

ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА**



**ЛЕНИНГРАД · „ХИМИЯ”
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1988**

ББК 6П7.55

П50

УДК 678.742.23

Авторы: *А. В. Поляков, Ф. И. Дунто*
Ю. Н. Кондратьев, Н. М. Домарев,
В. М. Кобяков, В. С. Зернов

Рецензент: Зам. нач. ВПО „Союзхимпласт” *А. И. Попов*

П50 **Полиэтилен** высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза / *А. В. Поляков, Ф. И. Дунтов, А. Э. Софиев* и др. — Л.: Химия, 1988. — 200 с.: ил.
ISBN 5-7245-0081-7

Приведены современные сведения по химии, механизму и кинетике процесса получения, фазовым равновесиям, структуре и свойствах полиэтилена высокого давления. Рассмотрены технология производства, реакционные устройства и их моделирование, вопросы управления и контроля процессов; показана связь качества полимера с условиями его получения; уделено внимание ассортименту выпускаемых марок, их свойствам и областям применения.

Для инженерно-технических и научных работников, занимающихся разработкой, проектированием и эксплуатацией производств промышленности пластмасс. Может быть полезна преподавателям и студентам химико-технологических вузов.

2803090100-103

П—103-88

050 (01) - 88

ББК 6П7.55

ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ИЗДАНИЕ

Аркадий Васильевич Поляков, Феликс Иосифович Дунтов,
Александр Эльханович Софиев, Наум Яковлевич Тумаркин,
Юрий Николаевич Кондратьев, Наталья Михайловна Домарева,
Александр Львович Гольденберг, Владимир Михайлович Кобяков,
Виталий Сергеевич Зернов

ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Научно-технические основы промышленного синтеза

Редактор *А. Е. Пинчук*
Обложка художника *В. Т. Левченко*
Техн. редактор *З. Е. Маркова*
Корректор *Л. С. Александрова*
Оператор *Л. М. Лебедева*

Издание подготовлено к печати с использованием наборно-печатающей техники в ордена „Знак Почета” издательстве „Химия”

ИБ № 1355

Подписано в печать 25.07.88. М-32977. Формат бумаги 60 × 84 1/16.
Бумага офсетная № 2. Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,63. Усл. кр.-отт. 11,98. Уч.-изд. л. 13,55. Тираж 3050 экз. Зак.3056. Цена 70 коп.

Ордена „Знак Почета” издательство „Химия” Ленинградское отделение.
191186, г. Ленинград, Д-186. Невский пр., 28

Московская типография № 9 НПО „Всесоюзная книжная палата”
Госкомиздата СССР
109033, Москва, Волочаевская ул., 40

ISBN 5-7245-0081-7

© Издательство „Химия”, 1988

ПРЕДИСЛОВИЕ

В будущем десятилетии в СССР должны вводиться новые крупнотоннажные производства полиэтилена высокого давления. Это неизбежно расширит круг специалистов, занимающихся разработкой, проектированием и эксплуатацией установок полиэтилена высокого давления, а также переработкой и применением этого полимера. Поэтому издание настоящей книги — единого и достаточно полного источника информации по разнообразным вопросам, с которыми этим специалистам придется сталкиваться в работе, — является весьма своевременным.

Книга написана коллективом авторов (в основном сотрудников ОНПО „Пластполимер”), связанных многолетней совместной работой в области технологии получения, исследования и переработки полиэтилена высокого давления. Авторами отдельных глав являются научные сотрудники, наиболее компетентные в соответствующих вопросах, что позволяет надеяться на надлежащую полноту и необходимый научный уровень изложения. Введение и гл. 1 написаны Ю. Н. Кондратьевым и А. В. Поляковым, гл. 2 — Ф. И. Дунтовым, гл. 3. — В. С. Зерновым и В. М. Кобяковым, гл. 4 — Н. Я. Тумаркиным, гл. 5 и 6 — А. Э. Софиевым, гл. 7 — А. Л. Гольденбергом и Н. М. Домаревой.

Авторы выражают глубокую благодарность А. И. Попову за внимательное рецензирование рукописи и своим коллегам за советы и помощь в работе.

Все замечания, предложения и пожелания по содержанию книги будут приняты авторами с благодарностью и учтены при последующих изданиях.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мировой промышленности существуют четыре метода производства полиэтилена: один метод при высоком давлении и три — при низком давлении.

Производство полиэтилена при высоком давлении осуществляется полимеризацией этилена в массе по свободнорадикальному механизму в интервале давлений 150–350 МПа.

Разновидностью процесса производства полиэтилена при высоком давлении является производство так называемого линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), представляющего собой сополимер этилена с высшими α -олефинами. Один из способов получения ЛПЭНП (наряду с сополимеризацией при низком давлении) — сополимеризация в массе при высоком давлении, протекающая по ионно-координационному механизму.

Производство полиэтилена при низком давлении осуществляется полимеризацией этилена по ионно-координационному механизму при давлении 2–4 МПа в суспензии, в растворе или в газовой фазе.

Раньше (до середины 60-х годов) в промышленности при высоком давлении получали только полиэтилен низкой плотности (917–925 кг/м³), а при низком давлении — только полиэтилен высокой плотности (950–970 кг/м³). Поэтому правомерна была номенклатура — полиэтилен высокого давления (ПЭВД), или полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), и соответственно полиэтилен низкого давления (ПЭНД), или полиэтилен высокой плотности (ПЭВП).

При совершенствовании технологических процессов производства полиэтилена при высоком и низком давлении в результате сополимеризации с различными высшими α -олефинами, применения новых эффективных катализаторов достигнута возможность получения полимера с полным диапазоном плотностей (910–970 кг/м³) как при высоком, так и при низком давлении. И поскольку границы по плотности для ПЭВД и ПЭНД больше не существует, не следует называть ПЭВД полиэтиленом низкой плотности, а ПЭНД — полиэтиленом высокой плотности.

Целесообразно ли использовать в промышленности все четыре метода синтеза полиэтилена, если каждым из них можно получить полимер в любом интервале плотностей? Прежде всего следует иметь в виду, что плотность, хотя и является одной из важнейших характеристик полиэтилена, не определяет полностью качества полимера и возможных областей его применения.

Проведем сравнение свойств ПЭВД (получаемого методом радикальной полимеризации) и ПЭНД (получаемого всеми методами):

	ПЭВД	ПЭНД
Плотность, кг/м ³	910–935	910–965
Показатель текучести расплава, г/10 мин, при массе груза		
2,16 кг	0,2–30	—
5,0 кг	0,8–70	0,01–80
Среднемассовая молекулярная масса $M_w \cdot 10^{-3}$	800–100	5000–50
Полидисперсность M_w/M_n	10–30	3–20
Предел текучести при растяжении, МПа	15–9	35–10
Прочность при разрыве, МПа	16–9	45–15
Относительное удлинение при разрыве, %	700–400	1200–25
Ударная вязкость (образец с надрезом), кДж/м ²	Прогибается без разрушения	150–2
Модуль упругости при изгибе, МПа	260–80	1200–100
Теплостойкость по Вика, °С	110–100	130–110
Стойкость к растрескиванию под напряжением, ч	Более 500–0,1	Более 1000–0,1
Содержание экстрагируемых веществ, %	0,1–1,4	Отсутствие
Содержание золы, %	Отсутствие	0,006–0,035

Эти данные показывают, что методы производства полиэтилена при низком давлении позволяют получить полимер с более широким диапазоном плотности и с большей возможностью регулирования молекулярно-массового распределения за счет подбора каталитических систем. Линейная молекула полиэтилена низкого давления обеспечивает по сравнению с разветвленной молекулой полиэтилена высокого давления при одинаковых значениях плотности и показателя текучести расплава полимера большую прочность и жесткость материала, более высокий модуль упругости и ударную вязкость, особенно при низких температурах.

Казалось бы, из сказанного можно сделать вывод, что ПЭВД целесообразно заменить на ПЭНД низкой плотности (ПЭНД НП) и тем самым повысить прочностные показатели изделий или, уменьшив толщину изделий при сохранении прочности, обеспечить экономию материала. Действительно, при такой замене можно уменьшить толщину изделий на 20–30 %.

Возникает вопрос, весь ли ПЭВД можно заменить на ПЭНД НП.

Около 60 % ПЭВД расходуется для изготовления пленок. Использование для этой цели ПЭНД НП потребовало бы замены всего парка экструзионного оборудования, применяемого для производства пленок, и существенного повышения расхода электроэнергии в процессе переработки из-за более высокой температуры плавления ПЭНД НП. К тому же повышенная жесткость пленок из ПЭНД НП (в зависимости от применяемых сомономеров) ограничивает их использование в ряде областей применения.

ПЭВД имеет целый ряд преимуществ по применению в тех областях, где требуется высокая прозрачность и чистота материала, поскольку

не содержит остатков катализаторов. Более эффективен ПЭВД для изготовления толстостенных эластичных изделий (например, оболочек для кабельной изоляции).

Кроме того, только по методу синтеза при высоком давлении можно получать в промышленности сополимеры этилена с полярными мономерами (с винилацетатом, акриловыми соединениями и др.).

Таким образом, ПЭВД должен использоваться для многих областей применения и заменять его на ПЭНД НП можно лишь частично.

При выборе метода производства полиэтилена необходимо провести сравнение технико-экономических показателей каждого метода; в конечном счете, определяющими являются два показателя — капитальные вложения и себестоимость продукции.

Ряд зарубежных фирм, которые занимаются экономическими вопросами в области пластмасс, провели сравнение и анализ технико-экономических показателей указанных выше четырех методов промышленного производства полиэтилена. Аналогичные исследования были проведены и нами. При сравнении для получения корректных выводов принимались технологические линии одинаковой производительности, приведенные к одной географической точке.

В результате сравнения было показано, что для установок одинаковой единичной мощности при современном уровне технического оснащения капитальные вложения для каждого из методов близки и различаются не более чем на 5%. Что касается эксплуатационных расходов, то разница в себестоимости для каждого из методов еще меньше, чем для капитальных вложений. Основную долю затрат в производстве полиэтилена по любому из методов составляют стоимость сырья и затраты на содержание и ремонт оборудования.

Таким образом, технико-экономические показатели всех промышленных методов производства полиэтилена близки и не могут быть решающим фактором при выборе технологии для создания новых производств.

Резюмируя, можно сказать, что в мировом производстве полиэтилена будут существовать и развиваться все методы производства, включая и синтез при высоком давлении. В настоящее время ПЭВД является наиболее крупнотоннажным полимером из всех полиолефинов. Мощность производства ПЭВД составила в 1985 г. около 14 млн. т [1] или 50% от общего производства полиэтилена.

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА

Первый полиэтилен в промышленном масштабе был получен немногим более 50 лет назад. В 1983 г. был отмечен „золотой юбилей” промышленного производства этого простого, но очень ценного полимера, без существования которого трудно представить „многие современные технические достижения. Несмотря на кажущуюся „простоту” полимера, организации первого промышленного производства предшествовала большая работа ученых. Еще в прошлом веке проводились исследования по синтезу полимера из простейшего непредельного углеводорода — этилена. Русскому химику Г. Г. Густавсону в 1884 г. удалось осуществить полимеризацию этилена при каталитическом воздействии хлорида и бромиды алюминия при температуре 100 °С. При этом впервые были получены жидкие маслообразные низкомолекулярные полимеры этилена. Аналогичные низкомолекулярные полимеры получали позднее по реакции Орлова при каталитическом гидрировании оксида углерода и в ряде других реакций.

На протяжении последующих 50 лет изучением процесса полимеризации этилена занимались многие ученые в разных странах мира. Были опробованы различные условия процесса синтеза полимера и большое число различных катализаторов и инициаторов, которые могли бы способствовать увеличению скорости процесса полимеризации и повышению молекулярной массы полимера. В частности, проводили синтез при повышенном (насколько позволяли технические средства того времени) давлении. Однако при давлении до 10 МПа удалось получить лишь жидкие полимеры с молекулярной массой в пределах 100—500, которые находили применение в технике в качестве синтетических смазочных масел. Эти масла производились во время второй мировой войны в Германии в промышленном масштабе. Только с развитием техники высоких давлений, т. е. при разработке и создании устройств для подъема давления и аппаратуры для проведения процесса полимеризации при высоком давлении, удалось получить высокомолекулярный полиэтилен.

Работы английских ученых П. В. Бриджмена и Д. Б. Кенента по влиянию высоких давлений в интервале 120—2000 МПа на химические реакции послужили для исследователей фирмы „Ай-Си-Ай” основой проведения работ по полимеризации этилена под высоким давлением. В опытах по взаимодействию бензальдегида и этилена при давлении 140 МПа и температуре 170 °С они в марте 1933 г. впервые наблюдали образование твердого полиэтилена. Опыты с этиленом без бензальдегида постоянно приводили к термическому разложению этилена с образованием водорода, метана и углерода. В дальнейшем после проведения работ по улучшению

аппаратуры в декабре 1935 г. эксперименты были продолжены. Уже в первом опыте с применением автоклава вместимостью 0,08 л при температуре 180 °С был получен полиэтилен. Использованный этилен случайно содержал кислород в таком количестве, которое необходимо для инициирования процесса полимеризации, но еще не приводит к разложению реакционной массы.

По результатам работ английских ученых И. В. Фоусетта, Р. О. Джибсона, М. В. Перрина, Д. Г. Патона и И. Д. Вильямсона 4 февраля 1936 г. был получен патент 471590 (Англия) на способ полимеризации этилена в твердый полимер при давлении свыше 50 МПа (по меньшей мере 150 МПа) при температуре от 100 до 400 °С с использованием в качестве инициатора небольшого количества кислорода. При данных и подобных условиях полимеризации образуются полимеры с областью температуры плавления 115–120 °С и плотностью около 918 кг/м³. Исследования показали, что молекулярные цепи полимера являются разветвленными.

Организация промышленного производства полиэтилена была связана с большими трудностями. Недостаточное знание условий синтеза полиэтилена часто приводило к термическому распаду („взрыву“) реакционной массы.

Первые тонны полиэтилена были получены в 1938 г. на маленькой опытной установке. Промышленная установка мощностью несколько сотен тонн полиэтилена в год была введена в эксплуатацию в 1939 г. в г. Виннингтоне (Англия). Однако этого производства с начала второй мировой войны оказалось недостаточно и прежде всего для обеспечения потребности в изоляции высокочастотных кабелей. В 1941 г. фирма „Ай-Си-Ай“ передала американским фирмам „Дюпон“ и „Юнион Карбайд“ лицензию на процесс получения полиэтилена. На основе этой лицензии упомянутые американские фирмы разработали собственные процессы на довольно высоком для того времени техническом уровне и в 1943 г. начали промышленное производство полиэтилена. После прекращения действия патента „Ай-Си-Ай“ во многих индустриально развитых странах были разработаны еще более совершенные технологические процессы и созданы крупнотоннажные промышленные технологические линии.

В Германии на фирме БАСФ в процессе исследований открыли, что при давлении 50 МПа можно полимеризовать этилен в растворе или в эмульсии. С использованием органических пероксидов в качестве инициаторов уже при давлении 4 МПа получали воскообразный полиэтилен с низкой молекулярной массой. Для промышленного производства по непрерывной схеме этих продуктов, а также для получения продуктов полимеризации в массе на фирме БАСФ во время второй мировой войны было разработано техническое оснащение для проведения полимеризации при высоком давлении. После войны фирма БАСФ (ФРГ) для организации промышленного производства полиэтилена приобрела лицензию

у фирмы „Ай-Си-Ай“, так как ее собственные разработки по методу высокого давления подпадали под права патента фирмы „Ай-Си-Ай“, которыми было защищено применение высокого давления в производстве полиэтилена. На этой основе фирма БАСФ разработала собственный процесс с применением трубчатого реактора, лицензию на который в дальнейшем продала во многие страны. Была также проведена полимеризация этилена при экстремально высоких давлениях (1000 МПа). При этом образуется полиэтилен, по молекулярной структуре и свойствам подобный ПЭНД.

В тот же период, когда проводились исследования в Англии по получению полиэтилена при высоком давлении, независимо от английских ученых высокомолекулярный полиэтилен при давлении 200–300 МПа и температуре 180–200 °С получил советский ученый А. И. Диндес. По результатам этой разработки автору в 1939 г. было выдано авторское свидетельство на способ получения полиэтилена.

Первая опытно-промышленная установка полимеризации этилена в СССР была создана в 1946 г. Синтез полимера осуществлялся в реакторе автоклавного типа вместимостью 25 л, этилен подавался двухступенчатым компрессором с механическим приводом. Разработанный на основе опытных работ на этой установке технологический процесс в 1952 г. был внедрен на Охтинском химическом комбинате (ОХК) в Ленинграде. Качество полученного полиэтилена было довольно низким и для улучшения физико-механических показателей полиэтилена (в частности, относительного удлинения и морозостойкости) его смешивали с полиизобутиленом. Такая композиция имела уже практическое значение.

В 1951 г. на ОХК начала действовать первая непрерывная полупромышленная установка с трубчатым реактором вместимостью 0,02 м³.

В 1959 г. на Свердловском заводе пластмасс была введена в эксплуатацию промышленная установка по производству полиэтилена с применением отечественных реакторов трубчатого типа, а в 1960 г. аналогичная установка начала выпускать полиэтилен на Уфимском заводе синтетического спирта.

В 1952–1953 гг. в ЦИАТИМе был разработан процесс полимеризации этилена в реакторе автоклавного типа вместимостью 0,025 м³ с перемешивающим устройством. Производительность этого реактора была низкой вследствие низкой производительности компрессоров.

В 1959 г. на ОХК был опробован автоклавный реактор вместимостью 0,25 м³ при соотношении диаметр: высота = 1 : 10 с быстроходной мешалкой, рассчитанный на давление 140 МПа. Этот реактор также имел низкую производительность из-за малой скорости и небольшого количества подаваемого в него этилена.

В 1961 г. на установке с реактором вместимостью 0,025 м³, снабженном мешалкой, увеличив подачу этилена, удалось интенсифицировать

процесс, в результате чего выход полимера с единицы реакционного объема достиг уровня зарубежных установок.

В то же время во ВНИИП сконструировали автоклавный реактор вместимостью 0,1 м³. Этот реактор был оборудован мешалкой с частотой вращения 1500 об/мин. Вращение мешалки обеспечивалось электродвигателем, встроенным в реактор и работающим в среде сжатого этилена. Ввод газа и инициатора осуществлялся в две точки по высоте реактора; расчетное рабочее давление 150 МПа, температура 300 °С. Реактор был установлен на Уфимском заводе синтетического спирта, процесс полимеризации проводился с достижением конверсии этилена 15 %.

Начало крупнотоннажного производства полиэтилена в Советском Союзе относится к 1960 г. На основе результатов и опыта эксплуатации упомянутых выше установок были созданы технологические линии мощностью 3 тыс. т/год каждая. Комплектное оборудование для этих линий было поставлено фирмой „Зальциттер“ (ФРГ). Также в 60-х годах по технологии фирмы „Ай-Си-Ай“ были введены в эксплуатацию технологические линии с автоклавными реакторами мощностью 12 тыс. т/год каждая, в дальнейшем они были интенсифицированы.

В 70-е годы по технологии фирмы „Имхаузен“ (ФРГ) были созданы технологические линии с трубчатыми реакторами мощностью 50 тыс. т/год каждая, оборудование для которых было поставлено фирмой „Зальциттер“ (ФРГ).

В эти же годы в очень короткие сроки специалистами СССР и ГДР совместно на основе межправительственного соглашения были разработаны собственная технология полимеризации этилена при высоком давлении, а также оборудование для процесса и системы автоматизации. Этот технологический процесс синтеза полиэтилена получил название „Полимир“. На основе этой разработки также в короткие сроки созданы установки „Полимир-50“ мощностью 50 тыс. т/год в СССР [2] и „Полимир-60“ мощностью 60 тыс. т/год в ГДР. Благодаря новым техническим и технологическим решениям проектная мощность этих технологических линий в дальнейшем была значительно повышена.

Плодотворное сотрудничество специалистов СССР и ГДР в продолжении исследований по технологии процесса полимеризации, разработке более совершенного оборудования, повышении уровня автоматизации обеспечивает возможность создания технологических линий мощностью до 200 тыс. т/год. В частности, разработана установка „Полимир-145“ мощностью 145 тыс. т/год. В последнее время выявилась необходимость увеличения выпуска композиционных материалов для народного хозяйства на основе различных базовых марок полимера. Базовые же марки целесообразно производить на технологических линиях мощностью не более 100 тыс. т/год. Поэтому в ближайшие годы будет создан ряд технологических линий производства ПЭВД мощностью 75–100 тыс. т/год.

Итак, промышленное производство ПЭВД развивается около 50 лет. Последние 20 лет характеризуются скачкообразным увеличением как объема производства ПЭВД, так и мощности технологических линий. Если в 50-е годы единичная мощность установок с трубчатыми реакторами составляла 3 тыс. т/год, а установок с автоклавными реакторами 10–12 тыс. т/год, то в настоящее время единичная мощность установок достигает 60–90 тыс. т/год, а в отдельных случаях 100–110 тыс. т/год [3, с. 8]. Разработаны установки с единичной мощностью 150–200 тыс. т/год [3, с. 25]. Французская фирма „Атошеми“ за 15 лет увеличила производительность установки с трубчатым реактором с 12 тыс. т/год до 85 тыс. т/год [4]. Максимальная единичная мощность действующих установок с автоклавными и трубчатыми реакторами 115 тыс. т/год [5].

