионное торможение вообще не имеет места, активирующее действие α -олефина на сополимеризацию не проявляется [5]; молекулярная масса ПЭ, образовавшегося на начальных стадиях его полимеризации под действием гетерогенных катализаторов, намного выше, чем молекулярная масса ПЭ, образующегося на более поздних стадиях процесса [6, 7]; скорость гомополимеризации и сополимеризации зависит

от скорости перемешивания реакционной массы мешалкой – при скорости вращения мешалки 300 об/мин полимеризация этилена протекает в диффузионных условиях, так как при повышении скорости вращения мешалки до 1000 об/мин скорость полимеризации возрастает [8].

Мы также предполагаем, что явление повышения скорости расходования этилена в процессе его гетерофазной сополимеризации с α -олефинами при определенных концентрациях последних имеет макрокинетическую природу. Однако ускорение может быть обусловлено не только увеличением коэффициента диффузии этилена через полимерную оболочку из-за ее аморфизации в результате входления α -олефина в макромолекулы сополимера, но и фронтальным характером протекания полимеризации в исходной микропористой полизернистой частице катализатора.

Известно [9], что исходные частицы катализатора с диаметром 30–100 мкм представляют собой агломераты многих (10^5 – 10^6) первичных частиц катализатора диаметром 200–1000 Å. Вначале полимеризация локализуется на первичных частицах в приповерхностном слое исходной частицы катализатора. Это приводит к образованию на ее поверхности “корочки” высококристаллического ПЭ (рис. 3, направление 2, стадия А) [10]. Распространение полимеризации на первичные частицы катализатора, расположенные в объеме и в центре исходной частицы катализатора, происходит фронтально от поверхности к центру исходной частицы (рис. 3, направление 2) [10] и ограничивается диффузией этилена через кристаллическую оболочку (“корочку”) ПЭ.

При сополимеризации этилена с α -олефинами увеличение концентрации последних в действительности приводит к снижению удельной скорости расходования этилена в процессе сополимеризации. Это замедляет скорость образования плотной приповерхностной оболочки (“корочки”) полимера на исходной частице катализатора, устраняет или уменьшает диффузионное торможение и обеспечивает быстрое распространение фронта реакции к центру исходной частицы (рис. 3, направление 1) [10]. В результате этого в полимеризацию вовлекаются все содержащиеся в катализаторе активные центры, а не только те, которые расположены на первичных частицах катализатора в приповерхностном слое исходной частицы. Именно вовлечение в работу всех или большинства активных центров, содержащихся в исходной частице катализатора, сразу же после начала сополимеризации (благодаря устранению диффузионного торможения плотной высококристаллической

оболочкой ("корочкой") полимера) и является истинной причиной увеличения скорости расходования этилена под действием α -олефина (рис. 1, 2) [1, 4]. Другими словами, рассматриваемый эффект имеет кинетическую природу. Это видно из следующего анализа.

Скорость образования ПЭ

$$w_{\text{ПЭ}} = k_{11}[\text{M}_1]\alpha[n_p], \quad (1)$$

где $w_{\text{ПЭ}}$ – скорость гомополимеризации этилена; k_{11} – константа скорости гомополимеризации этилена; $[\text{M}_1]$ – концентрация этилена; α – доля вовлеченных в гомополимеризацию (функционирующих) активных центров; $[n_p]$ – общая концентрация активных центров полимеризации.

Скорость сополимеризации w_c в соответствии с работой [11, с. 87] определяется соотношением:

$$w_c = k_c([\text{M}_1] + [\text{M}_2])\beta[n_p], \quad (2)$$

здесь $[\text{M}_2]$ – концентрация второго мономера (сомономера – малореакционноспособного α -олефина); β – доля вовлеченных в сополимеризацию (функционирующих) активных центров; k_c – эффективная константа сополимеризации, которая является сложной функцией соотношения концентраций сомономеров $X = [\text{M}_1]/[\text{M}_2]$ [11]:

$$k_c = \frac{k_{11}k_{22}(r_1x + 2 + r_2/x)}{(r_1k_{22}x + r_2k_{11} + r_1k_{22} + r_2k_{11}/x)}, \quad (3)$$

где k_{22} – константа гомополимеризации второго мономера (α -олефина); r_1 и r_2 – константы сополимеризации этилена и α -олефина, соответственно.