В табл. 1.1 приведены сведения о наиболее крупных зарубежных фирмах-производителях ПЭВД; в табл. 1.2 — о мощностях по производству ПЭВД в мире, а также в США, Японии и Западной Европе (для сравнения указаны аналогичные данные для ПЭНД и ЛПЭНП); в табл. 1.3 — о новых мощностях по производству ПЭВД, введенных в эксплуатацию в 1982–1986 гг. Приведенные в табл. 1.1–1.3 данные, опубликованные в иностранной литературе (журналы *Kunststoffe*, *Modern Plastics International*, *Europ. Chem. News* и др.) в 1985–1987 гг., свидетельствуют о том, что ПЭВД остается наиболее крупнотоннажным полиолефином и это положение сохранится до 1990 г. Несмотря на более быстрое развитие ЛПЭНП, производство ПЭВД увеличивается, хотя и менее быстрыми темпами.

Таблица 1.1. Мощности по производству ПЭВД крупнейших зарубежных фирм

Страна	Фирма	Мощность производства в 1986 г., тыс. т	Тип реактора
США	„Энрон“	409	Автоклавный
	„Дюпон“	345	„
	„Шеврон“	409	„
	„Юнион Карбайд“	225	Трубчатый
ФРГ	„Эльпасо“	186	„
	„Рейнише Олефин Верке“	400	„
	„Байер“	300	Автоклавный
Франция	„Гурхеми“	127	Трубчатый
	„Атошеми“	320	„
	„ЦДФ-шеми“	395	Автоклавный
Италия	„Энишем“	780	Автоклавный и трубчатый
	„Сумитомо“	164	То же
Япония	„Мицубиси Юка“	165	Трубчатый
	„Ниппон Юникар“	138	„

Таблица 1.2. Мощности по производству ПЭВД, ПЭНД и ЛПЭНП, тыс. т

Страна	ПЭВД				ПЭНД	
	1975 г.	1980 г.	1985 г.	1990 г.	1975 г.	1980 г.
Мировое производство	10 360	14 600	13 900	14 300	4400	7320
США	3270	3780	3093	—	1435	2750
Япония	1417	1640	1170	—	835	950
Западная Европа	4420	6700	4800	—	1700	2700

Продолжение

Страна	ПЭНД		ЛПЭНП		
	1985 г.	1990 г.	1980 г.	1985 г.	1990 г.
Мировое производство	9950	10 300	410	4 220	6 000
США	3 116	—	370	1 790	—
Япония	850	—	—	313	1 000
Западная Европа	2 500	—	40	450	1 200

Таблица 1.3. Мощности по производству ПЭВД, введенные в эксплуатацию в 80-е годы

Год ввода	Страна	Мощность, тыс. т/год	Тип реактора
1982	Таиланд	73	Трубчатый
1983–1984	Югославия	70	—
1984	Китай	70	Трубчатый
1984	Сингапур	120	„
1985	Бразилия	130	„
1985	Турция	150	Автоклавный
1985	США	105	„
1986	Мексика	240*	„

* 3 линии единичной мощностью 80 тыс. т/год.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Основным промышленным методом производства ПЭВД является свободнорадикальная полимеризация этилена в массе при температуре 200–320 °С и давлениях 150–350 МПа. Полимеризация осуществляется на установках непрерывного действия различной производительности — от 0,5 до 20 т/ч.

Технологический процесс производства ПЭВД включает следующие основные стадии: 1) компримирование этилена до давления реакции; 2) дозирование индикатора; 3) дозирование модификатора; 4) полимеризация этилена; 5) разделение полиэтилена и непрореагировавшего этилена; 6) охлаждение и очистка непрореагировавшего этилена (возвратного газа); 7) грануляция расплавленного полиэтилена; 8) конфекционирование, включающее обезвоживание и сушку гранул полиэтилена, распределение по анализным бункерам и определение качества полиэтилена, формирование партий в товарных бункерах, смешение, хранение; загрузку полиэтилена в цистерны и контейнера; расфасовку в мешки; 9) дополнительная обработка — получение композиций полиэтилена со стабилизаторами, красителями, наполнителями и другими добавками.

2.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

Производства ПЭВД состоят из установок синтеза и установок конфекционирования и дополнительной обработки. Принципиальная технологическая схема установки синтеза приведена на рис. 2.1.

Этилен с установки газоразделения или хранилища подается* под давлением 1–2 МПа и при температуре 10–40 °С в ресивер 1, где в него вводится возвратный этилен низкого давления и кислород (при использовании его в качестве инициатора). Смесь сжимается компрессором промежуточного давления 2 до 25–30 МПа, соединяется с потоком возвратного этилена промежуточного давления, сжимается компрессором реакционного давления 3 до 150–350 МПа и направляется в реактор 4. Пероксидные инициаторы в случае использования их в процессе полимеризации вводятся с помощью насоса 9 в реакционную смесь непосредственно перед реактором. В реакторе происходит полимеризация этилена при температуре 200–320 °С. На данной схеме приведен реактор трубчатого типа, однако могут использоваться и автоклавные реакторы (см. раздел 2.2.3).

* Здесь и далее приводятся интервалы технологических параметров, наиболее часто встречающиеся на различных установках.

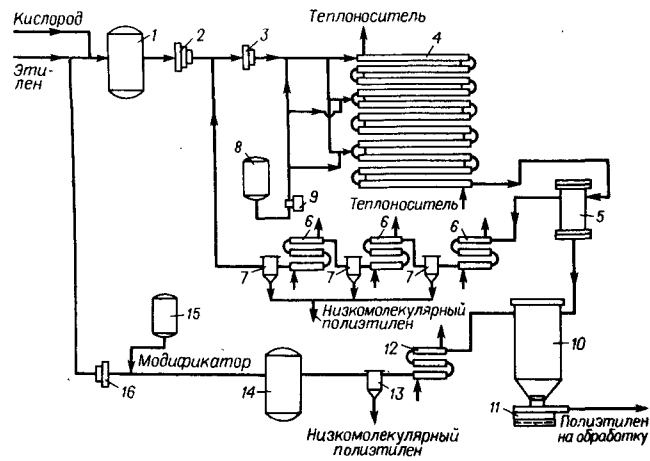


Рис. 2.1. Принципиальная технологическая схема установки синтеза ЛПЭВД:

1, 14 — ресиверы этилена; 2 — компрессор промежуточного давления; 3 — компрессор реакционного давления; 4 — трубчатый реактор; 5 — отделитель промежуточного давления; 6, 12 — холодильники; 7, 13 — циклоны; 8 — емкость для инициатора; 9 — дозировочный насос; 10 — отделитель низкого давления; 11 — экструдер; 15 — емкость для модификатора; 16 — бустерный компрессор

Образовавшийся в реакторе расплавленный полиэтилен вместе с непрореагировавшим этиленом (конверсия этилена в полимер 10–30%) непрерывно выводится из реактора через дросселирующий клапан и поступает в отделитель промежуточного давления 5, где поддерживается давление 25–30 МПа и температура 220–270 °С. При этих условиях происходит разделение полиэтилена и непрореагировавшего этилена. Расплавленный полиэтилен из нижней части отделителя вместе с растворенным этиленом через дросселирующий клапан поступает в отделитель низкого давления 10. Этилен (возвратный газ промежуточного давления) из отделителя 5 проходит систему охлаждения и очистки (холодильники 6, циклоны 7), где происходит ступенчатое охлаждение до 30–40 °С и выделение низкомолекулярного полиэтилена, и затем подается на всасывание компрессора реакционного давления 3. В отделителе низкого давления 10 при давлении 0,1–0,5 МПа и температуре 200–250 °С из полиэтилена выделяется растворенный и унесенный механически этилен (возвратный газ низкого давления), который через систему охлаждения и очистки (холодильник 12, циклон 13) поступает в ресивер 14. Из ресивера сжатый бустерным компрессором 16 возвратный газ низкого давления (с добавленным в него при необходимости модификатором) направляется на смешение со свежим этиленом.

Расплавленный полиэтилен из отделителя низкого давления 10 поступает в экструдер 11, а из него в виде гранул пневмо- или гидротранспортом направляется на конфекционирование и дополнительную обработку.

Возможно получение некоторых композиций в экструдере первичной грануляции 11. В этом случае экструдер оборудуется дополнительными узлами для ввода жидких или твердых добавок.

Ряд дополнительных узлов по сравнению с технологической схемой синтеза традиционного ПЭВД имеет технологическая схема (рис. 2.2) производящего линейного полиэтилена высокого давления (ЛПЭВД), представляющего собой сополимер этилена с высшим α -олефином (бутеном-1, гексеном-1, октеном-1) и получаемого сополимеризацией по анионно-координационному механизму под влиянием комплексных металлорганических катализаторов. Так, этилен, поступающий на установку, проходит дополнительную очистку. В возвратный газ промежуточного давления после его охлаждения и очистки вводится сомономер — α -олефин. После реактора добавляется дезактиватор, предотвращающий протекание полимеризации в системе разделения полимера и мономеров. Катализаторы подаются непосредственно в реактор.

В последние годы ряд зарубежных фирм-производителей ПЭВД организовали выпуск ЛПЭВД на промышленных установках ПЭВД, оснастив их необходимым дополнительным оборудованием.

Принципиальная технологическая схема конфекционирования и дополнительной обработки ПЭВД приведена на рис. 2.3.

Гранулированный полиэтилен из установки синтеза в смеси с водой подается на узел обезвоживания и сушки полиэтилена, состоящий из водоотделителя 1 и центрифуги 2. Осушенный полиэтилен поступает в приемный бункер 3, а из него через автоматические весы 4 в один из анализных бункеров 5. Анализные бункеры предназначены для хранения

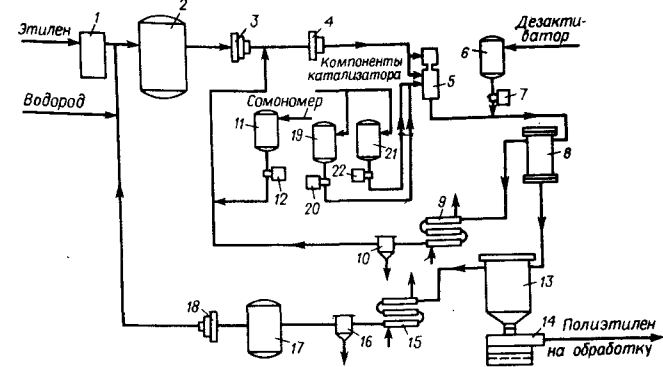


Рис. 2.2. Принципиальная технологическая схема установки синтеза ЛПЭВД:

1 — аппарат для очистки этилена; 2, 17 — ресиверы этилена; 3 — компрессор промежуточного давления; 4 — компрессор реакционного давления; 5 — реактор; 6 — емкость для дезактиватора; 7, 12, 20, 22 — дозировочные насосы; 8 — отделитель промежуточного давления; 9, 15 — холодильники; 10, 16 — циклоны; 11 — емкость для сомономера; 13 — отделитель низкого давления; 14 — экструдер; 18 — бустерный компрессор; 19, 21 — емкости для компонентов катализатора

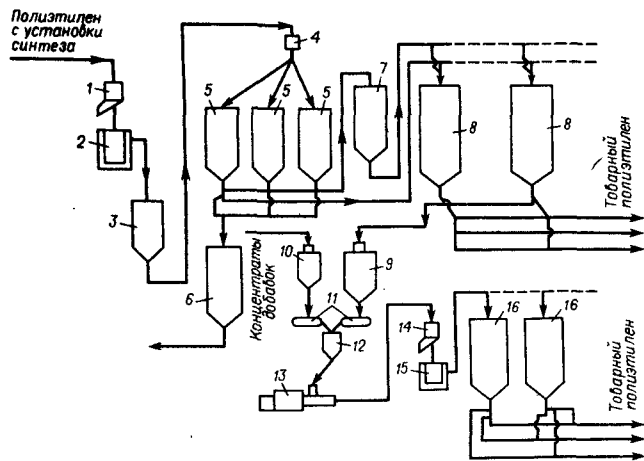


Рис. 2.3. Принципиальная технологическая схема устaювки конфекционирования и дополнительной обработки ПЭВД:

1, 14 – водоотделители; 2, 15 – центрифуги; 3 – приемный бункер; 4 – автоматические весы; 5 – анализные бункеры; 6 – бункер некондиционного продукта; 7 – воздушный смеситель; 8 – бункеры товарного продукта; 9, 10 – расходные бункеры; 11 – дозаторы; 12 – смеситель; 13 – экструдер; 16 – бункеры готового продукта

полиэтилена на время проведения анализа и заполняются поочередно. После определения свойств полиэтилен направляется с помощью пневмотранспорта в воздушный смеситель 7, в бункер некондиционного продукта 6 или в бункеры товарного продукта 8.

В воздушном смесителе 7 проводится усреднение полиэтилена с целью выравнивания его свойств в партии, составленной из продуктов из нескольких анализных бункеров.

Из смесителя 7 полиэтилен направляется в бункеры товарного продукта 8, откуда поступает на отгрузку в железнодорожные цистерны, автоцистерны или контейнеры, а также на расфасовку в мешки. Все бункеры для предотвращения накопления этилена продуваются воздухом.

Для получения композиций полиэтилен из бункеров товарного продукта 8 поступает в расходный бункер 9. В расходный бункер 10 подаются стабилизаторы, красители или другие добавки, обычно в виде гранулированного концентрата в полиэтилене. Через дозаторы 11 полиэтилен и добавки поступают в смеситель 12. Из смесителя 12 смесь направляется в экструдер 13. После гранулирования в подводном грануляторе, отделения воды в водоотделителе 14 и сушки в центрифуге 15 композиция полиэтилена поступает в бункеры товарного продукта 16. Из бункеров продукт направляется на отгрузку или расфасовку.

2.2.1. Компрессирование

Узел компрессирования предназначен для сжатия этилена до реакционного давления. При этом необходимо не только повысить плотность этилена, но и подать в реактор необходимое количество этилена. Исходя из данных по сжимаемости этилена с учетом необходимости отвода теплоты, выделяющейся при сжатии, компрессирование этилена проводят в многоступенчатых поршневых, с промежуточным охлаждением газа, компрессорах. Ступени сжатия выбираются таким образом, чтобы не допустить разогрева этилена при сжатии выше 90–100 °С. При более высокой температуре, особенно в присутствии инициатора – кислорода, возникает опасность протекания полимеризации или термического разложения этилена.

На промышленных установках сжатие этилена осуществляется обычно в два этапа. В компрессоре промежуточного давления этилен, поступающий с установок газоразделения, сжимается от 1–2 МПа до 25–30 МПа.

Поскольку компрессор промежуточного давления предназначен для восполнения количества этилена, превращающегося в полимер, его производительность немного превышает производительность установки. Для компенсации колебаний производительности установки в зависимости от марки выпускаемого полиэтилена компрессор имеет автоматическое регулирование производительности. Обычно компрессоры промежуточного давления имеют 3 ступени сжатия со следующим примерным давлением по ступеням:

I ступень	5 МПа
II ступень	9 МПа
III ступень	25–30 МПа

На некоторых установках свежий этилен вводится при давлении, близком к атмосферному. На таких установках используются пятиступенчатые компрессоры промежуточного давления. Сжатый до давления 25–30 МПа этилен, содержащий необходимое количество кислорода, смешивается с возвратным газом промежуточного давления. Смешение происходит в специальных смесительных емкостях или непосредственно в трубопроводе. Соотношение свежего и возвратного этилена определяется конверсией и обычно составляет от 1 : 6 до 1 : 4.

После смешения реакционная смесь сжимается компрессором реакционного давления до давления полимеризации, составляющего в зависимости от типа установки и марки получаемого полиэтилена 150–350 МПа, и направляется в реактор. В качестве компрессоров реакционного давления обычно используют двухступенчатые поршневые машины постоянной

производительности с гидравлическим или механическим приводом. Межступенчатое давление определяется значением конечного давления и составляет от 70 до 120 МПа.

В некоторых установках эти компрессоры реакционного давления оснащены устройствами для регулирования производительности.

В качестве примера ниже приведены характеристики наиболее производительных зарубежных компрессоров реакционного давления [6]:

Число цилиндров	8	8	10
Давление всасывания, МПа	23,8	28,9	25,0
Давление нагнетания, МПа	177,3	354,6	315,0
Производительность, кг/ч	64 000	45 000	118 400
Потребляемая мощность, кВт	7 200	8 700	15 200

Для сжатия возвратного этилена низкого давления применяют буферный компрессор.

Известна технологическая схема производства ПЭВД, где для сжатия этилена вместо компрессоров используются насосы [7, с. 48]. Схема интересна тем, что сжатие сконденсированного этилена с давления 3 МПа до реакционного давления 150–270 МПа производится в одну ступень. Насосы работают без смазки, а инициатор подается в реактор в растворе сжиженного этилена.

При использовании поршневых компрессоров серьезной проблемой является подбор оптимальной смазки для цилиндров. Существует несколько критериев пригодности смазки. К ним относятся:

- хорошая смазывающая способность при минимальном расходе;
- возможность использования смазки в широком температурном интервале;
- отсутствие вредного воздействия на полимер, поскольку смазка вместе с этиленом попадает в реактор;
- отсутствие отрицательного воздействия на скорость процесса полимеризации.

В качестве смазки цилиндров компрессоров реакционного давления в зависимости от их конструкции используют минеральные масла типа „Ризелла” или „Зоннеборн”, а также полигликолевые смазки типа „Оритес” или „Лапрол”.

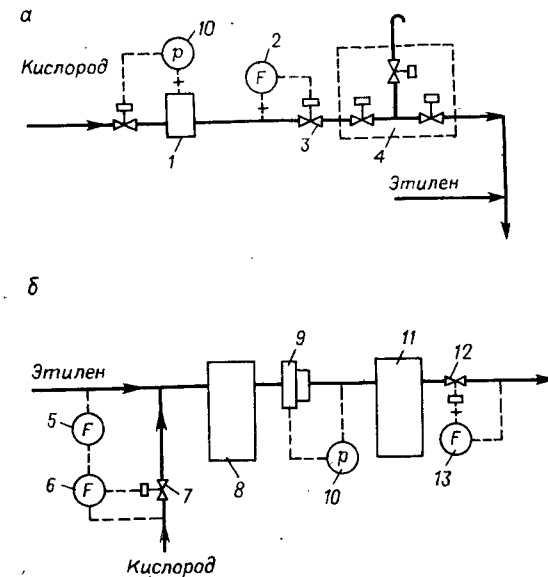
2.2.2. Дозирование инициаторов

В производстве ПЭВД в качестве инициаторов используются молекулярный кислород и органические пероксиды.

Дозирование кислорода осуществляется в этилен при его компримировании. Возможны два варианта дозирования: на всасывание компрессора промежуточного давления (при давлении 1–2 МПа) или на всасывание компрессора реакционного давления (при давлении 25–30 МПа).

Рис. 2.4. Принципиальная схема дозирования кислорода на всасывание компрессора промежуточного давления (а) и на всасывание компрессора реакционного давления (б):

1, 11 – буферные емкости; 2 – расходомер кислорода; 3, 7, 12 – регулирующие клапаны; 4 – устройство для отсечки подачи кислорода от системы; 5 – расходомер этилена; 6 – регулятор соотношения потоков этилена и кислорода; 8 – емкость для приготовления этилен-кислородной смеси; 9 – дозирочный компрессор; 10 – регулятор давления; 13 – регулятор расхода



Принципиальная технологическая схема дозирования кислорода приведена на рис. 2.4.

Кислород из сети поступает через клапан, регулирующий давление, в емкость 1 (рис. 2.4, а), а затем через расходомер 2, регулирующий клапан 3 и устройство для надежной отсечки линии кислорода от линии этилена 4 направляется на смешение с этиленом.

Процесс полимеризации очень чувствителен к концентрации кислорода, поэтому дозирование кислорода должно быть стабильным.

Попадание кислорода в линию этилена или этилена в линию кислорода может привести к взрыву. Для предотвращения этого устройство 4 работает автоматически, таким образом, что отсечка происходит при прекращении потока этилена (например, при остановке компрессора) или при снижении давления кислорода в трубопроводе.

Схема дозирования кислорода на всасывание компрессора реакционного давления приведена на рис. 2.4, б. В этом случае в емкости 8 приготавливается этилен-кислородная смесь. С помощью расходомера этилена 5 и регулятора соотношения потоков этилена и кислорода 6 в емкости 8 всегда поддерживается постоянная концентрация кислорода в этилене в пределах 1–4% (по массе) (при концентрации этилена более 6% смесь становится взрывоопасной). Далее этилен-кислородная смесь сжимается дозирочным компрессором 9 до давления 25–30 МПа и через буферную емкость 11 и регулирующий клапан 12 вводится в трубопровод этилена. Концентрация кислорода в реакционной смеси регулируется в необходимых пределах регулятором расхода 13.

Для сжатия используются специальные мембранные компрессоры, в которых смазка не подается в этилен-кислородную смесь, что исключает опасность взрыва этой смеси.

Такой способ дозирования более удобен для регулирования процесса полимеризации, так как сокращается время от момента изменения дозировки до изменения концентрации кислорода в реакторе, однако он требует использования более сложного оборудования.

Объемная концентрация кислорода в реакционной смеси на входе в реактор составляет обычно 0,0015–0,0030 %.

Кислородное инициирование имеет ряд преимуществ перед пероксидным, основными из которых являются:

- а) доступность и дешевизна кислорода;
- б) удобство введения его в реакционную смесь без применения специальных устройств (например, инициаторных насосов высокого давления), что упрощает и удешевляет производство;
- в) отсутствие дополнительных компонентов (растворители для пероксидов), что позволяет получать полиэтилен более высокой чистоты.

Однако применение кислорода в качестве инициатора возможно только при температуре выше 170 °С и давлении выше 86 МПа. Ниже указанных значений этих параметров полимеризация не идет. Кроме того, при кислородном инициировании сложнее осуществляется управление процессом полимеризации. Так, изменение производительности компрессора промежуточного давления (см. выше) может приводить

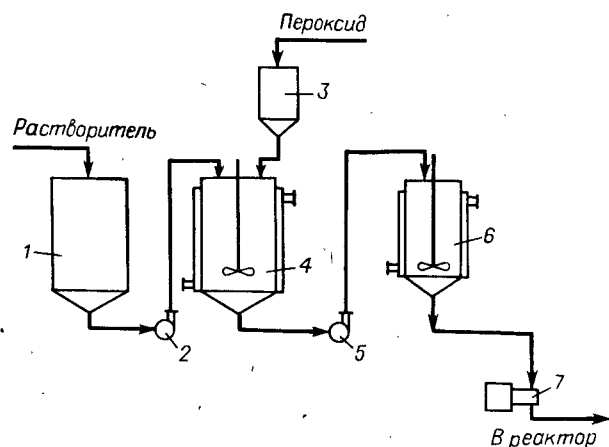


Рис. 2.5. Принципиальная схема дозирования пероксидных инициаторов:

1 – емкость для растворителя; 2, 5 – центробежные насосы; 3 – емкость для пероксида; 4 – емкость для приготовления раствора пероксида; 6 – расходная емкость; 7 – дозировочный насос

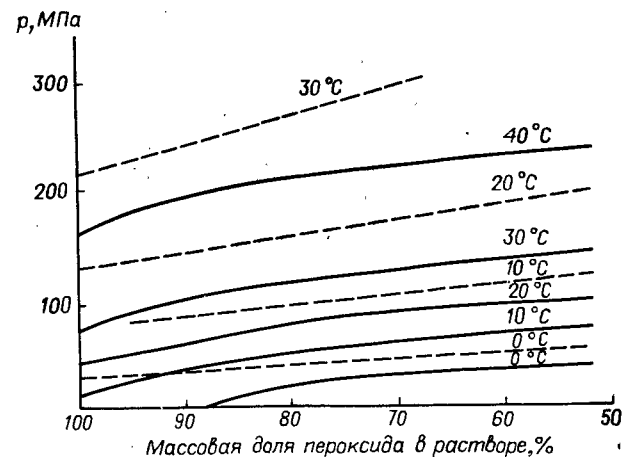


Рис. 2.6. Растворимость пероксидов под высоким давлением в изододекане [8]:
— трет-бутилпербензоат; ---- трет-амилпербензоат

к изменению концентрации кислорода в реакционной смеси. Сложность регулирования температуры в реакторе при кислородном инициировании обусловлена также запаздыванием изменения концентрации кислорода в реакторе по сравнению с дозировкой. Это запаздывание составляет 6–10 мин.

Указанных недостатков лишен способ пероксидного инициирования. Принципиальная схема подготовки и дозирования пероксидных инициаторов приведена на рис. 2.5. Для дозирования в процессе полимеризации пероксидные инициаторы растворяют в парафиновых маслах или других углеводородах.

Растворитель из емкости 1 и пероксид из емкости 3 подаются в емкость 4, где при перемешивании готовится раствор нужной концентрации. Раствор пероксида направляется в расходную емкость 6, откуда дозировочным насосом 7 подается в реактор.

Приготовление и хранение раствора производится при определенной для каждого инициатора температуре, что осуществляется путем термостатирования аппаратов, насосов и трубопроводов. Для подачи растворов инициаторов в реактор применяют плунжерные насосы высокого давления. Чтобы обеспечить равномерность подачи инициаторов, обычно используют насосы с двумя или большим числом плунжеров. Регулирование производительности насосов осуществляется изменением числа ходов плунжера, изменением длины хода и другими способами.

В некоторых случаях при сравнительно низких температурах и под высоким давлением может происходить кристаллизация пероксида из

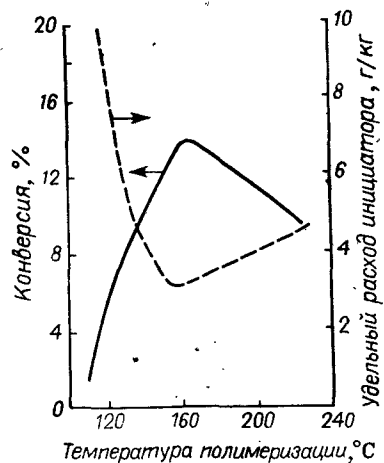


Рис. 2.7. Влияние температуры на конверсию (—) и удельный расход инициатора (----) в процессе полимеризации этилена при 166 МПа (инициатор — диоктаноилпероксид; концентрация 420 млн⁻¹)

раствора [8]. Образующиеся кристаллы высаждаются в системе дозирования, что может привести к закупориванию арматуры и трубопроводов. Для предотвращения кристаллизации необходимо готовить разбавленные растворы инициаторов. С другой стороны, растворы должны быть более концентрированными, чтобы подавать в реактор меньше растворителя и снизить энергозатраты на сжатие.

Растворимость пероксидов различна и зависит от давления и температуры. Так, чистый *трет*-бутилпербензоат кристаллизуется при 30 °С при давлении ниже 70 МПа (рис. 2.6), в то время как для *трет*-амилпербензоата давление кристаллизации при этой же температуре выше 210 МПа. Следовательно, этот инициатор может подаваться в реактор в растворе с более высокой концентрацией.

Дилауроилпероксид кристаллизуется при температуре ниже 40 °С, поэтому при использовании этого инициатора необходимо термостатировать систему дозирования. В случае пероксида фракций жидких кислот С₇–С₉ необходимость в термостатировании отпадает.

При выборе инициатора для определенной температуры полимеризации исходят из того, что период полураспада пероксида в условиях полимеризации должен быть в 2–10 раз меньше времени пребывания реакционной массы в реакторе. Одним из критериев при выборе инициатора служит его удельный расход (г/кг полиэтилена). Оптимальной температурой применения инициатора соответствует (рис. 2.7) максимальная конверсия и минимальный расход инициатора [8]. Свойства пероксидных инициаторов полимеризации этилена, выпускаемых и используемых в промышленности, приведены в [9, с. 270].

2.2.3. Полимеризация этилена в трубчатых и автоклавных реакторах

Реакция полимеризации этилена относится к числу наиболее экзотермических реакций (теплота полимеризации 109 кДж/моль) [10, с. 38], поэтому основной проблемой в производстве полиэтилена является отвод большого количества теплоты, выделяемой в процессе полимеризации. Возможность отвода теплоты определяет, в конечном счете,

конверсию этилена в полиэтилен. Отвод теплоты можно осуществить либо через стенку реактора с помощью теплоносителя, либо путем нагрева реакционной массы в реакторе. В зависимости от типа конструкции реактора эти способы отвода теплоты реализуются отдельно или совмещаются.

В реакторах трубчатого типа при большой длине и сравнительно малом диаметре труб площадь теплопередающей поверхности относительно велика, поэтому через стенку может быть отведено до 35 % теплоты реакции [11]. В реакторах автоклавного типа площадь теплопередающей поверхности невелика, поэтому вся теплота отводится за счет нагрева холодного этилена, подаваемого в реактор.

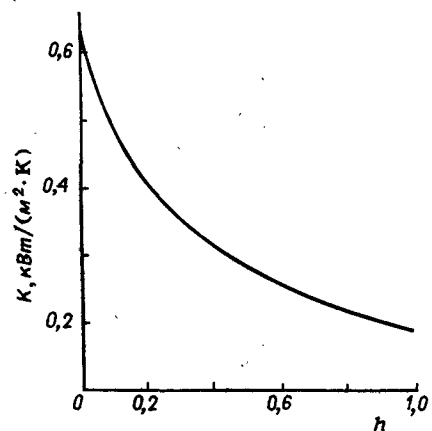
Необходимость эффективного отвода теплоты обусловлена склонностью реакции полимеризации к самоускорению. Даже небольшое повышение температуры в условиях затрудненного отвода теплоты приводит к ускорению экзотермической реакции, что в свою очередь еще больше разогревает реакционную массу. Температура возрастает очень быстро и может привести к термическому разложению этилена. При высоком давлении и температуре выше 350 °С происходит взрывное разложение этилена с образованием метана, водорода и углерода. В момент взрыва давление в замкнутом объеме может достичь 390–580 МПа, а температура 727–927 °С.

Для предохранения оборудования от разрушения в случае разложения реакторы, а также и другие аппараты (компрессоры, отделители) снабжены предохранительными устройствами — разрывными мембранами и быстродействующими клапанами, сбрасывающими реакционную массу в атмосферу или в специальные резервуары.

Другая особенность процесса полимеризации этилена связана с изменением фазового состояния смеси этилен — полиэтилен. В зависимости от температуры, давления и концентрации полиэтилена эта смесь в реакторе может быть гомогенной или расслаиваться на две фазы (см. гл. 3). Одна из них представляет собой раствор полиэтилена в этилене с малой вязкостью, другая — раствор этилена в расплавленном полиэтилене с высокой вязкостью. Для достижения оптимальных скоростей полимеризации реакцию следует проводить в гомогенных условиях. Кроме того, наличие высоковязкой фазы в реакторе может вызвать налипание ее на стенки реактора с образованием сплошной пленки, толщина которой тем больше, чем ниже скорость движения реакционной массы. Пленка затрудняет отвод теплоты. На рис. 2.8 показано, что образование пленки толщиной 1 мм снижает коэффициент теплопередачи в промышленном реакторе трубчатого типа более чем вдвое [12].

Полимеризация этилена может проводиться в трубчатых и автоклавных реакторах. В промышленности широко используются реакторы обоих типов: около 55 % ПЭВД выпускается в трубчатых реакторах, около 45 % — в автоклавных.

Рис. 2.8. Зависимость коэффициента теплопередачи K в реакторе от толщины пленки h на стенке



Трубчатый реактор (рис. 2.9) конструктивно представляет собой аппарат типа „труба в трубе“. Он состоит из труб высокого давления, последовательно соединенных при помощи фланцев. Трубы имеют внутренний диаметр (для различных установок) от 34 до 68 мм. Общая длина реактора составляет от нескольких сотен до тысячи и более метров. Трубы снабжены наружными рубашками,

в которых циркулирует теплоноситель — горячая вода под давлением. По всей длине реактора имеются термодары, измеряющие температуру реакционной среды. В начале, в конце реактора, а также в нескольких точках по длине проводится измерение давления реакционной массы. В конце реактора установлен дросселирующий клапан, с помощью которого поддерживается необходимое реакционное давление и осуществляется выгрузка реакционной массы из реактора.

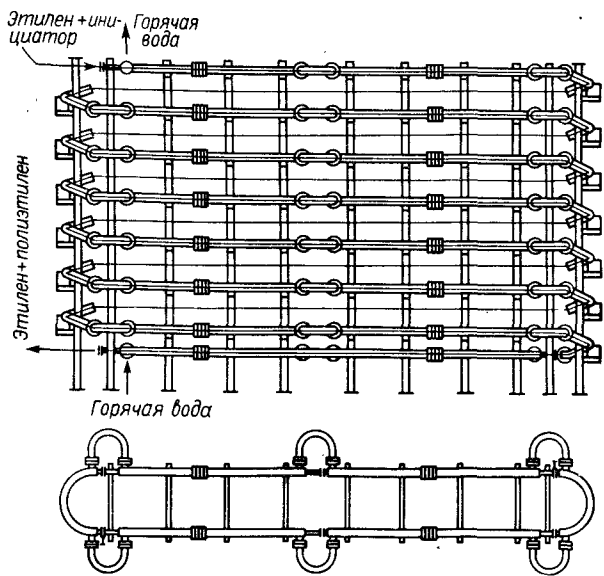


Рис. 2.9. Трубчатый реактор

По принципу действия трубчатый реактор является аппаратом вытеснения: режим движения реакционной массы в реакторе — турбулентный, поршневой. Полимеризация протекает при постоянно меняющихся по длине реактора параметрах — температуре, давлении, концентрации инициатора и образующегося полимера.

В реакторе можно выделить три участка. В первом — подогревателе — происходит разогрев этилена до температуры реакции. Образование полиэтилена на этом участке практически не происходит. Во втором участке — собственно зоне реакции — протекает полимеризация этилена, температура за счет экзотермии возрастает до максимальной, концентрация инициатора снижается к концу участка до нуля. В третьем участке реакционная масса, состоящая из полиэтилена и непрореагировавшего мономера, охлаждается. Охлаждение реакционной массы к концу реактора необходимо для того, чтобы при снижении давления температура ее не достигла температуры разложения этилена (дросселирование до давления 25–30 МПа сопровождается выделением теплоты). Каждый участок реактора имеет свой контур теплоносителя. На рис. 2.10 приведен температурный профиль полимеризации в трубчатом реакторе [13].

Конверсия этилена в трубчатом реакторе определяется количеством теплоты, идущей на нагрев реакционной массы (т. е. практически разностью температур реакционной массы на входе в реакционную зону и на выходе из нее), и количеством теплоты, отводимой через стенку

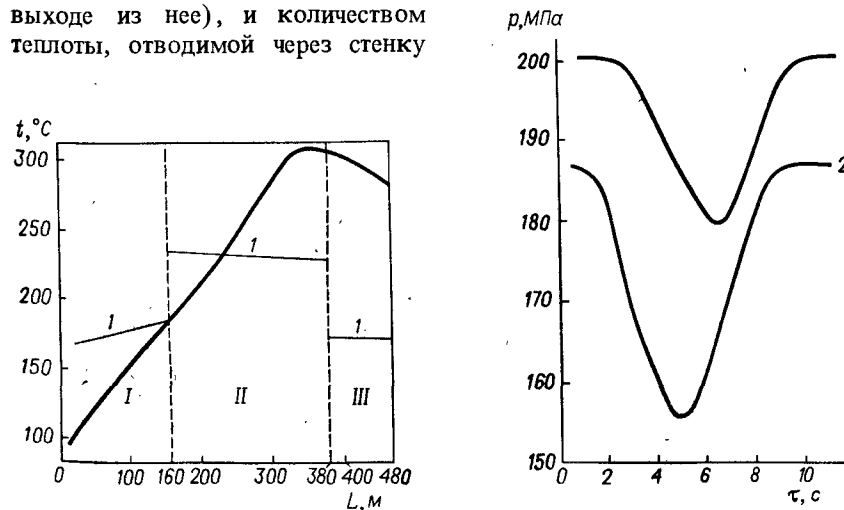


Рис. 2.10. Температурный профиль полимеризации в трубчатом реакторе (внутренний диаметр 35 мм, рабочее давление 200 МПа, смесь инициаторов) [13]:
I — участок нагрева; II — участок реакции; III — участок охлаждения; 1 — температура теплоносителя

Рис. 2.11. Изменение давления в реакторе при периодических сбросах:

1 — в начале реактора; 2 — в конце реактора

(которое определяется коэффициентом теплопередачи, площадью поверхности теплообмена и разностью температур реакционной массы и теплоносителя). Для повышения конверсии можно снизить температуру начала реакции за счет применения инициаторов, распадающихся при сравнительно низких температурах. Снижение температуры теплоносителя ограничивается опасностью высаживания полиэтилена на стенках реактора. С повышением линейной скорости этилена в реакторе растет коэффициент теплопередачи, но одновременно увеличивается и перепад давления в реакторе, что ухудшает свойства полиэтилена. Максимальная температура в реакторе не должна быть выше 320 °С.

Все указанные ограничения не позволяют достичь в однозонных трубчатых реакторах, где весь поток газа вводится в начало реактора, конверсии выше 15 %.

Чтобы улучшить теплоотвод из реактора, применяют пульсирующий режим поддержания давления — периодически (через 60–100 с) на короткое время резко снижают давление на 20–30 МПа. При этом, за счет увеличения скорости газа, пленка полимера, образовавшаяся на стенках, срывается и выносится из реактора. Этот прием позволяет повысить устойчивость реакции для реакторов с низкой скоростью движения реакционной массы или реакторов, в которых полимеризация проходит в гетерогенной области.

Как показали проведенные измерения давления по длине реактора (рис. 2.11) в момент периодического сброса, при снижении давления в начале реактора на 20 МПа в конце реактора давление снижается на 30 МПа [14]. Такое значительное изменение давления в процессе реакции приводит к снижению производительности и ухудшению однородности свойств полимера.

В современных установках, например установках типа „Полимир”, благодаря выбранным оптимальным условиям (высокая скорость движения реакционной массы, гомогенность среды) полимеризация проводится без периодических сбросов давления. При этом достигается та же степень устойчивости, что и при работе со сбросами, но при более высокой конверсии и высоком качестве полиэтилена [2].

Существенного повышения конверсии (до 30–35 %) можно достичь в трубчатом реакторе с несколькими вводами холодного этилена по длине. В этом случае только часть этилена (от 15 до 50 %) проходит подогреватель и вводится в начало реактора, а остальной этилен охлаждается и вводится через специальные боковые вводы (обычно 2–4) в зоны после достижения максимальной температуры по длине реактора. Количество и температуру этилена, подаваемого в каждый боковой ввод, рассчитывают таким образом, чтобы в месте его смешения с основным потоком температура реакционной смеси была не ниже температуры начала реакции. В каждую из зон такого многозонного трубчатого реактора (рис. 2.12) вводится дополнительное количество инициатора. Современные

производства ПЭВД с трубчатыми реакторами оснащены многозонными реакторами.

Широко применяется в производстве ПЭВД также реактор автоклавного типа с перемешивающим устройством. В настоящее время в промышленности используются автоклавные реакторы двух типов [15]: 1) удлиненный реактор со встроенным электродвигателем мешалки, работающим в среде этилена под рабочим давлением; отношение длины к диаметру 8–20; 2) компактный реактор с электродвигателем мешалки, вынесенным из реакционной зоны; отношение длины к диаметру 2–5. Объем реакторов первого типа (рис. 2.13, а) 0,2–1 м³, второго (рис. 2.13, б) — более 1 м³ [11].

Автоклавные реакторы работают под давлением 150–250 МПа и при температуре 150–280 °С.

Автоклавный реактор по принципу действия является аппаратом смешения — во всем объеме устанавливается одинаковая концентрация инициатора и полимера. Для автоклавов компактного типа характерен небольшой температурный градиент по высоте реактора. В удлиненных

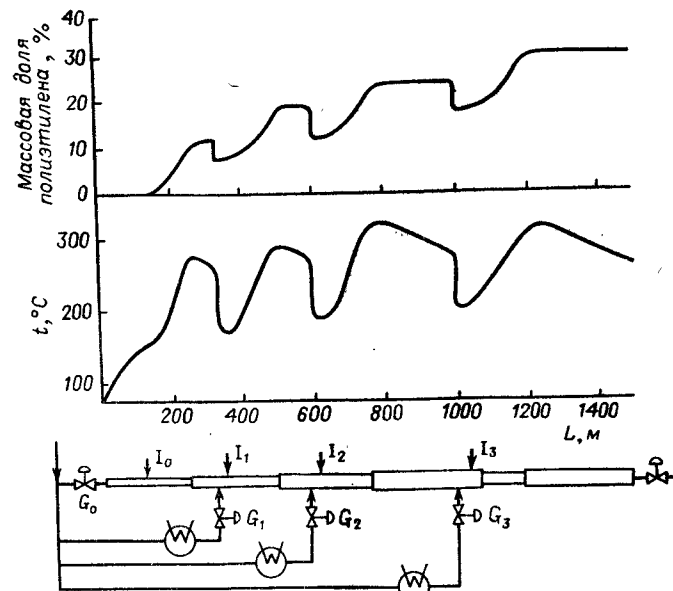


Рис. 2.12. Схема трубчатого реактора с боковыми вводами этилена, профиль температуры и конверсия по длине реактора [8]:

	В начало реактора	В 1-й боковой ввод	Во 2-й боковой ввод	В 3-й боковой ввод
Подача этилена, т/ч	$G_0 = 12,5$	$G_1 = 7,8$	$G_2 = 12,0$	$G_3 = 13,6$
Инициатор	I_0	I_1	I_2	I_3
Давление, МПа	309	296	285	270

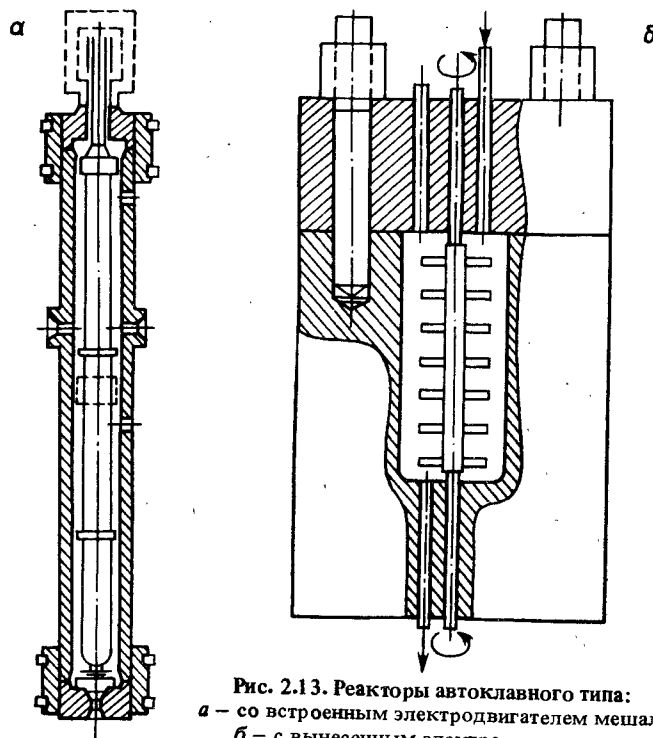


Рис. 2.13. Реакторы автоклавного типа:
 а — со встроенным электродвигателем мешалки;
 б — с вынесенным электродвигателем

реакторах наблюдается более значительный градиент температуры по высоте, что сближает их с трубчатыми реакторами.