Имеющиеся данные о реакционной способности этилена и α -олефинов в процессах сополимеризации под действием комплексных металлоорганических катализаторов [11] свидетельствуют о том, что

$$k_{11} < k_c \quad (4)$$

Ускоряющее действие α -олефинов на сополимеризацию проявляется только при их низкой концентрации [1–4]. Поэтому эффективная (суммарная) концентрация сомономеров при сополимеризации мало (всего лишь на несколько процентов) отличается от концентрации этилена в реакционной среде, т.е.

$$[\text{M}_1] + [\text{M}_2] \sim [\text{M}_1] \quad (5)$$

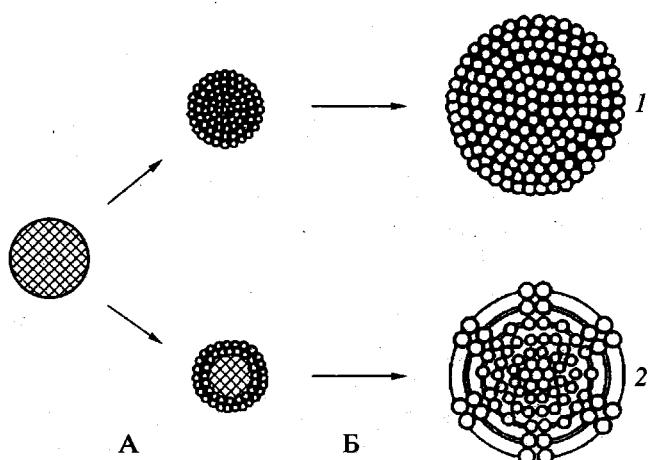


Рис. 3. Схема эволюции исходной частицы катализатора и строения образующейся полимерной частицы в процессе сополимеризации этилена с α -олефинами (направление 1) и полимеризации этилена (направление 2) [10].

Сопоставление уравнений (1) и (2) с учетом соотношений (4) и (5) указывает на то, что ускоряющее действие α -олефинов на процесс гетерофазной сополимеризации обусловлено увеличением доли вовлеченных в сополимеризацию (функционирующих) активных центров. Из экспериментальных данных следует, что соотношение $\beta/\alpha > 3$ (в оптимальных по концентрации α -олефина условиях).

Существенное повышение концентрации α -олефина приводит к уменьшению k_c и к понижению скорости сополимеризации. Именно это и наблюдалось экспериментально в работах [2–4], в которых обнаружена экстремальная зависимость удельной производительности катализатора от относительной концентрации α -олефина (рис. 2).

Предложенный механизм ускорения гетерофазной сополимеризации этилена с другими мономерами под действием менее реакционноспособных α -олефинов вскрывает некоторые новые аспекты формирования насcentных надмолекулярных структур и эволюции морфологии полимерных частиц в процессе полимеризации.

Уменьшение или устранение внешнего диффузионного торможения в процессе сополимеризации этилена с α -олефинами, видимо, обеспечивает синхронное образование полимерных оболочек вокруг всех первичных частиц в исходной частице катализатора, уменьшает свободный объем в растущей частице и в конечном счете

способствует образованию равномерно плотной полимерной частицы (рис. 3, путь 1) [10].

В противоположность этому в процессе гомополимеризации этилена из-за его высокой реакционной способности распространение полимеризации в объем исходной макрочастицы катализатора имеет диффузионно-фронтальный характер (рис. 3, путь 2) [10]. Наличие ярко выраженного диффузионного торможения в начальный период полимеризации приводит к образованию приповерхностной оболочки ("корочки") высококристаллического ПЭ, к неравномерному росту полимерной частицы, к формированию свободного (не заполненного полимером) объема, к развитию рельефа поверхности частиц и, как следствие, к понижению насыпной плотности полимера.