В отличие от трубчатых реакторов, в которых время пребывания для всех частиц одинаково, для автоклавных реакторов характерно широкое распределение отдельных частиц по времени пребывания, что обусловлено интенсивным перемешиванием реакционной массы. Это оказывает влияние на полидисперсность и структуру получаемого полиэтилена.

Подача этилена и растворов инициаторов в реактор осуществляется через специальные вводы в одну или несколько точек по высоте. В удлиненных автоклавных реакторах обязательно предусмотрен один из вводов этилена через камеру электродвигателя для охлаждения последнего. Для этой же цели служит и рубашка в верхней части реактора, в которую подается холодная вода. Автоклавные реакторы оснащены быстроходными мешалками (1000–1500 об/мин), которые обеспечивают интенсивное перемешивание реакционной массы.

Конструкции мешалок подробно рассмотрены в [7, с. 62].

Для первоначального разогрева реакторы оборудованы рубашками, куда подается теплоноситель — пар, горячий воздух, дымовые газы и т. д.

Реакторы снабжены несколькими термомпарами для замера температуры реакционной массы, манометрами для измерения давления на входе в реактор, предохранительными разрывными мембранами, штуцерами для вывода полимера.

В автоклавных реакторах достигается меньшая конверсия, чем в трубчатых. Это обусловлено тем, что полимеризация в автоклавах протекает в адиабатических условиях и конверсия определяется возможностью отвода теплоты, затрачиваемой на разогрев реакционной смеси на выходе. Это соответствует 1% конверсии на 12–13 °С разности температур или общей конверсии до 20%.

Важным достижением в разработке технологии полимеризации этилена в автоклавном реакторе является проведение двухзонного процесса. Это достигается установлением в реакторе перегородки, препятствующей перемещению реакционной смеси в осевом направлении. В каждую из зон можно подавать различные количества этилена и инициатора, поддерживая в них разную температуру и достигая разного среднего времени пребывания. Так, например, при давлении 150 МПа в верхней зоне поддерживается температура 180 °С, образующийся при этом полимер имеет высокую молекулярную массу. В нижней зоне устанавливается температура 280 °С и образуется полимер с низкой молекулярной массой. Смесь этих двух продуктов дает материал с полезными свойствами [6].

Известны также трехзонные реакторы [13]. На рис. 2.14 приведены схема, технологические параметры и температурный профиль такого реактора.

Сравнивая процесс полимеризации в трубчатых и автоклавных реакторах, можно выделить следующие основные особенности технологии в каждом из них.

1. В трубчатых реакторах поддерживается более высокое давление (до 350 МПа), причем оно снижается по длине реактора, тогда как в автоклавах реакционное давление поддерживается постоянным.

2. В трубчатых реакторах наблюдается широкий температурный профиль по длине, при этом максимальная температура достигает 320 °С. В автоклавах температура поддерживается в узких пределах в каждой зоне в интервале 170–280 °С.

3. Среднее время пребывания реакционной смеси в трубчатом реакторе постоянное, оно определяется соотношением объема реактора и количества подаваемого в реактор этилена и составляет для промышленных реакторов 60–300 с; в автоклавном реакторе — переменное, изменяется в пределах 10–120 с.

4. Характер движения в трубчатых реакторах турбулентный, поршневой, в автоклавных реакторах — практически близок к идеальному смешению.

5. В качестве инициаторов полимеризации в трубчатых реакторах можно использовать кислород, растворы пероксидов, а также смеси

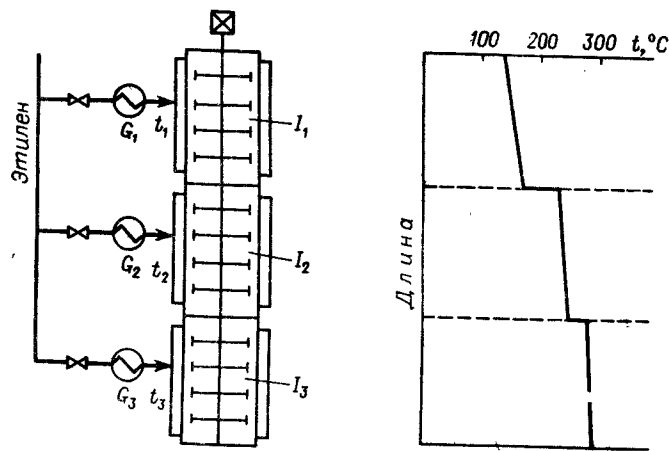


Рис. 2.14. Трехзонный автоклавный реактор:

	1-я зона	2-я зона	3-я зона
Подача этилена, т/ч	$G_1 = 18$	$G_2 = 8$	$G_3 = 4$
Выход полиэтилена, т/ч	2,1	2	1,1
Температура, °С	$t_1 = 165$	$t_2 = 235$	$t_3 = 280$
Инициатор	I_1 — трет-бутил-пернеодеканоат	I_2 — трет-бутил-пербензоат	I_3 — ди-трет-бутилпероксид
Подача инициатора, кг/ч	10	1,4	0,5

кислород — пероксиды, тогда как полимеризация в автоклавах проводится только под влиянием пероксидных инициаторов. Невозможность применения кислорода для инициирования полимеризации в автоклавных реакторах объясняется трудностями регулирования температуры в реакторе из-за запаздывания при дозировании кислорода.

6. Пуск автоклавного реактора затруднен и требует подачи избыточного количества инициатора для предотвращения падения температуры при пуске.

Указанные особенности оказывают влияние на структуру и свойства полиэтилена, которые в зависимости от типа реактора несколько различаются. Полиэтилен, полученный в трубчатом реакторе, имеет большую разветвленность и меньшую полидисперсность, чем полученный в автоклавном реакторе. Этот полиэтилен более пригоден для производства пленок, тогда как полиэтилен, полученный в автоклавном реакторе, находит широкое применение в производстве покрытий. Подробно зависимость структуры и свойств полиэтилена от параметров полимеризации рассмотрена в гл. 7.

Направление интенсификации процесса полимеризации этилена. Основным условием при создании высокоэкономичных производств ПЭВД является повышение конверсии этилена. Это позволяет снизить энергозатраты на компримирование этилена.

Рассмотрим некоторые технические решения, направленные на существенное повышение конверсии, опубликованные в патентной литературе в последние годы.

Способ получения полиэтилена в трубчатом реакторе с внутренней тонкостенной трубой (рис. 2.15) (пат. 157859 Англия). Внутри трубы высокого давления 2 коаксиально вставлена тонкостенная труба 1, так что полимеризация проводится в кольцевом зазоре. Труба 1 рассчитана только на небольшой перепад давления и имеет поэтому сравнительно малую толщину стенки, обеспечивающую хороший теплоотвод. Этилен разогревается во внутренней полости трубы 1 до температуры начала реакции, смешивается с частью холодного этилена и вводится в кольцевую реакционную зону 2, куда подается инициатор. Разогрев этилена осуществляется за счет теплоты реакции и это позволяет существенно повысить конверсию. По расчетам авторов, для приведенных в патенте условий (подача этилена 20 т/ч, длина реактора 564 м, давление реакции 245 МПа) конверсия увеличивается с 21,5 до 28,6%.

Процесс получения полиэтилена с конверсией не менее 28% в трубчатом реакторе (пат. 4135044 США). Трубчатый реактор имеет 3–4 реакционные зоны, причем за каждой зоной реакции следует зона охлаждения. Диаметр труб реактора переменный — увеличивается от 31,2 до 50 мм, при этом каждая зона реакции имеет меньший диаметр, чем следующая за ней зона охлаждения.

Повышение конверсии в однозонном трубчатом реакторе от 14 до 19%, а в двухзонном от 20 до 26,5% достигается за счет повышения эффективности использования объема реактора (а. с. 929650 СССР). В соответствии с предложенным авторами способом полимеризации, иницируемый кислородом, в одно- или двухзонный реактор подается дополнительно пероксид водорода в точки по длине реактора, расположенные на расстоянии, эквивалентном времени пребывания реакционной

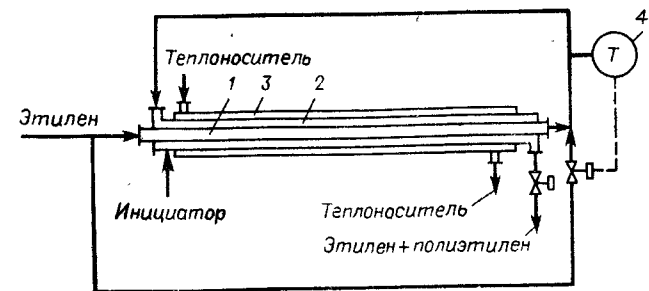


Рис. 2.15. Схема трубчатого реактора с внутренней тонкостенной трубой: 1 — внутренняя труба; 2 — труба высокого давления; 3 — рубашка для циркуляции теплоносителя; 4 — регулятор температуры

смеси 5—10 с (начиная от точки достижения максимальной температуры). Подача пероксида водорода позволяет в этих точках реактора создавать заданную концентрацию кислорода, образующегося при разложении пероксида водорода до его смешения с реакционным потоком.

В а. с. 889667 СССР описан способ повышения конверсии в двухзонном трубчатом реакторе при использовании инициатора кислорода. Инициатор — кислород в виде 4—30%-го раствора в инертном газе вводится непосредственно в реактор, в несколько точек по длине, в которых температура после достижения максимального значения снизилась не менее чем на 10 °С. Непосредственная подача кислорода в реактор позволяет увеличить быстродействие управления его температурным режимом и достичь конверсии 27—32%.

2.2.4. Разделение полиэтилена и непрореагировавшего этилена

Неполная конверсия этилена в реакторе обуславливает необходимость отделения полимера и возвращения непрореагировавшего этилена в цикл. Разделение осуществляется, как правило, в две ступени: в отделителе промежуточного давления, где отделяется основная масса этилена, и в отделителе низкого давления.

Поступающая в отделитель промежуточного давления реакционная смесь при давлении 25—30 МПа* и температуре 250 °С расслаивается на две фазы — жидкую, состоящую из расплавленного полиэтилена и растворенного в нем этилена (до 20% от количества полиэтилена), и газовую — этилен, содержащий незначительное количество низкомолекулярного полиэтилена.

Отделитель представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат. Ввод смеси осуществляется через верхнюю крышку или днище аппарата (в зависимости от конструкции отделителя) по касательной к оси аппарата для облегчения отделения расплавленного полиэтилена от этилена. Отделитель снабжен термомпарами для замера температуры по высоте, манометрами, предохранительным устройством от превышения давления, уровнем. Жидкая фаза (расплав полиэтилена), уровень которой поддерживается постоянным, непрерывно выводится через регулирующий клапан из нижней части отделителя в отделитель низкого давления. Отделившийся этилен выводится из верхней части отделителя в систему очистки возвратного газа промежуточного давления.

Объем отделителя рассчитывается, исходя из мощности установки, таким образом, чтобы обеспечить максимальное отделение этилена от полиэтилена. Это требует достаточно длительного времени пребывания

* Давление в отделителе определяется перепадом давления в системе возвратного газа и давлением на всасывание компрессора реакционного давления.

в аппарате, поскольку из-за высокой вязкости массы этилен (выделяющийся в виде пузырьков из расплавленного полиэтилена) медленно всплывает, образуя пенный слой над слоем расплава. В газовой фазе имеются капли расплава, которые оседают вниз.

Существенное значение имеет поддержание в отделителе оптимального уровня полиэтилена: повышение уровня может привести к уносу полиэтилена в систему очистки возвратного газа и забивке ее полимером, снижение уровня — к прорыву этилена в отделитель низкого давления и росту давления в последнем.

Расплавленный полиэтилен, содержащий остаточный этилен, поступает в отделитель низкого давления, где происходит дальнейшая дегазация при давлении 0,05—0,5 МПа и температуре около 250 °С. Принцип действия отделителя низкого давления такой же, как и отделителя промежуточного давления, но объем значительно больше.

Из нижней части отделителя низкого давления расплавленный полиэтилен (содержащий до 0,2% этилена) поступает в экструдер или экструзионный насос, а выделившийся этилен через клапан направляется в систему очистки возвратного газа низкого давления. Уровень в отделителе низкого давления регулируется путем изменения числа оборотов шнека выгрузного экструдера (экструдера первичной грануляции) или изменения производительности экструзионного насоса.

В процессе длительной эксплуатации отделителей промежуточного и низкого давления на стенках в верхней части аппаратов образуется слой полиэтилена, который при длительном пребывании в условиях высокой температуры медленно разлагается, подвергаясь деструкции и сшиванию. Такой полиэтилен, попадая в товарный продукт, загрязняет его. Поэтому отделитель периодически подвергают чистке для удаления этого слоя.

Условия отделения полиэтилена от непрореагировавшего этилена при давлении не выше 30 МПа требуют значительных энергозатрат на повторное компримирование возвратного этилена до давления реакции. Проведенные в последние годы исследования по растворимости полиэтилена в этилене (см. гл. 3) указывают на принципиальную возможность осуществлять эту стадию при более высоком давлении (до 100 МПа), что может значительно сократить энергозатраты и повысить экономичность процесса.

Рассмотрим в качестве примера технологическую схему получения ПЭВД (рис. 2.16), в которой предусматривается четырехстадийное разделение полиэтилена и непрореагировавшего этилена (а. с. 1113384 СССР). Разделение этилена и полимера проводится в отделителях сверхвысокого давления 4, высокого давления 6, среднего давления 8 и экструдере первичной грануляции 10 при технологических параметрах, указанных в табл. 2.1.

Этилен из отделителей через соответствующие системы охлаждения и очистки подается на компримирование. Этилен, выделившийся на

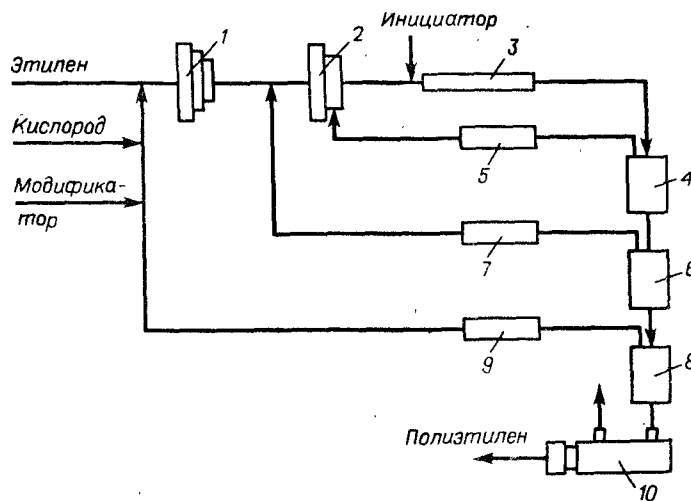


Рис. 2.16. Принципиальная технологическая схема получения ПЭВД с четырехстадийной системой разделения полиэтилена и этилена:

1 – компрессор промежуточного давления; 2 – компрессор реакционного давления; 3 – реактор; 4 – отделитель сверхвысокого давления; 5 – система охлаждения и очистки возвратного газа сверхвысокого давления; 6 – отделитель высокого давления; 7 – система охлаждения и очистки возвратного газа высокого давления; 8 – отделитель среднего давления; 9 – система охлаждения и очистки возвратного газа среднего давления; 10 – экструдер первичной грануляции

Таблица 2.1. Технологические параметры четырехстадийного разделения этилена и полиэтилена

Аппарат	Давление, МПа	Температура, С	Массовая доля этилена в полиэтилене (от количества полимера), %	Массовая доля выделившегося этилена (от общего количества непрореагировавшего этилена), %
Отделитель сверхвысокого давления	80–100	280–290	37,4–43	87,7–89,3
Отделитель высокого давления	25–30	220–280	19–22,5	5,2–5,8
Отделитель среднего давления	1,5–2,0	220–280	2,3–2,85	4,7–5,6
Экструдер				
I ступень отделения	0,1–0,5	210–270	0,15–0,40	0,6–0,7
II ступень отделения	9,3–13,3	210–270	0,005–0,058	0,04–0,09

I ступени отделения в экструдере первичной грануляции, направляется на установку газоразделения, а выделившийся на II ступени – на факел.

Такая многостадийная система обеспечивает снижение расхода электроэнергии по сравнению с обычной схемой получения ПЭВД с двухстадийным выделением этилена на 50 кВт/ч на 1 т полиэтилена.

2.2.5. Первичная грануляция

На узле первичной грануляции полиэтилен получает товарную форму – переводится в твердый гранулированный продукт.

Из отделителя низкого давления расплавленный полиэтилен поступает в экструдер, расположенный под отделителем. Экструдер оборудован гранулирующим устройством, состоящим из фильеры, через отверстия которой полимер выдавливается в виде тонких жгутов, и примыкающих к фильере вращающихся ножей, которые режут жгуты. Полученные гранулы охлаждаются водой и гидро- или пневмотранспортом направляются на установку конфекционирования.

Обычно используют одно- или двухшнековые экструдеры с отношением длины шнека к диаметру от 10:1 до 25:1.

В некоторых установках ПЭВД для транспортировки расплава из отделителя низкого давления к гранулирующему устройству используют вместо экструдеров шестеренные экструзионные насосы.

Помимо собственно грануляции полиэтилена на узле первичной грануляции можно получать композиции путем введения в расплав различных добавок (антиоксидантов, красителей и т. д.). С этой целью агрегаты первичной грануляции оборудуются устройствами для ввода указанных добавок – насосами (для жидких добавок) и экструдерами (для концентратов твердых или жидких добавок в полиэтилене).

Выше указывалось, что полиэтилен, поступающий в экструдер, содержит до 0,2% этилена. Наличие этилена в гранулированном полиэтилене может приводить к взрывам и загораниям на стадии конфекционирования и дополнительной обработки. Поэтому необходима более полная дегазация полиэтилена. На действующих производствах ПЭВД она осуществляется продувкой сжатым воздухом гранул полиэтилена в бункерах хранения. Это приводит к дополнительным энергозатратам, загрязнению окружающей среды и потере части этилена.

Более эффективна дегазация этилена из расплава полиэтилена. С этой целью экструдеры оборудуются зоной дегазации (вакуум-отсоса) [16].

Возможна дегазация расплава полиэтилена в специальных вакуум-камерах емкостного типа [17], устанавливаемых перед экструдерами. Как показали исследования, для достижения допустимой концентрации этилена в полиэтилене (0,01%) достаточно обработки в течение 5 с при остаточном давлении 0,01 МПа и диаметре струи расплава 0,01 м.

2.2.6. Очистка и охлаждение возвратного этилена

Непрореагировавший (возвратный) этилен, отделенный от полиэтилена в отделителях промежуточного и низкого давления подвергается охлаждению и очистке от содержащегося в нем низкомолекулярного полиэтилена. Полиэтилен содержится в этилене в виде мелких капель, унесенных потоком газа из отделителей, и в растворенном виде.

Растворимость полиэтилена при данной температуре определяется его молекулярной массой: чем ниже молекулярная масса, тем выше растворимость.

Технология очистки основана на охлаждении, при котором снижается растворимость полиэтилена и он выделяется из газа, причем сначала выделяются более высокомолекулярные фракции полиэтилена с более высокой температурой застывания. Температуру снижают ступенчато так, чтобы обеспечить оптимальные условия высаживания и слива низкомолекулярного полиэтилена из системы.

Система очистки и охлаждения возвратного газа промежуточного давления состоит из нескольких последовательно соединенных секций (обычно 3–4), каждая из которых включает холодильник и сепаратор циклонного типа. В качестве охлаждающего агента в первой по ходу газа секции применяется горячая вода, а в последующих – оборотная вода.

По мере охлаждения в холодильнике из газа выделяется полиэтилен, который периодически выгружается из сепаратора. Затем газ направляется в следующую секцию, где процесс повторяется, но уже при более низкой температуре.

Температура газа на выходе из каждой секции составляет: из первой 180 °С, из второй 90 °С, из последней 30–40 °С. Очищенный и охлажденный этилен поступает на всасывание компрессора реакционного давления.

Система охлаждения этилена низкого давления аналогична описанной выше, но с меньшим числом секций. Выделяющийся низкомолекулярный полиэтилен (особенно в последней секции) может налипать на стенки холодильника. При этом увеличивается перепад давления в системе возвратного газа и ухудшается теплопередача, что вызывает повышение температуры возвратного газа. Высокая температура газа, поступающего на компримирование, снижает производительность компрессоров.

Для очистки холодильников применяют различные приемы. Так, делают параллельные секции, которые периодически отключают на пропаривание. Другой способ заключается в периодической смене последовательного подключения секций. Например, последняя по ходу газа секция подключается первой, поступающий в нее горячий газ расплавляет слой полиэтилена, отложившегося на стенках, и выносит его в сепаратор.

Важное значение для стабильной работы установки производства ПЭВД имеет постоянство давления в системах возвратного газа, особенно

возвратного газа промежуточного давления, поскольку оно определяет устойчивость работы компрессоров реакционного давления.

Колебания давления вызываются изменением производительности реактора. Применяется несколько способов регулирования давления в системе возвратного газа. По одному из них при повышении давления снижается число оборотов (а следовательно, и производительность) компрессора промежуточного давления. При снижении давления производительность компрессора увеличивается. Это позволяет поддерживать постоянным давление на всасывании компрессора реакционного давления. Недостатком указанного способа регулирования является изменение концентрации кислорода в реакционной смеси при колебаниях производительности компрессора промежуточного давления, поэтому он применяется при иницировании пероксидами. Другим способом регулирования давления является сброс (при повышении давления) части возвратного газа на всасывание компрессора промежуточного давления.

Низкомолекулярный полиэтилен, выделившийся из возвратного газа в сепараторах в расплавленном виде, периодически выводится в специальные емкости, обогреваемые паром, из которых выливается в специальную тару и направляется на утилизацию.

2.2.7. Дозирование модификаторов

Для регулирования молекулярной массы и структуры полиэтилена в этилен, поступающий на полимеризацию, вводят модификаторы – агенты передачи цепи. Механизм действия модификаторов рассматривается в гл. 4. В качестве модификаторов чаще всего используют пропан, пропилен, изопропиловый спирт, а также другие вещества, имеющие подвижные атомы водорода и высокое значение константы передачи цепи.

Дозирование модификаторов обычно осуществляется (для газообразных веществ) в возвратный газ низкого давления перед сжатием его бустерным компрессором. Устройство дозирования аналогично устройству для дозирования кислорода. Поскольку, в отличие от инициатора кислорода, изменение концентрации модификатора не сказывается в такой степени на скорости реакции и свойствах получаемого полиэтилена, к точности их дозирования не предъявляются такие жесткие требования.

Жидкие модификаторы вводятся в этилен с помощью дозировочных насосов при давлении до 30 МПа.

2.3. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРОИЗВОДСТВ ПЭВД

Производства ПЭВД обладают повышенной степенью опасности, что обусловлено особенностями технологии и аппаратурного оформления процесса. Использование взрыво- и пожароопасного сырья (этилен,

пероксиды), высокого давления и высоких температур требует применения специальных мер защиты с целью обеспечения безопасной эксплуатации установок.

Рассмотрим наиболее значимые и специфичные факторы потенциальной опасности на разных стадиях технологического процесса и технические решения, применяемые в зарубежной и отечественной промышленности для обеспечения безопасности производства ПЭВД.

Компримирование этилена. Наиболее опасным участком производства ПЭВД является узел компримирования, где на оборудование и системы газопроводов одновременно воздействуют высокое давление и вибрационные нагрузки. Вибрация газопроводов и аппаратов вызывается двумя причинами: пульсацией газового потока при использовании поршневых компрессоров, а также собственными механическими колебаниями системы аппаратов и трубопроводов, обусловленными возвратно-поступательным движением больших инерционных масс.

Причинами аварийных ситуаций, которые имели место на компрессорных установках, в большинстве случаев являлись именно вибрационные нагрузки, приводящие к таким явлениям, как усталостное разрушение металла, особенно в местах концентрации напряжений, разуплотнение разъемных соединений и разрушение опорных конструкций аппаратов и трубопроводов [18].

При проектировании газопроводных систем особое внимание уделяется мероприятиям, направленным на уменьшение колебаний давления. Это достигается устранением колебаний путем подбора оптимальных размеров элементов газопроводных систем, установкой буферных емкостей — гасителей пульсации, а также правильным выбором гидродинамических характеристик клапанов компрессора и профиля газовых каналов.

Надежность и безопасность газопроводных систем в значительной мере зависит от правильности расчета и рациональности конструкции трубопроводов: размеров и расположения арматуры, способов крепления и т. д. Учитывая сложность таких расчетов, их проводят по специальным программам с использованием ЭВМ [19].

Одним из важных вопросов обеспечения безопасности является защита компрессоров от перегрузок и поломок, поэтому в производствах ПЭВД помимо обычных блокировок используются специальные системы защиты при механических неисправностях, такие, как система тепловой защиты механизма движения, система контроля положения поршней механизма гидропередачи компрессора и т. д.

Полимеризация и разделение этилена и полиэтилена. Эти узлы, наряду с компрессией, относятся к наиболее потенциально опасным участкам производства ПЭВД. Опасность здесь обусловлена тем, что на основное оборудование (реактор, отделитель промежуточного давления) одновременно воздействуют внутреннее давление и высокая температура. Эти нагрузки усугубляются при работе с пульсацией давления на некоторых

установках для улучшения условий теплопередачи. Другой фактор потенциальной опасности — проведение полимеризации при температурах, близких к области термического разложения этилена. Поэтому отклонения от нормального режима эксплуатации, вызванные технологическими причинами или неисправностями оборудования, могут приводить к локальным перегревам реакционной массы и, как следствие, к спонтанному возрастанию температуры и давления в аппаратах. Установки ПЭВД оборудуются системами аварийной защиты, которые срабатывают при нарушении нормального хода технологического процесса. Причинами срабатывания аварийных защитных программ являются: подъем давления в реакторе выше определенного уровня, превышение температуры выше заданной в любой точке реактора, остановка компрессора реакционного давления, превышение давления или температуры в отделителе промежуточного давления. При возникновении любой причины аварийной ситуации реактор и отделитель отсекаются на входе и на выходе специальными клапанами от остальных частей установки, а реакционная масса из этих аппаратов через аварийные сбрасывающие клапаны выбрасывается в атмосферу, факельную систему или закрытую систему сброса газов. Задачей автоматической системы аварийной защиты является управление отсечными и сбрасывающими клапанами, а также остановка компрессоров и прекращение подачи инициатора. Установки ПЭВД имеют наряду с аварийными программами еще и так называемую дремлющую программу, при действии которой происходит прекращение реакции полимеризации без выброса реакционной массы из реактора через аварийные сбросные клапаны. Следствием этой программы является снижение давления в реакторе до определенного значения, прекращение подачи инициатора, т. е. прекращение процесса полимеризации.

На установках с автоклавными реакторами распространение разложения по всему объему реактора происходит с высокой скоростью. Сбросные аварийные клапаны не успевают срабатывать и поэтому не используются. Вместо них реакторы снабжены разрывными мембранами, через которые выбрасывается реакционная масса.

Одной из наиболее сложных проблем безопасности производств ПЭВД является локализация аварийных сбросов с целью ограничения их опасных последствий. Различают две разновидности аварийных сбросов. В первом случае сбросы осуществляются в отсутствие разложения, при этом газообразные продукты выброса представляют собой этилен с температурой 260—320 °С. Вторая разновидность, наиболее опасная, характеризуется тем, что выбросу предшествует термическое разложение этилена. В зависимости от глубины распада этилена (реакции термического разложения приведены в гл. 4) меняется состав, давление и температура продуктов разложения, которая может достигнуть в предельном случае 1500 °С. Глубина разложения определяется параметрами среды в момент начала разложения, а также конструкцией аппаратов и характеристиками

защитных систем, т. е. их быстродействием и пропускной способностью. В трубчатых реакторах, в отличие от автоклавных, разложения, как правило, развиваются на ограниченном участке и не охватывают всего объема реактора.

Локализация аварийных сбросов осуществляется отводом их в факельную систему, в атмосферу или в закрытую систему сбросов. Первые два способа обладают определенными недостатками. Создание факельных систем, представляющих сложные инженерные сооружения, сопряжено с рядом трудностей, обусловленных недостаточной теоретической и экспериментальной разработкой, отсутствием надежных методов расчета процессов и определения размеров ряда основных элементов факельной системы [20]. Для установок ПЭВД положение усугубляется тем, что при аварийных сбросах в факельную систему наряду с газами выносятся полимер, который оседает в сепараторах и трубопроводах, вызывая необходимость их периодической чистки, что является весьма трудоемкой и небезопасной операцией.

При отводе выбросов в атмосферу происходит загрязнение ее продуктами сброса, а кроме того имеется опасность вторичного взрыва в атмосфере. Опыт эксплуатации отечественных и зарубежных установок ПЭВД показывает, что в случаях, когда не принимаются специальные защитные меры, около 20% разложений в реакторах сопровождается вторичными взрывами в атмосфере, могущими вызывать различные разрушения.

Специальные меры, направленные на уменьшение возможности вторичных взрывов в атмосфере, предусматривают снижение температуры сбрасываемых взрывоопасных газов и разбавление их инертной средой, а также создание оптимального гидродинамического режима сброса. Снижение температуры достигается впрыском воды в выхлопные трубы в момент аварийного сброса. Преимуществом использования воды является высокая теплота испарения, инертность по отношению к продуктам сброса и большой удельный объем водяного пара. Оптимальный гидродинамический режим должен обеспечивать безопасную высоту эвакуации сбросов, определяемую из условий расположения в прилегающей зоне других источников выбросов и источников открытого огня.

Более совершенным методом локализации аварийных сбросов является их отвод в закрытую систему сбросов (ЗСС). Эта система служит для безопасного сбора и промежуточного накопления сбросных газов с последующей утилизацией этилена и, только в редких аварийных случаях, сжигания в факельной системе. В ЗСС направляются газы при аварийных сбросах, происходящих без разложения, а также сбросы газов при остановке производства.

Первичная грануляция и конфекционирование. Потенциальную опасность представляет наличие в расплавленном полиэтилене, поступающем

на грануляцию и последующую обработку, остаточного этилена, концентрация которого может достигать 0,2%, а также полиэтиленовой пыли. Взрывоопасная полиэтиленовая пыль образуется в результате истирания гранул в системе пневмотранспорта и оседает на стенках и в застойных зонах аппаратов и трубопроводов.

Источниками воспламенения могут служить искрения механического происхождения и электростатические заряды, обусловленные электрофизическими свойствами полиэтилена.

Для удаления остаточного этилена, который выделяется из гранул полиэтилена, практикуется продувка аппаратов установки конфекционирования (смесителей, анализных, товарных бункеров) воздухом, однако это требует создания специальных весьма громоздких вентиляционных систем. Кроме того, при больших объемах смесителей и бункеров обеспечение равномерной продувки полиэтилена во всем объеме аппарата представляет определенные трудности.

Для уменьшения содержания остаточного этилена в грануляте экструдеры первичной грануляции иногда оснащают специальными устройствами для вакуумирования расплава. Описан способ отгонки остаточного этилена с водяным паром, подаваемым в цилиндр экструдера [16].

Что касается пылеобразования, то предохранительные меры ограничиваются в основном защитой от статического электричества путем заземления аппаратов и трубопроводов и в некоторых случаях увлажнением транспортирующего воздуха.

Глава 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ

В настоящей главе приведены основные физико-химические свойства веществ, используемых при синтезе ПЭВД, а также сведения о фазовых равновесиях и сжимаемости системы этилен — полиэтилен.

3.1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИСХОДНЫХ ПРОДУКТАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ СИНТЕЗЕ ПЭВД

3.1.1. Этилен

Основным промышленным методом получения этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ в настоящее время является пиролиз нефтяных углеводородов [21, с. 9]. Пиролиз сырья проводят в печах высокой теплонапряженности при температуре 830–950 °С и продолжительности пребывания сырья в печи от 0,5 до 0,01 с в зависимости от конструкции печи и свойств сырья. Единичная

мощность большинства действующих установок по производству этилена составляет 300–450 тыс. т/год.

В СССР этилен выпускается по ГОСТ 25070–81. Этилен высшего сорта, используемый в производстве полиэтилена, имеет следующий объемный состав, %

Этилен, не менее	99,9
Пропилен, не более	0,005
Метан и этан, не более	0,10
Ацетилен, не более	0,001
Водород, не более	0,001
Диоксид углерода, не более	0,0005
Оксид углерода, не более	0,0005
Серусодержащие соединения (в пересчете на серу), мг/м ³ , не более	2,0
Вода (массовая доля), не более	0,001
Диеновые углеводороды (пропадиен и бутадиев), не более	0,0005
Кислород, не более	0,0002
Аммиак, не более	0,0001
Метанол, не более	0,001

Чистый этилен имеет следующие свойства:

Молекулярная масса	28,06
Физическое состояние	Газ
Температура кипения, °С	–103,71
Критическая температура, °С	9,50
Критическое давление, МПа	5,064
Критическая плотность, кг/м ³	223
Область воспламенения в воздухе, % (об.)	3,11–32
Температура самовоспламенения, °С	540

p – *V* – *T*-свойства этилена. Изучению *p* – *V* – *T*-свойств этилена посвящено значительное число работ, которые систематизированы в монографии [22, с. 127]. Наиболее точные экспериментальные *p* – *V* – *T*-данные получены Мичелзом и Гельдерманом [23]. Обработка экспериментальных данных, выполненная различными исследователями, позволила табулировать экспериментальные данные на целочисленные значения температур и давлений. В Приложениях I и II приведены *p* – *V* – *T*-данные для этилена, систематизированные для условий синтеза ПЭВД.

Вязкость этилена. В настоящее время в литературе имеется ограниченное число работ, посвященных изучению вязкости этилена [21, с. 37]. Исследование вязкости этилена проводилось в основном при атмосферном давлении и температуре до 250 °С. Для определения вязкости при более высоком давлении можно использовать универсальную диаграмму, на которой отношение η/η_1 (где η_1 – вязкость при данной температуре и давлении 0,098 МПа, η – вязкость при более высоком давлении) представлено как функция приведенного давления и приведенной температуры.

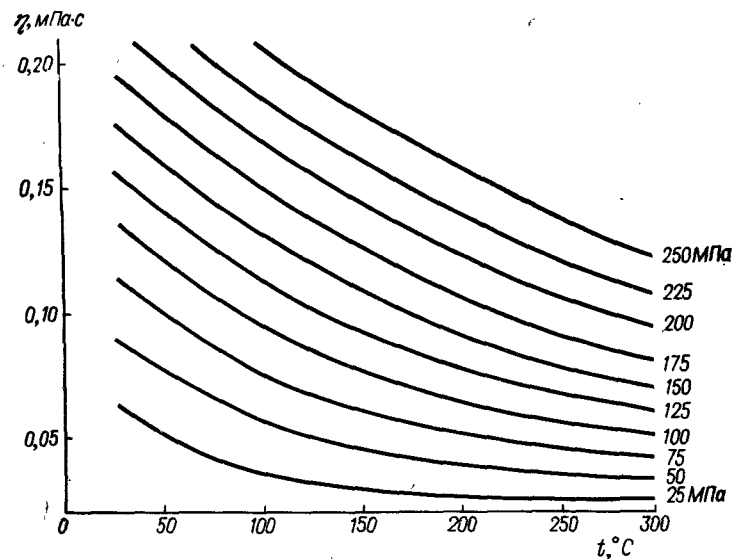


Рис. 3.1. Зависимость вязкости этилена от температуры и давления

По мере роста давления точность определения вязкости по диаграмме снижается. Так, диаграмма позволяет определить вязкость этилена при давлении 14 МПа с точностью до 0,006 мПа·с, а при давлении 34 МПа с точностью до 0,0125 мПа·с. На рис. 3.1 представлены значения вязкости газообразного этилена в широком интервале давлений и температур, соответствующих условиям синтеза ПЭВД.

3.1.2. Модификаторы – агенты передачи цепи

Пропилен. Пропилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ используется для модификации свойств полиэтилена.

В промышленности пропилен получают путем выделения его из газообразных продуктов каталитического или термического крекинга нефти, а также вместе с этиленом при пиролизе керосина, низкооктановых фракций бензина или природного газа. Ниже приведены свойства пропилена:

Молекулярная масса	42
Физическое состояние	Газ
Температура кипения, °С	–47,7
Критическая температура, °С	92
Критическое давление, МПа	4,54
Критическая плотность, кг/м ³	233

Область воспламенения в воздухе, % (об.)	2,3–11,1
Температура самовоспламенения, °С	458
Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	300

Пропилен выпускается по ГОСТ 25043–81. Пропилен, используемый для модификации полиэтилена, имеет следующий объемный состав, %

Пропилен, не менее	97
Этилен, не более	0,005
Ацетилен и метилацетилен	0,001
Углеводороды C ₄	0,002
Диеновые углеводороды	0,001
Кислород	0,001
Водород	0,001
Диоксид углерода	0,001
Оксид углерода	0,0005
Серусодержащие соединения (в пересчете на серу), мг/м ³	5
Вода (массовая доля)	0,0015
Этан, пропан, азот	0,2

Пропан. Пропан CH₃–CH₂–CH₃ используется в качестве регулятора молекулярной массы полиэтилена. Ниже приведены свойства пропана:

Молекулярная масса	44,09
Физическое состояние	Газ
Температура кипения, °С	–42,07
Температура плавления, °С	187,65
Критическая температура, °С	96,84
Критическое давление, МПа	4,13
Критическая плотность, кг/м ³	225
Область воспламенения с воздухом, % (об.)	2,1–9,5
Температура самовоспламенения, °С	466

Пропан выпускается в промышленности по ТУ 38-101490–74 (марка А). Для использования при производстве ПЭВД применяется пропан с содержанием основного вещества не менее 95 % (об.).

3.1.3. Инициаторы

В качестве инициаторов полимеризации этилена используются молекулярный кислород и различные вещества, легко подвергающиеся гомолитическому распаду с образованием свободных радикалов. К ним относятся соединения, содержащие лабильные связи O–O, N–N, C–N и другие, из которых наибольшее распространение получили пероксиды. В табл. 3.1 указаны применяемые в производстве ПЭВД пероксиды, их свойства приведены в табл. 3.2.

Растворители инициаторов. В качестве растворителей инициаторов используют импортные минеральные масла Ризелла-15 и Ризелла-17

Таблица 3.1. Пероксиды, применяемые в производстве ПЭВД

Название	Химическая формула	ТУ
Дилауроилпероксид	$C_{11}H_{23}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-C_{11}H_{23}$	6-01-464–80
трет-Бутилпербензоат	$C_6H_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-O-C(CH_3)_3$	6-01-461–79
Ди-трет-бутилпероксид	$(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3$	6-01-462–75
Пероксид фракций жирных кислот	$(C_nH_{2n+1}\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-)_2$, где $n = 6 \div 8$ $n = 6 \div 8$	6-05-05-222–84

Таблица 3.2. Свойства пероксидов, применяемых в производстве ПЭВД

Показатель	Дилауроилпероксид	трет-Бутилпербензоат	Ди-трет-бутилпероксид	Пероксид фракций жирных кислот
Температура применения, °С	140–180	180–240	240–280	130–170
Молекулярная масса	398	194	146,2	287,8**
Содержание основного вещества, %, не менее	98	98	95	–
Физическое состояние	Твердое вещество	Жидкость	Жидкость	Жидкость
Плотность при 20 °С, кг/м ³	400*	1042 ± 5	793	930–948
Показатель преломления n_D^{20}	–	1,4920–1,5020	1,337	–
Температура плавления, °С	53	–	–	–
Температура кипения при 0,1 МПа, °С	–	124 (с разложением)	190	–
Температура экзотермического разложения, °С	54	113–116	–	–
Температура вспышки, °С				
в открытом тигле	144	–	–	75 ³ *
в закрытом тигле	–	82	12	–
Температура самовоспламенения, °С	–	–	–	229 ³ *
Массовая доля активного кислорода, %, не менее	3,94	8,08	10,8	5,0
Период полураспада, ч				
при 50 °С	50	–	–	–
при 70 °С	3,9	–	–	–
при 90 °С	0,3 с	–	–	–
при 110 °С	–	6	–	–
при 130 °С	–	0,7	6,4	–
при 150 °С	–	–	0,8	–

Продолжение

Показатель	Ди-лауроил-пероксид	трет-Бутил-пербензоат	Ди-трет-Бутил-пероксид	Пероксид фракций жирных кислот
Критическая температура самоускоряющегося разложения, °С	80	132	—	101 ^{3*}
Энергия диссоциации, кДж/моль	125	143	159	—
Температура хранения, °С, не более	25	20	25	10
Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	100	1	100	100

* Насыпная плотность. ** Средняя молекулярная масса. ^{3*} Для 50%-го раствора в масле Ризелла-17.