Все изложенное позволяет сформулировать рабочую концепцию управления процессом формирования морфологии и технологических свойств (в частности, насыпной плотности) насcentных частиц полимера. Очевидно, что главная задача состоит в том, чтобы исключить диффузионное торможение в начальный критический период процесса и обеспечить синхронное вовлечение в полимеризацию всех потенциально-активных центров катализатора. Это может быть достигнуто путем форконтактного формирования катализатора и предполимеризационного инициирования полимеризации. Если стабильность катализатора достаточно высока, форконтактное формирование катализатора позволит подготовить все потенциально-активные центры к началу полимеризации. Предполимеризационное инициирование полимеризации в мягких эксплуатационных условиях (низкая температура, низкое давление, добавки α -олефинов), когда скорость полимеризации низка, позволит устранить или уменьшить диффузионное торможение в начальный критический период полимеризации и синхронно вовлечь в процесс все потенциально активные центры катализатора. Последующая полимеризация в каждом микрореакторе в жестких условиях может протекать в диффузионно-контролируемом и даже в неизотермическом режиме, но вокруг всех первичных частиц катализатора будут образовываться плотные полимерные оболочки.

Это подтверждено экспериментально. Показано [10], что проведение предварительной полимеризации пропилена (менее реакционноспособного, чем этилен) на нанесенном микропористом катализаторе в течение 2 мин приводит к синхронному капсулированию всех первичных частиц катализатора (микроглобул) в ПП-оболочки и к полной фрагментации исходной микроглобулы катализатора на микроглобулы (микрореак-

торы) на стадии А. Последующая полимеризация этилена протекает не только в приповерхностном слое исходной частицы катализатора, но сразу же во всем ее объеме на поверхности капсулированных ПП микроглобул катализатора. При этом фронтального распространения полимеризации с поверхности в объем частицы катализатора с образованием "корочки" полимера на поверхности исходной частицы катализатора не происходит, благодаря чему наблюдается резкое (более чем на порядок) возрастание скорости полимеризации этилена и формирование рыхлых (состоящих из микроглобул) частиц полимера сферической формы со слабым рельефом поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Финогенова Л.Т., Захаров В.А., Буняят-заде А.А., Букатов Г.Д., Плаксунов Т.К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 404.
2. Крыжановский А.В., Гапон И.И., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 7. С. 520.
3. Иванчев С.С., Крыжановский А.В., Гапон И.И. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 577.
4. Soga K., Yanagihara H., Lee D. // Makromol. Chem. 1989. В. 190. № 5. С. 995.
5. Финогенова Л.Т., Буняят-заде А.А., Плаксунов Т.К. // Азерб. хим. журн. 1976. № 5. С. 46.
6. Bohm L.L. // Polymer. 1978. V. 19. № 6. P. 545.
7. Crabtree J.R., Grimsby F.N., Nummelin A.G., Sketchley J.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. № 3. P. 959.
8. Floyd S., Choi K.Y., Taylor T.W., Ray W.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 6. P. 5451.
9. Вермель Е.Е., Захаров В.А., Фенелонов В.Б., Зайковский В.И., Заграфская Р.В., Мороз Э.М., Букатов Г.Д. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 2. С. 480.
10. Мкртчян С.А., Уваров Б.А., Цветкова В.И., Товмасян Ю.М., Чистяков С.О., Рачинский Г.Ф., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2108.
11. Чирков Н.М., Матковский П.Е. Сополимеризация на комплексных катализаторах. М.: Наука, 1974.

The Mechanism of Accelerated Heterophase Ethylene Polymerization in the Presence of Less Reactive α -Olefins

Ma Tun and P. E. Matkovskii

*Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—Data available in literature on the phenomenon of accelerated heterophase ethylene polymerization on high-efficiency catalysts of the third generation in the presence of less reactive α -olefins are summarized. An analysis of the reactivity ratios reported for the ethylene copolymerization with α -olefins shows that the rate of ethylene polymerization actually decreases under the action of these α -olefins. It is suggested that the observed acceleration effect has a macrokinetic nature. The influence of this effect upon evolution of the morphology of polymer particles and their technological properties (e.g., the free-pouring density of nascent polymers) is considered and the possible methods for controlled modification of these characteristics are proposed.