фирмы „Шелл” (США). Свойства масел приведены в таблице 3.3. В табл. 3.3 представлены также свойства отечественных масел: депарафинизированной фракции (300–400 °С) масла гидрокрекинга (масло Г-24) и специального масла для процессов полимеризации НМР-12 (ТУ 38-101737–78).

Производство масла Г-24 освоено в нашей стране в промышленном масштабе. Масло Г-24 было испытано в синтезе полиэтилена с положительными результатами и рекомендовано к использованию в качестве растворителя инициаторов. Масло НМР-12 находится в стадии опытно-промышленных испытаний.

Таблица 3.3. Свойства масел, применяемых в качестве растворителей инициаторов

Показатель	Ризелла-15	НМР-12	Г-24
Вязкость при 50 °С, мм ² /с	9,89	10–13,5	7,8
Температура застывания, °С	–51	–40	–50
Температура вспышки, °С	183	155	133
Содержание непредельных углеводородов, % в том числе ароматических	94,97	Не более 2	93,2
Плотность при 20 °С, кг/м ³	870,8	865,0	864,4
Показатель преломления n_D^{20}	1,4758	1,4730	1,4708
Кислотное число, мг КОН/г	0	Не более 0,01	0

3.2. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ – ПАР В СИСТЕМЕ ЭТИЛЕН – ПОЛИЭТИЛЕН

Фазовое состояние системы этилен – полиэтилен, физико-химические свойства равновесных фаз оказывают решающее влияние на кинетику полимеризации этилена и качество полиэтилена. Эти сведения необходимы

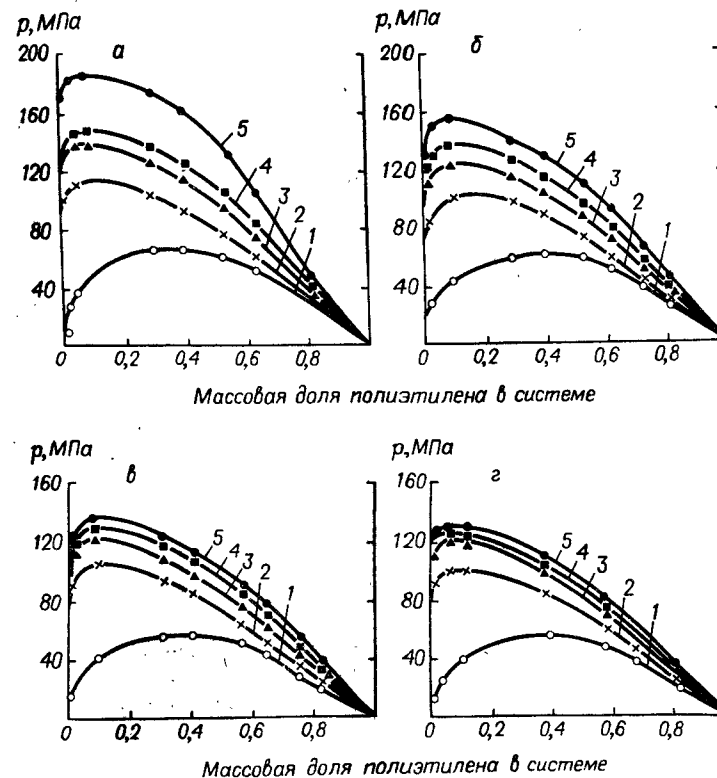


Рис. 3.2. Диаграмма давление – состав для системы этилен – полиэтилен при 120 °С (а), 160 °С (б), 200 °С (в) и 240 °С (г). Молекулярная масса полиэтилена \bar{M}_n : 1 – 740; 2 – 1570; 3 – 3610; 4 – 4940; 5 – 20 000

также для расчета технологических параметров процесса и разработки аппаратов узлов полимеризации и отделения полиэтилена от непрореагировавшего этилена. Исследованию этих вопросов посвящены многие работы [24–29], позволившие выявить топологию фазового равновесия типа жидкость – пар системы этилен – полиэтилен и предложить ряд количественных зависимостей физико-химических свойств системы от параметров состояния.

На рис. 3.2 приведены пограничные кривые фазового равновесия для систем этилен – полиэтилен с различными молекулярными массами, построенные по данным работы [27–29]. В качестве объекта исследования использовались образцы полиэтилена с характеристиками, приведенными ниже:

Молекулярная масса					
среднечисленная M_n	740	1570	3610	4940	20000*
среднемассовая M_w	1600	3200	7600	10000	210000
Число метильных групп на 1000 С	32	28	26	25	25
Число ненасыщенных групп на 1000 С	15	7	3	2	1

* Данные о фазовом равновесии системы этилен – полиэтилен с $M_n = 20000$ получены авторами на установке с визуальным наблюдением, описанной в [30] и публикуются впервые.

Как следует из приведенных диаграмм, растворимость этилена в полиэтилене падает с увеличением молекулярной массы полиэтилена и уменьшением температуры. Максимальное давление расслоения системы этилен – полиэтилен растет с увеличением молекулярной массы полиэтилена и сдвигается в область высоких концентраций этилена. Растворимость же полиэтилена в этилене уменьшается с ростом молекулярной массы полиэтилена и температуры.

Анализ диаграмм, приведенных на рис. 3.2, позволяет также сделать вывод, что в системах этилен – полиэтилен с молекулярной массой более 2000 газовая фаза практически полностью состоит из этилена вплоть до давлений 100 МПа. Из этого следует, что этилен, отходящий из отделителей промежуточного и низкого давления, содержит в растворенном виде полиэтилен с молекулярной массой менее 1000, а полиэтилен с более высокой молекулярной массой попадает в возвратный газ за счет капельного уноса из отделителей.

Достоверность полученных результатов подтверждена проведенным авторами анализом корректности экспериментальных данных о фазовом равновесии систем этилен – полиэтилен в соответствии с разработанными ими методами [27–29] по уравнениям:

$$\frac{RT}{M_2} \int_{c_2'}^{c_2''} \frac{c_2''}{c_2'} dc_2' + \int_{p^*}^p \bar{V}_2^* dp - RT \left(\frac{1}{M_2} - \frac{1}{M_1} \right) c_2' - \int_{p^*}^p V'' dp = -2A_c \int_{c_2'}^{c_2''} (c_2' - c_2'') dc_2' + \text{const} \quad (3.1)$$

$$RT \int_{c_2'}^{c_2''} \frac{c_2''}{c_2'} dc_2' + \int_{p^*}^p \bar{V}_2^* dp - RT \left(\frac{1}{M_2} - \frac{1}{M_1} \right) c_2' - \int_{p^*}^p V'' dp = -\frac{2RT}{M_2} \kappa \int_{c_2'}^{c_2''} (c_2' - c_2'') dc_2' + \text{const}, \quad (3.2)$$

где индексы (') и (") относятся к жидкой и газовой фазе соответственно; R – газовая постоянная; T – температура; C_1 и C_2 – массовые доли полиэтилена и этилена; M_1 и M_2 – молекулярные массы полиэтилена и этилена; p^* – давление, принятое за начало отсчета; C_2^{*r} – массовая доля этилена в жидкой фазе при давлении p^* ; \bar{V}_2^* – парциальный удельный объем этилена в жидкой фазе при давлении p^* ; V'' – удельный объем газовой фазы; A_c – константа уравнения Кричевского – Ильинской; κ – константа уравнения Флори – Хаггинса.

3.3. РАСТВОРИМОСТЬ ЭТИЛЕНА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

В работах [29, 31] показано, что растворимость этилена в полиэтилене с молекулярной массой 740–20000 в интервале температур 120–240 °С и давлении до 20 МПа удовлетворительно описывается модифицированным уравнением Кричевского – Ильинской:

$$\lg \frac{f_2}{c_2'} - \frac{M_2}{2,3RT} \int_{p^*}^p \bar{V}_2^* dp = \lg H^* + \frac{A_c M_2}{2,3RT} [1 - (c_1')^2], \quad (3.3)$$

где f_2 – летучесть этилена при температуре T ; H^* – константа Генри при давлении p^* , условно принятом за начало отсчета.

Для выполнения практических расчетов по уравнению (3.3) необходимо располагать сведениями о летучести этилена, парциальных молярных объемах его при давлении p^* , значениях констант Генри и Кричевского – Ильинской A_c . Летучесть этилена может быть определена по p – V – T -данным, приведенным в приложениях I и II.

Значения парциальных молярных объемов этилена и констант Генри приведены в табл. 3.4. Зависимость константы A_c от молекулярной мас-

Таблица 3.4. Значения парциальных удельных объемов этилена в растворах полиэтиленов и логарифмов констант Генри при давлении $p^* = 0,49$ МПа и различных температурах

M_n полиэтилена в системе этилен – полиэтилен	$\bar{V}_2^* \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$				$\lg H^*$			
	120 °С	160 °С	200 °С	240 °С	120 °С	160 °С	200 °С	240 °С
740	2,245	2,760	3,040	3,330	2,05	2,075	2,095	2,11
1540	2,260	2,500	2,730	2,975	2,02	2,045	2,07	2,09
3610	2,200	2,388	2,565	2,755	2,02	2,045	2,07	2,09
4940	2,145	2,315	2,485	2,655	2,02	2,045	2,07	2,09
20000	2,000	2,150	2,290	2,450	2,02	2,045	2,07	2,09

Таблица 3.5. Растворимость этилена в расплаве полиэтилена с $M_n = 20000$

Давление, МПа	Массовая доля этилена в полиэтилене, %			
	120 °С	160 °С	200 °С	240 °С
0,49	0,462	0,437	0,413	0,360
0,98	0,915	0,866	0,820	0,775
4,90	4,200	4,00	3,810	3,620
9,81	7,400	7,150	6,930	6,650
14,71	9,670	9,510	9,320	9,120
19,62	11,700	11,550	11,40	11,250

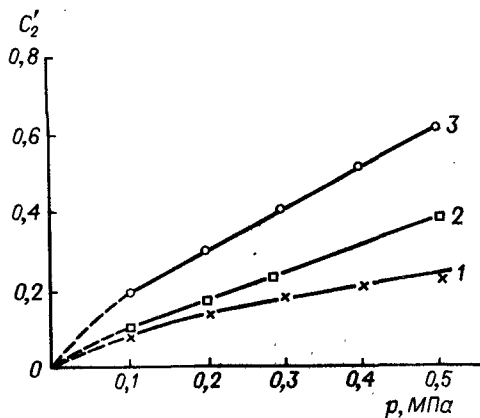


Рис. 3.3. Зависимость содержания этилена в расплаве полиэтилена от давления при температуре расплава 220 °С:

1 — содержание этилена в полиэтилене в растворенном виде; 2 — содержание этилена в полиэтилене в виде пузырьков; 3 — суммарное содержание этилена в полиэтилене

сы полиэтилена может быть выражена уравнением:

$$A_C = 0,2485 - b(\lg M_n - 2,6), \quad (3.4)$$

где b — константа, зависящая от температуры.

Зависимость константы b от температуры имеет вид:

$$b = 0,0665 + 0,2982(\lg T - 2,5946). \quad (3.5)$$

В табл. 3.5 представлены данные по растворимости этилена в расплаве полиэтилена, полученные с помощью уравнений (3.3)–(3.5).

Поскольку вязкость расплава полиэтилена при снижении давления в отделителе промежуточного давления до 20–25 МПа велика, в расплаве полиэтилена этилен находится не только в растворенном виде, но и в виде пузырьков. Содержание этилена в расплаве полиэтилена в виде пузырьков может быть равно его содержанию в растворенном виде, что экспериментально подтверждено для условий отделителя низкого давления [32] (рис. 3.3).

Таким образом, при расчетах аппаратов систем возвратного газа промежуточного и низкого давления, а также материального баланса установок синтеза ПЭВД необходимо учитывать, что при рабочих параметрах в отделителе промежуточного давления массовая доля этилена в расплаве полиэтилена до 22%, а в отделителе низкого давления — до 0,4%.

3.4. СЖИМАЕМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭТИЛЕНА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ В ГОМОГЕННОЙ ОБЛАСТИ

В работах [29, 33] выполнены измерения сжимаемости растворов этилена в низкомолекулярных полиэтиленах со среднечисленными молекулярными массами 740, 1520, 3610 и 4910. Авторы установили, что в пределах погрешностей измерений удельные объемы растворов этилена в полиэтиленах различной молекулярной массы имеют одинаковые значения. Результаты измерений приведены в табл. 3.6.

Объемное поведение смесей описано уравнением состояния Тейта:

$$V = V_0 \{ 1 - C \ln [1 + (p - p_0) / B] \}, \quad (3.6)$$

где V_0 — удельный объем при давлении $p_0 = 68,64$ МПа; V — удельный объем при давлении p ; C, B — эмпирические константы.

Уравнение (3.6) с константами $B = 48$ и $C = 0,1013 - 0,01103C_1 - 0,04128C_1^2 + t$ (где t — температура, °С) описывает экспериментальные данные с погрешностью менее 1%.

Таблица 3.6. Удельные объемы этилена в низкомолекулярном полиэтилене

p, МПа	V · 10 ³ , м ³ /кг, при массовой доле полиэтилена в растворе					
	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Температура 120 °С						
68,64	2,39	2,13	1,87	1,62	1,37	1,19
78,45	2,30	2,07	1,82	1,58	1,34	1,18
98,06	2,18	1,96	1,74	1,52	1,30	1,16
117,67	2,09	1,88	1,67	1,46	1,27	1,14
137,28	2,01	1,82	1,62	1,43	1,25	1,13
156,90	1,96	1,77	1,58	1,40	1,23	1,12
176,51	1,90	1,73	1,55	1,38	1,21	1,11
196,12	1,86	1,69	1,52	1,36	1,19	1,10
Температура 140 °С						
68,64	2,48	2,21	1,94	1,67	1,40	1,20
78,45	2,38	2,13	1,88	1,63	1,37	1,19
98,06	2,24	2,01	1,78	1,56	1,33	1,17
117,67	2,14	1,92	1,71	1,50	1,30	1,16
137,28	2,06	1,86	1,66	1,47	1,27	1,14
156,90	2,00	1,81	1,62	1,43	1,24	1,13
176,51	1,94	1,78	1,59	1,41	1,22	1,12
196,12	1,90	1,72	1,55	1,38	1,20	1,11
Температура 160 °С						
68,64	2,58	2,29	2,00	1,72	1,43	1,22
78,45	2,46	2,20	1,93	1,67	1,40	1,21
98,06	2,31	2,07	1,83	1,60	1,36	1,19
117,67	2,19	1,97	1,75	1,54	1,32	1,17
137,28	2,11	1,90	1,70	1,50	1,29	1,16
156,90	2,04	1,85	1,66	1,47	1,27	1,14
176,51	1,98	1,80	1,62	1,43	1,24	1,13
196,12	1,94	1,76	1,58	1,40	1,22	1,12
Температура 180 °С						
68,64	2,67	2,37	2,06	1,77	1,46	1,24
78,45	2,55	2,26	1,98	1,72	1,43	1,22
98,06	2,37	2,12	1,87	1,63	1,38	1,20
117,67	2,25	2,02	1,79	1,56	1,34	1,19
137,28	2,16	1,95	1,73	1,52	1,31	1,17
156,90	2,08	1,89	1,68	1,48	1,29	1,16
176,51	2,02	1,84	1,64	1,45	1,26	1,14
196,12	1,97	1,79	1,60	1,42	1,24	1,13
Температура 200 °С						
68,64	2,77	2,45	2,13	1,82	1,49	1,25
78,45	2,63	2,33	2,04	1,76	1,46	1,24
98,06	2,44	2,18	1,92	1,67	1,41	1,22
117,67	2,30	2,07	1,83	1,60	1,37	1,20
137,28	2,21	1,99	1,77	1,55	1,34	1,18
156,90	2,13	1,93	1,72	1,51	1,31	1,17
176,51	2,06	1,87	1,67	1,48	1,28	1,15
196,12	2,00	1,82	1,63	1,45	1,26	1,14

Представленные в табл. 3.6 данные могут быть использованы при расчете реакторов синтеза ПЭВД, а уравнение (3.6) – для экстраполяции данных в область более высоких значений температур и давлений.

3.5. ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРА ЭТИЛЕНА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

В настоящее время в литературе практически отсутствуют данные по вязкости растворов этилена в полиэтилене. В работе [34] приводятся расчетные данные о вязкости растворов этилена в полиэтилене при параметрах, соответствующих условиям полимеризации этилена под высоким давлением (105–210 МПа, 200–250 °С). Расчеты выполнены для различных образцов полиэтилена. Полученные значения вязкостей смесей приведены в табл. 3.7. По данным авторов работы [34], в интервале давлений от 105 до 210 МПа, вязкость смесей этилена с полиэтиленом практически не изменяется, а зависит только от температуры.

Таблица 3.7. Вязкость растворов этилена в полиэтилене

Образец*	Содержание полиэтилена, г/л	Вязкость смеси, МПа·с		Образец*	Содержание полиэтилена, г/л	Вязкость смеси, МПа·с	
		200 °С	250 °С			200 °С	250 °С
А	50	2,1	1,5	А	125	13	8,4
В	50	3,1	2,3	В	125	35	22
С	50	4,6	3,3	С	125	98	62
А	75	3,9	2,7	А	150	25	15
В	75	6,9	4,85	В	150	79	48
С	75	13	8,9	С	150	270	160
А	100	7,15	4,8	А	200	85	46
В	100	16	10,4	В	200	400	220
С	100	35	23,5	С	200	2100	1100

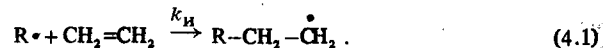
* Образец А ПТР=25 г/10 мин; образец В ПТР=3 г/10 мин, образец С ПТР=0,3 г/10 мин.

Глава 4

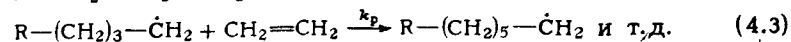
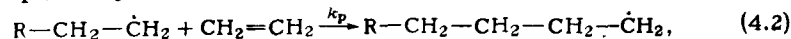
МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Радикальная полимеризация виниловых мономеров достаточно хорошо изучена [9, 35, 36]. Полимеризация этилена под высоким давлением, которая интенсивно изучалась в последние два десятилетия [13; 37, с. 241; 38] является типичным радикальным процессом, но имеет ряд особенностей, обусловленных своеобразием природы мономера и условий его полимеризации. Полимеризация этилена, как и других виниловых мономеров, включает три основных стадии.

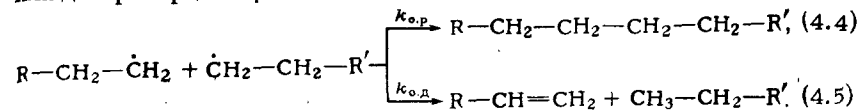
Инициирование – присоединение молекулы этилена к первичному радикалу:



Рост цепи – быстрое последовательное присоединение молекул этилена к радикалу:

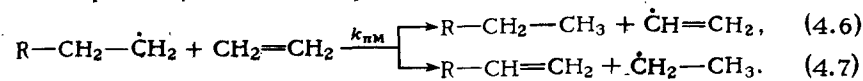


Обрыв цепи – взаимодействие двух растущих радикалов с образованием одной или двух неактивных молекул полиэтилена рекомбинацией или диспропорционированием:

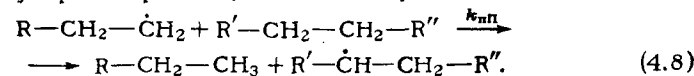


Помимо этих основных стадий, определяющих скорость полимеризации, протекают следующие побочные реакции, не влияющие на скорость процесса, но оказывающие большое влияние на молекулярные и структурные характеристики образующегося полиэтилена.

Передача цепи на мономер:

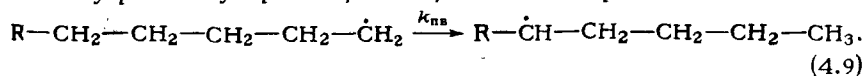


Межмолекулярная передача цепи на полимер:



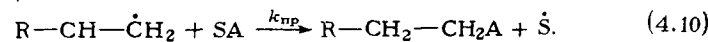
Вторичный радикал способен к дальнейшему росту с образованием длинноцепных ответвлений.

Внутримолекулярная передача цепи на полимер:



При этой реакции образуются короткоцепные ответвления.

Аналогично происходит **передача цепи на другие вещества**, содержащие обычно легко отщепляемые радикалами группы и называемые регуляторами цепи:



Образующиеся в результате реакций передачи цепи вторичные радикалы способны к дальнейшим превращениям, важнейшими из которых являются реакции, приводящие к образованию в полиэтилене различных видов ненасыщенных групп.

Ниже рассматриваются детально механизм и кинетика перечисленных стадий процесса. Основное внимание при этом уделяется вопросам, имеющим важное значение для технологии промышленного производства полиэтилена.

Для удобства дальнейшего изложения кратко напомним основные положения химической кинетики.

1. Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени, равной стехиометрическому коэффициенту каждого компонента. Для реакции



где k — константа скорости; она равна скорости при концентрациях реагентов, равных единице; $[A]$ и $[B]$ — концентрации веществ А и В соответственно.

2. Влияние температуры на скорость реакции выражается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \text{ или } \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_p = -\frac{E}{RT}. \quad (4.12)$$

В этом уравнении k_0 и E — постоянные величины, характерные для данной реакции.

3. Влияние давления выражается уравнением Вант-Гоффа:

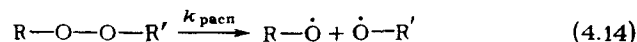
$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}. \quad (4.13)$$

ΔV^\ddagger — объем активации — является также характерной для данной реакции величиной, однако, в отличие от энергии активации E , которая для любых реакций положительна (это указывает на то, что повышение температуры всегда ускоряет реакцию), ΔV^\ddagger может иметь как положительное (в случае замедления реакций с ростом давления), так и отрицательное (в этом случае реакция с повышением давления ускоряется) значение.

4.1. ИНИЦИИРОВАНИЕ

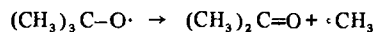
Для технологии производства полиэтилена под высоким давлением практическое значение имеет инициирование органическими пероксидами и кислородом. Первое применяется в основном при проведении полимеризации в автоклавных реакторах, второе — в трубчатых.

Как известно, инициирование пероксидами заключается в образовании первичных радикалов при термической диссоциации связи —O—O—



и взаимодействии этих первичных радикалов с мономером по реакции (4.1)*, причем скорость определяет реакция (4.14) как более медленная.

* Помимо присоединения мономера, некоторые первичные радикалы сразу же после образования могут претерпевать и другие превращения [8; 9, с. 21]. Так, например, *трет*-бутоксирадикал, получающийся при распаде *ди-трет*-бутилпероксида, распадается далее:



и в инициировании участвует метильный радикал. Для условий промышленного процесса эти реакции не имеют существенного значения.

Отсюда:

$$v_{и} = v_{расп} = f k_{расп} [I], \quad (4.15)$$

где f — эффективность инициирования — доля первичных радикалов (от общего их количества), участвующая в инициировании полимеризации.

Вопрос о значениях эффективности инициирования при полимеризации этилена и влиянии на эту величину различных факторов практически не изучен. Эффективность инициирования, вероятно, имеет весьма низкие значения, так как температура процесса на 100 °С и более превышает значения, при которых обычно используются соответствующие пероксиды. Учитывая высокие значения энергии активации (для различных пероксидов $E = 105 \div 150$ кДж/моль), скорость распада пероксидов в условиях процесса исключительно велика и побочные реакции радикалов (например, эффект клетки) не могут не играть существенной роли.

В зависимости от строения R и R' скорость распада пероксидов и ее изменение с температурой и давлением для различных пероксидов различны. В табл. 4.1 приведены значения E и ΔV^\ddagger для некоторых пероксидов, применяемых в качестве инициаторов полимеризации этилена, а также данные о температурах, при которых периоды полураспада* $t_{1/2}$ составляют 1 мин.

Рассмотрим особенности применения инициаторов в реакторах обоих типов.

Автоклавные реакторы представляют собой, в первом приближении, реакторы идеального смешения (см. гл. 2), имеют во всем объеме одинаковую концентрацию инициатора, которая определяется материальным балансом и выражается уравнением:

$$[I]_p / [I]_0 = 1 / (1 + k_{расп} \tau), \quad (4.16)$$

где $[I]_p$ и $[I]_0$ — равновесная и исходная концентрации пероксида, τ — среднее время пребывания реакционной массы в реакторе.

На рис. 4.1 показана зависимость равновесной концентрации *ди-трет*-бутилпероксида и *трет*-бутилпербензоата от времени пребывания реакционной массы в реакторе. В интервале обычно используемых в промышленных установках времен пребывания (20–50 с) и температур процесса (выше 250 °С) равновесная концентрация составляет менее 5% от исходной.

Скорость инициирования $v_{и}$ из (4.15) и (4.16) выражается следующим образом:

$$v_{и} = f k_{расп} \frac{[I]_0}{1 + k_{расп} \tau}. \quad (4.17)$$

* Период полураспада — время, за которое концентрация инициатора при данной температуре уменьшается наполовину, — характерна для данного инициатора величина, связанная с $k_{расп}$ уравнением $k_{расп} = 0,693/t_{1/2}$.

Таблица 4.1. Влияние температуры и давления на распад некоторых пероксидов [8]

Пероксид	Температура, °С, для $\tau_{1/2} = 1$ мин		E , кДж/моль	ΔV^\ddagger , см ³ /моль
	при 0,098 МПа	при 294 МПа		
Дициклогексилпероксид-дикарбонат	100	107	116	4,3
Диоктанойлпероксид	127	133	129	5,9
трет-Бутилпернеодеканат	113	119	103	6,1
трет-Амилпернеодеканат	124	133	102	7,0
трет-Бутилперпивалат	123	131	110	6,1
трет-Амилперпивалат	124	135	113	9,4
Ди-трет-бутилпероксид	191	203	152	13,4

Анализ этого уравнения (рис. 4.2) показывает, что с повышением температуры скорость инициирования возрастает (при постоянной концентрации инициатора) и, достигнув определенного значения, характерного для каждого инициатора, далее остается постоянной. Условием достижения этого постоянства является: $k_{расп}\tau \gg 1$. Этим условием следует руководствоваться при выборе инициаторов, так как его соблюдение обеспечивает минимальный удельный расход инициатора.

Выбор инициатора влияет также и на стабильность процесса. При использовании инициатора в интервале температур, в котором

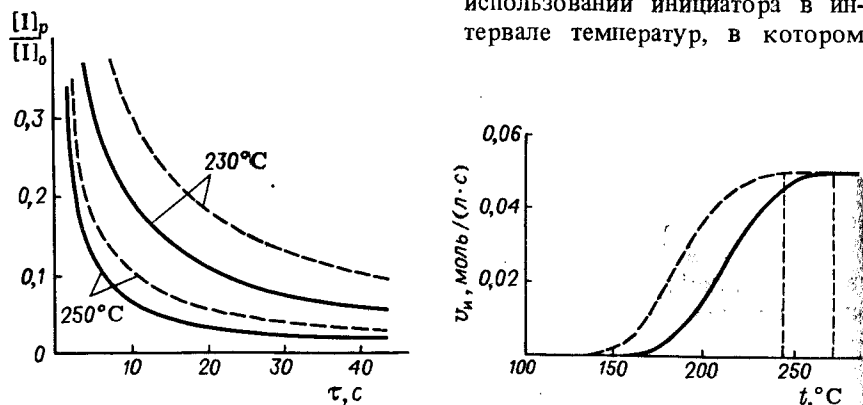


Рис. 4.1. Зависимость равновесной концентрации пероксида от времени пребывания реакционной массы в реакторе (рассчитано по данным [10, с. 274, 276]):

— ди-трет-бутилпероксид; ---- трет-бутилпербензоат

Рис. 4.2. Зависимость скорости инициирования от температуры для ди-трет-бутилпероксида (—) и трет-бутилпербензоата (----) (рассчитано по данным [10, с. 274, 276]). Начальная концентрация пероксида $[I]_0 = 1$ моль/л, время пребывания реакционной массы в реакторе $\tau = 20$ с

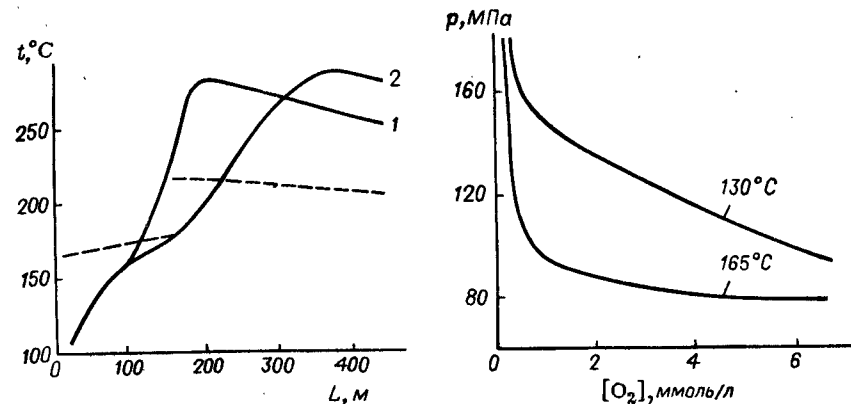


Рис. 4.3. Профиль температуры в трубчатом реакторе при использовании инициаторов с низкой (1) и высокой (2) температурой разложения [41]

---- температура теплоносителя

Рис. 4.4. Критическая граница полимеризации при инициировании кислородом при температурах 130 и 165 °С [38]

скорость инициирования зависит от температуры, случайное понижение температуры вызовет снижение скорости инициирования, что, в свою очередь, приведет к замедлению полимеризации, уменьшению выделения теплоты и еще большему снижению температуры вплоть до прекращения реакции. И наоборот, случайное повышение температуры приводит к еще большему ее росту из-за ускорения реакции. Независимость скорости инициирования от температуры, делая невозможным описанное развитие событий, увеличивает стабильность процесса.

Трубчатый реактор, представляющий собой реактор вытеснения, имеет переменные температуру и концентрацию инициатора по длине. Концентрация инициатора в каждом сечении реактора определяется уравнением:

$$[I]_p/[I]_0 = e^{-k_{расп}t}, \quad (4.18)$$

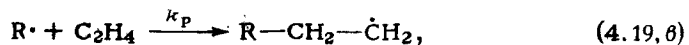
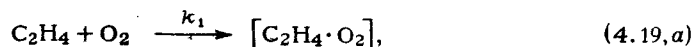
где t — время прохождения реакционной массы от момента ввода в реактор до рассматриваемой точки (при постоянной скорости реакционной массы оно пропорционально длине); $k_{расп} \neq const$ вследствие переменной температуры по длине реактора.

Изменение концентрации инициатора в этом случае определяют совместным решением уравнений теплового и материального баланса (см. гл. 5).

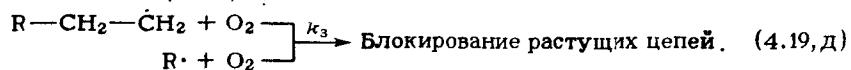
Характеристики применяемого инициатора влияют на протекание процесса в реакторе. На рис. 4.3 показаны профили температуры в трубчатом

реакторе при использовании низкотемпературных и высокотемпературных пероксидов. В случае низкотемпературного инициатора температура сначала резко возрастает и достигает максимума на коротком участке реактора, при применении пероксидов с высокой температурой распада рост температуры более плавный и максимальная температура достигается на гораздо большей длине. Эти особенности инициаторов влияют на производительность реактора и качество полимера.

В отличие от инициирования пероксидами, механизм и кинетика которого более или менее ясны, инициирование кислородом более сложно. Согласно существующим представлениям [38, с. 409; 39], процесс протекает через образование промежуточных продуктов реакции кислорода с этиленом или полимером, по-видимому, пероксидного характера, которые в дальнейшем могут давать активные радикалы, иницирующие полимеризацию, или неактивные продукты, а также участвовать в различных побочных реакциях, вплоть до ингибирования:



Побочные реакции:

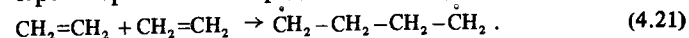


В пользу именно такого механизма свидетельствуют некоторые выявленные особенности процесса, например, наличие индукционного периода и критической границы полимеризации. На рис. 4.4 показаны границы давления и концентрации кислорода, ниже которых полимеризация практически не идет, а выше — протекает с большой скоростью. Такие особенности, характерные для вырожденных разветвленноцепных реакций, к которым относятся процессы окисления углеводородов, являются результатом комплекса реакций (4.19). Скорости каждой из этих реакций могут по-разному зависеть от давления, температуры и состава реакционной смеси. В случае, когда $k_{расп} \gg k_1$, имеем обычное инициирование:

$$v_{ин} = f k_1 [C_2H_4][O_2]. \quad (4.20)$$

Для относительно узких интервалов варьирования параметров, которые применяются в промышленных установках, кинетика процесса удовлетворительно описывается этим уравнением.

В течение многих лет считалось, что этилен не способен к термической полимеризации под давлением даже при температурах выше 200 °С [38, с. 412]. В работе [40] было показано, что при давлении около 200 МПа может происходить термическая полимеризация этилена с образованием высокомолекулярного (M_n до 10^5) полимера. Иницирование протекает через образование бирадикала из двух молекул этилена:



Общая скорость полимеризации v описывается уравнением:

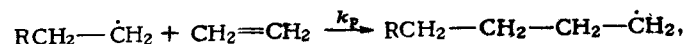
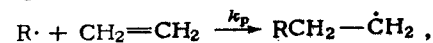
$$v = 2,03 \cdot 10^7 e^{-16465/T} [M]^{2,5}. \quad (4.22)$$

Вследствие очень высокой энергии активации $E = 136,3 \pm 6$ кДж/моль скорость образования полимера сильно изменяется с температурой. Так, при давлении 200 МПа конверсия 3% достигается при 150 °С за 6,7 сут, при 180 °С за 12,2 ч, при 250 °С за 5,6 мин, при 350 °С за 2,2 с.

Эти данные позволяют предположить, что часто обнаруживаемый в работающих при высоком давлении и невысоких температурах частях промышленных установок (подогревателях, фильтрах и др.) высокомолекулярный полиэтилен может образовываться даже в отсутствие инициаторов в результате медленной термической полимеризации этилена.

4.2. РОСТ ЦЕПИ

Рост цепи заключается в быстром последовательном присоединении молекул этилена к радикалу:



Скорость этой стадии выражается уравнением

$$v_p = \frac{d[M]}{dt} = k_p [R \cdot] [M], \quad (4.23)$$

где $[R \cdot]$ и $[M]$ — концентрации радикалов и мономера.

Следует отметить, что скорость роста практически совпадает с общей скоростью полимеризации, так как количество образовавшегося полимера равно количеству израсходованного мономера.

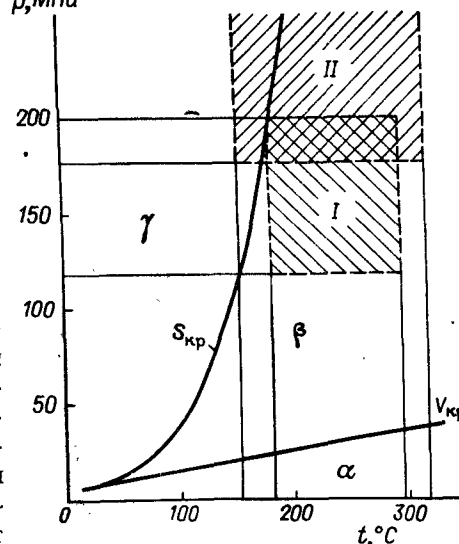
Влияние температуры и давления на константу роста явилось предметом многочисленных исследований [37, с. 251; 38].

Если значения энергии активации реакции роста цепи E_p , полученные разными авторами в различных условиях, близки между собой и составляют 25–33 кДж/моль (эти значения хорошо согласуются с данными о взаимодействии этилена с алифатическими радикалами, для которого $E = 23\text{--}36$ кДж/моль) [37, с. 252], то значения объемов активации ΔV^\ddagger (табл. 4.2) существенно различаются. Эти различия обычно связывали с большой сложностью измерений при высоком давлении. Однако приведенные в табл. 4.2 данные четко указывают на уменьшение значений ΔV^\ddagger с ростом давления

В работах [45, 46] сделана попытка объяснить наблюдаемую зависимость, а также ряд других особенностей полимеризации этилена при высоких давлениях особенностями поведения этого мономера в надкритических условиях. Гипотеза основывается на известном факте, что плотность этилена при высоком давлении выше таковой для плотно упакованных индивидуальных молекул. При повышении давления в этилене возникают различные надмолекулярные образования — молекулярные пары, бимолекулы и олигомолекулы, удельный объем которых меньше удельного объема этилена при плотной упаковке его молекул. Так, объем молекулярной пары (в пересчете на одну молекулу этилена) составляет 127,6 см³/моль, объем бимолекулы 57,1 см³/моль, объем олигомолекулы 37,8 см³/моль. Эти частицы в зависимости от давления и температуры могут находиться в равновесии друг с другом. На рис. 4.5 показаны полученные расчетным путем области существования вышеупомянутых

Рис. 4.5. Фазовое состояние этилена $p, \text{МПа}$ в надкритической области:

α — равновесие индивидуальные молекулы — молекулярные пары; β — равновесие молекулярные пары — бимолекулы; γ — равновесие бимолекулы — олигомолекулы; I — область рабочих параметров автоклавных реакторов; II — область рабочих параметров трубчатых реакторов



частиц. В области α существуют индивидуальные молекулы и молекулярные пары, причем, чем ближе к границе перехода, которой является критическая изохора $V_{кр}$, тем больше концентрация молекулярных пар. При переходе границы индивидуальные молекулы из смеси исчезают и в области β появляются бимолекулы, концентрация которых возрастает по мере приближения к границе следующего перехода — критической изоэнтропе $S_{кр}$, выше которой в области γ сосуществуют бимолекулы и олигомолекулы. Описанные переходы являются фазовыми переходами второго рода, их реальное существование подтверждается характером экспериментально установленных зависимостей некоторых физических свойств этилена, например, отношения теплостойкости к температуре, произведения pV , вязкости и др., от давления.

На основании изложенной гипотезы значительные различия в объемах активации полимеризации, проводимой в различных условиях, объясняются следующим образом.

В реакции роста участвуют только бимолекулы или олигомолекулы, которые присоединяются к радикалу сразу целиком. Когда полимеризация проводится при параметрах, соответствующих β -фазе с малой концентрацией бимолекул, определяющей стадией становится переход молекулярных пар в бимолекулы (вследствие сохранения равновесной концентрации) по мере вхождения бимолекул в образующийся полимер. Изменение молярного объема при этом (127,6 см³/моль — 57,1 см³/моль = 70,5 см³/моль) близко к экспериментально определяемым объемам активации. При параметрах, соответствующих высокой концентрации бимолекул, или в области γ -фазы (при низкой концентрации олигомолекул) разности молярных объемов бимолекул и олигомолекул (~ 19 см³/моль) или бимолекул и полимера (~ 27 см³/моль) также близки к объемам активации полимеризации, определенным

Таблица 4.2. Объемы активации реакции роста цепи при полимеризации этилена

Давление, МПа	Температура, °С	ΔV^\ddagger , см ³ /моль*	Библиографический источник
300–760	50–70	–3 ÷ –6	[9, с. 185]
75–250	129	–20 ÷ –23	[9, с. 185]
110–220	190	–18 ÷ –22	[9, с. 185]
110–550	170–240	–12 ÷ –18	[9, с. 185]
40–190	80	–10	[9, с. 185]
50–150	190	–53	[9, с. 185]
90–140	150–210	–68	[9, с. 185]
40–120	51	–35**	[41]
38–105	120–140	–85**	[41]
120–200	180–210	–61**	[41]
47–120	20–125	–65**	[41]
70–140	100–200	–95**	[41]
100–150	70–120	–75**	[42]
100–200	25	–31**	[43]
10–60	70	–62**	[44]

* Приведены значения объема активации суммарной реакции, которые близки к ΔV^\ddagger .

** Рассчитано по экспериментальным данным указанных источников.

экспериментально. И, наконец, при очень высоких давлениях объем активации процесса полимеризации становится совсем небольшим, что приблизительно отвечает разности молярных объемов полимера и олигомолекул $-3 \div -6 \text{ см}^3/\text{моль}$. Как показано на рис. 4.5, при используемых в промышленности температурах и давлениях этилен находится в β -фазе с высокой концентрацией бимолекул или в γ -фазе вблизи границы β - γ -перехода. Поэтому наиболее приемлемым следует считать значение объема активации $\Delta V_p^\ddagger \approx \Delta V_{\text{общ}}^\ddagger = 20 \div 25 \text{ см}^3/\text{моль}$.

4.3. ОБРЫВ ЦЕПИ

Кинетический обрыв цепи — гибель активных центров полимеризации — происходит при рекомбинации или диспропорционировании радикалов [реакции (4.4) и (4.5)]. Скорость этой реакции выражается уравнением:

$$v_0 = k_0 [R\cdot]^2, \quad (4.24)$$

где k_0 — константа скорости взаимодействия растущих радикалов; $[R\cdot]$ — концентрация радикалов.

На скорость образования полимера преобладание того или иного механизма обрыва цепи не влияет, но для степени полимеризации* и, особенно, молекулярно-массового распределения имеет большое значение. Действительно, при обрыве цепи диспропорционированием степень полимеризации равна отношению скорости роста к скорости обрыва:

$$\bar{P} = v_p/v_0, \quad (4.25)$$

где \bar{P} — средняя степень полимеризации.

При обрыве цепи рекомбинацией длина образовавшейся макромолекулы равна сумме длин рекомбинирующих радикалов, при этом степень полимеризации удваивается:

$$\bar{P} = 2v_p/v_0. \quad (4.26)$$

Экспериментальное изучение механизма и кинетики реакции обрыва цепи представляет значительные трудности вследствие того, что скорость этой реакции, в отличие от других элементарных актов, определяется концентрацией промежуточных продуктов — радикалов.

При обычных кинетических измерениях можно получить только значение соотношения констант скоростей роста и обрыва $k_p/k_0^{1/2}$. Данные об индивидуальных константах роста и обрыва получают при изучении

* Здесь и далее в настоящей главе (если это не оговорено специально), имеется в виду среднечисленная степень полимеризации, поскольку при рассмотрении кинетики усреднение проводится по числу реагирующих частиц.

нестационарной кинетики [36, с. 45]; методика таких исследований весьма сложна даже для измерений при обычных давлениях.

Особенно трудно определять соотношение констант скоростей рекомбинации и диспропорционирования, так как все известные методы оценки этих величин требуют полного исключения реакций передачи цепи, что для полимеризации этилена, как будет показано далее, практически невозможно.

Публикации, посвященные результатам непосредственного определения энергии и объема активации обрыва цепи в интервале давлений и температур, близком к используемому в промышленности, ограничиваются одной работой [47]. Значение $\Delta V^\ddagger = 7 \text{ см}^3/\text{моль}$ согласуется с представлением о замедлении реакции обрыва с ростом вязкости реакционной смеси, вызванным повышением давления. Значение энергии активации $E = 9,9 \text{ кДж/моль}$ свидетельствует о преобладающей роли диспропорционирования, которое свойственно процессам при высокой температуре, особенно для высокоактивных радикалов, к которым относятся алифатические полиметиленовые радикалы [37, с. 249; 48, с. 239].

Вообще же, при радикальной полимеризации этилена степень полимеризации полиэтилена определяется не обрывом, а реакциями передачи цепи.

4.4. ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ

Растущие полимерные радикалы и неактивные макромолекулы полиэтилена состоят в основном из метиленовых звеньев



водородные атомы которых весьма подвижны и склонны отщепляться под воздействием имеющихся в реакционной системе высокоактивных алифатических макрорадикалов. Это и является причиной разнообразных реакций передачи цепи, сопровождающих процесс полимеризации этилена и обуславливающих особенности строения полимера.

Поскольку при этих реакциях гибели активных центров не происходит, они не оказывают влияния на скорость процесса, а влияют только на степень полимеризации, молекулярно-массовое распределение и структуру — разветвленность и ненасыщенность полимера.

Степень полимеризации выражается обычно уравнением Мэйо:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_0}{k_p^2} \frac{v}{[M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_P \frac{[P]}{[M]}, \quad (4.27)$$

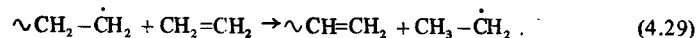
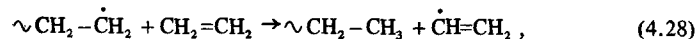
где $C_M = k_{\text{пм}}/k_p$ — относительная константа передачи цепи на мономер; $C_S = k_{\text{пс}}/k_p$ — относительная константа передачи цепи на растворитель (или другой

агент передачи); $C_{II} = k_{II}/k_p$ – относительная константа передачи цепи на полимер; $[M]$, $[S]$, $[II]$ – концентрация мономера, агента передачи и полимера соответственно.

Рассмотрим детальнее каждую из реакций передачи.

4.4.1. Передача цепи на мономер

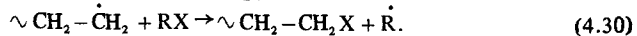
Передача цепи на мономер теоретически может происходить двумя путями: 1) в результате отрыва радикалом атома водорода от мономера (4.28) или вследствие разрыва двойной связи в этилене и присоединения к ней атома водорода от соседнего с активным центром атома углерода (4.29):



Однако вследствие большой прочности связи С–Н в этилене в первом случае гораздо более вероятно присоединение радикала к этилену по двойной связи, т.е. реакция роста цепи; соседство активного центра практически не влияет на прочность связи вторичного водорода [49, с. 27], так что эта реакция также маловероятна. Выполненная в работе [37, с. 418] оценка значений C_M из данных по содержанию в полиэтилене винильных двойных связей, даже в предположении, что все они образуются при передаче цепи на мономер по реакциям (4.28) и (4.29)*, дает для нее малое значение: $C_M = 3 \cdot 10^{-5} - 7 \cdot 10^{-5}$. Кроме того, несоответствие экспериментальных данных об объеме и энергии активации передачи цепи на мономер аналогичным величинам, известным для других мономеров, также свидетельствует о практическом отсутствии передачи цепи на мономер при полимеризации этилена [50].

4.4.2. Передача цепи на растворитель

Передача цепи на растворитель (агент передачи цепи) заключается во взаимодействии растущего полимерного радикала с веществом, имеющим легко отщепляемые атомы или группы атомов:



При этом радикал превращается в неактивную макромолекулу, а образовавшийся из агента передачи низкомолекулярный радикал начинает расти, присоединяя молекулы этилена. Эта реакция имеет практическое значение, так как различные специально добавляемые

* Винильные двойные связи в полиэтилене образуются также при обрыве цепи диспропорционированием и при β -расщеплении вторичных полимерных радикалов (см. раздел 4.4.5).

вещества используются в промышленности для регулирования молекулярной массы полиэтилена. обстоятельное исследование передачи цепи при полимеризации этилена для большого числа веществ (около 100) различных классов [37, с. 416] показало, что их активность в реакциях передачи цепи находится в хорошем согласии с наличием в молекуле подвижных атомов или групп, способных отщепляться под воздействием радикалов. особенностью является снижение активности (в расчете на один вторичный атом водорода) с увеличением молекулярной массы и разветвленности для парафинов и олефинов, по-видимому, вследствие существенной роли стерического фактора при этих реакциях. Ниже приведены константы передачи цепи на алкановые углеводороды при полимеризации этилена (давление 130 МПа, температура 130 °C):

	$C_S \cdot 10^3$	В пересчете на 1 вторичный Н атом
Пропан	3,0	1,5
Бутан	5,0	1,25
Гексан	6,7	0,91
Гептан	8,0	0,80
Декан	12,4	0,78
Тридекан	13,5	0,61

Константы передачи цепи при полимеризации этилена существенно выше, чем для других мономеров. Это указывает на высокую активность макрорадикалов при полимеризации этилена. Ниже приведены значения констант передачи цепи на некоторые вещества при полимеризации этилена и стирола [51]:

	$C_S \cdot 10^3$ для этилена (130 МПа, 130 °C)	$C_S \cdot 10^3$ для стирола (0,1 МПа, 132 °C)
Бензол	0,9	0,15
Циклогексан	8,0	0,15
Этилбензол	48,0	0,49

Для наиболее часто используемых в промышленности в качестве агентов передачи цепи пропана, пропилена и изопропилового спирта данные о константах передачи, объемах и энергиях активации приводятся в табл. 4.3.

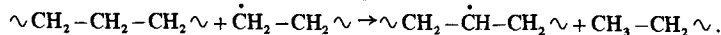
Из приведенных в табл. 4.3 данных следует, что (для применяемых в промышленности регуляторов цепи) интенсивность передачи несколько возрастает с температурой и практически не зависит от давления (значения ΔV^\ddagger находятся в пределах погрешности измерения). Именно эти особенности делают указанные вещества удобными для применения в технологическом процессе.

Таблица 4.3. Константы передачи цепи при полимеризации этилена [38, с. 416]

Агент передачи цепи	$C_S \cdot 10^3$ (136 МПа, 130 °С)	$E_S - E_p$, кДж/моль	$\Delta V_S^\ddagger - \Delta V_p^\ddagger$, см ³ /моль
Пропан	3,03 ± 0,07	17,6 ± 1,3	3,1 ± 2,9
Пропилен	12,2 ± 0,8	11,3 ± 3,3	—
Изопропиловый спирт	12,4 ± 0,5	10,9 ± 2,1	6,1 ± 5,5

4.4.3. Передача цепи на полимер

Механизм передачи цепи на полимер аналогичен описанному выше. Активный центр растущего радикала отрывает атом водорода от метиленовой группы другой цепи — радикала или неактивной макромолекулы, при этом образуется вторичный макрорадикал:



Вторичный радикал может расти, образуя длинное боковое ответвление (ДЦР), или претерпевать другие превращения:

Скорость передачи цепи на полимер $\nu_{\text{нп}}$ равна:

$$\nu_{\text{нп}} = k_{\text{нп}}[\Pi][\text{R}\cdot], \quad (4.32)$$

а относительное количество длинноцепных разветвлений l равно:

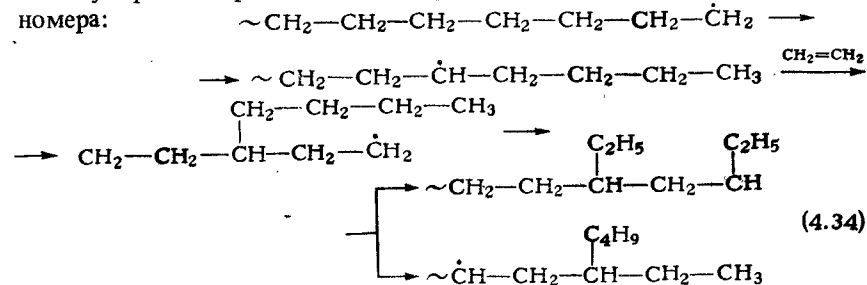
$$l = \frac{\nu_{\text{нп}}}{\nu_p} = \frac{k_{\text{нп}}[\Pi][\text{R}\cdot]}{k_p[\text{M}][\text{R}\cdot]} = C_{\Pi} \frac{[\Pi]}{[\text{M}]} \quad (4.33)$$

Как следует из уравнения (4.33), степень разветвленности возрастает с увеличением конверсии. Поскольку прямых методов измерения длинноцепной разветвленности не существует (ее оценивают путем сравнения вязкостей растворов линейного и разветвленного образцов одинаковой молекулярной массы, причем для количественной оценки принимается ряд допущений), представление о кинетике этой реакции можно получить, изучая передачу цепи на алкановые углеводороды, которые являются моделью цепи полиэтилена.

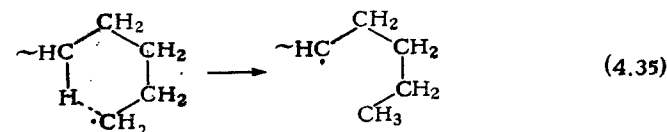
Для передачи цепи на полимер, по данным [52], $E_{\text{нп}} - E_p \approx 7,5$ кДж/моль, а $\Delta V_{\text{нп}}^\ddagger - \Delta V_p^\ddagger = 36$ см³/моль; по данным [53], $E_{\text{нп}} - E_p = 1,5 \pm 0,8$ кДж/моль, $\Delta V_{\text{нп}}^\ddagger - \Delta V_p^\ddagger = 3 \pm 1,5$ см³/моль. Для передачи цепи на алкановые углеводороды эти величины равны соответственно $E_S - E_p = 12 - 17$ кДж/моль, $\Delta V_S^\ddagger - \Delta V_p^\ddagger = 3 - 5$ см³/моль [38, с. 419]. Энергии активации обеих реакций близки, однако передача цепи на полимер замедляется давлением намного сильнее, чем на низкомолекулярные агенты. Как и в реакции обрыва цепи, в элементарном акте передачи цепи на полимер участвуют две макрочастицы. Поэтому скорость этой реакции сильно зависит от изменения вязкости реакционной среды, что и нашло отражение в большом положительном значении объема активации.

4.4.4. Внутримолекулярная передача цепи

Внутримолекулярная передача цепи является особенностью полимеризации этилена, обуславливающей как структуру полиэтилена — наличие короткоцепных ответвлений и ненасыщенных групп, так и молекулярную массу и ММР этого полимера. На основании данных многочисленных исследований [37, с. 421; 50; 52] можно утверждать, что основной реакцией, приводящей к образованию короткоцепных (практически только бутильных и этильных) разветвлений, является реакция внутримолекулярной передачи цепи, чередующаяся с присоединением мономера:



При этом предполагается, что перескок водорода происходит на пятый углеродный атом с образованием в переходном состоянии шестичленного цикла из пяти углеродных и одного водородного атома, — наиболее выгодной стерически конфигурации:



Скорость реакции внутримолекулярной передачи цепи $\nu_{\text{п.в}}$ равна:

$$\nu_{\text{п.в}} = k_{\text{п.в}}[\text{R}\cdot]. \quad (4.36)$$

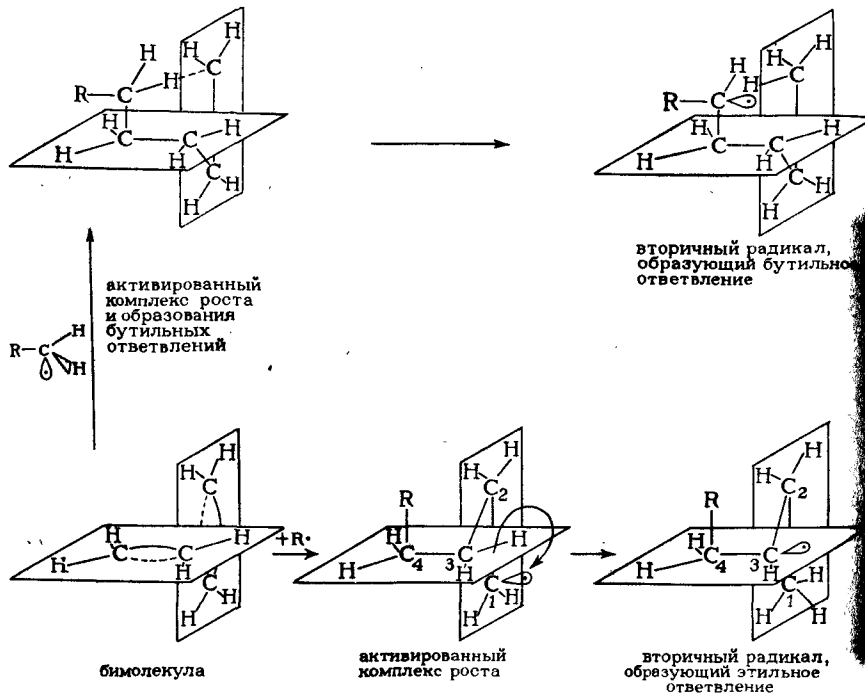
Относительное содержание короткоцепных разветвлений (КЦР) m определяется отношением скоростей внутримолекулярной передачи и роста цепи:

$$m = \frac{\nu_{\text{п.в}}}{\nu_p} = \frac{k_{\text{п.в}}[\text{R}\cdot]}{k_p[\text{R}\cdot][\text{M}]} = C_{\text{п.в}} \frac{1}{[\text{M}]} \quad (4.37)$$

Образование КЦР аналогично по механизму другим реакциям передачи цепи — все они протекают путем отрыва радикалом атома водорода от метиленовой группы, — и поэтому содержание КЦР имеет подобную зависимость от параметров процесса: растет с повышением температуры и снижается с повышением давления. Экспериментальные значения

для $E_{п.в}$ составляют 6,3–12,5 кДж/моль, для $\Delta V_{п.в}^\ddagger$ 4 см³/моль [54], 3 см³/моль [53], 35 см³/моль [52].

Другое объяснение механизма образования КЦР основывается на изложенных в разделе 4.2 представлениях о фазовом состоянии этилена в надкритической области [55]. В соответствии с этими представлениями бутильные ответвления могут возникать из активированного комплекса полимерного радикала с бимолекулой этилена наряду с элементарным актом роста, а этильные ответвления – при образовании активированного комплекса с отрывом атома водорода от третьего углеродного атома бимолекулы. Оба направления реакции показаны ниже:



В соответствии с этими представлениями КЦР могут образовываться в условиях, соответствующих β -фазе этилена, при параметрах существования γ -фазы (олигомолекулы) получается почти неразветвленный полиэтилен. Относительное содержание КЦР не зависит при этом от давления и температуры процесса, а только от степени упорядоченности (энтропии) этилена и выражается уравнением:

$$\ln(\text{CH}_2/1000\text{C}) = 12,1S/S_{кр} - 10, \quad (4.38)$$

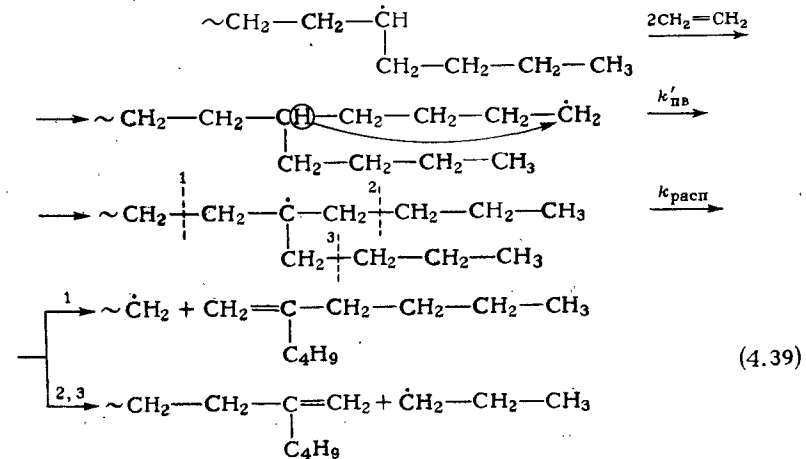
где $S/S_{кр}$ – приведенная энтропия.

4.4.5. Ненасыщенность в полиэтилене

Ненасыщенность в полиэтилене возникает главным образом также в результате реакций передачи цепи.

Известно, что в полимере обнаруживаются три типа ненасыщенных групп: винильные – $\text{CH}=\text{CH}_2$, *транс*-виниленовые – $\text{CH}=\text{CH}$ – и винилиденевые $>\text{C}=\text{CH}_2$.

Винильные группы образуются при β -расщеплении вторичных полимерных радикалов или в результате обрыва цепи диспропорционированием, *транс*-виниленовые группы могут возникать, например, при диспропорционировании с участием вторичного радикала. Последовательность реакций, аналогичная (4.34), приводит к образованию винилиденовых групп, которые, как известно, преобладают в общей ненасыщенности полиэтилена:



При образовании третичного радикала углерод-углеродная связь, находящаяся в β -положении к активному центру, непрочна и, разрываясь, приводит к образованию винилиденовой группы (β -расщепление).

Детальное рассмотрение кинетики этого процесса [50] приводит к следующему выражению для относительного содержания винилиденовых групп в полимере n :

$$n = \frac{k_{пв}^2}{k_p^2} \frac{1}{[M]^2} = C_{пв}^2 \frac{1}{[M]^2}. \quad (4.40)$$

Суммарные значения объема и энергии активации образования винилиденовых групп равны $\Delta V_n^\ddagger = 70$ см³/моль и $E_n = 12,6$ кДж/моль. Квадратичный вид уравнения (4.40) отражает тот факт, что для образования

винилиденовой группы должны произойти последовательно два элементарных акта внутримолекулярной передачи. Сравнив (4.40) и (4.37), получим:

$$n = m^2. \quad (4.41)$$

Как следует из (4.39), при β -расщеплении третичного радикала вместе с образованием винилиденовых групп происходит прекращение роста цепи. Установленная экспериментально в работе [50] обратная пропорциональность между степенью полимеризации и содержанием винилиденовых групп указывает на то, что молекулярная масса полимера при радикальной полимеризации этилена определяется в основном реакцией расщепления третичных полимерных радикалов, образующихся при внутримолекулярной передаче цепи.

Рассматривая реакцию расщепления третичных радикалов — последнюю реакцию схемы (4.39), можно видеть, что из трех возможных направлений расщепления два приводят к образованию неактивной полимерной молекулы, содержащей винилиденовую группу, и малого (пропильного) радикала, а третье — к образованию большого полимерного радикала и малой неактивной молекулы $C_{10}H_{20}$. Преобладание того или иного направления не влияет на среднечисленную степень полимеризации, но сказывается на характере ММР и степени полидисперсности. В работе [56] показано, что вероятность всех трех направлений β -расщепления третичных полимерных радикалов одинакова. Поэтому в кинетической схеме для расчета ММР следует учитывать оба варианта β -расщепления с вероятностями $2/3$ и $1/3$ соответственно.

* * *

Таким образом, из рассмотрения элементарных реакций передачи цепи при радикальной полимеризации этилена следует, что уравнение для степени полимеризации (4.27) в данном случае принимает вид:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_o}{k_p^2} \frac{\nu}{[M]^2} + C_{ns}^2 \frac{1}{[M]^2} + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_{II} \frac{[II]}{[M]}, \quad (4.42)$$

поскольку передача на мономер практически отсутствует, а существенную роль играет внутримолекулярная передача цепи с образованием третичных полимерных радикалов и их последующим расщеплением (что кинетически тождественно передаче на мономер).

4.5. ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Основными термодинамическими характеристиками химической реакции являются изменение энергии Гиббса ΔG и тепловой эффект реакции ΔH , которые связаны соотношением:

Таблица 4.4. Термодинамические характеристики полимеризации некоторых мономеров

Мономер	ΔG при 25°С, кДж/моль	ΔH при 25°С, кДж/моль	ΔS при 25°С, Дж/(моль·К)	$T_{пр}$ при 0,1 МПа, °С
Этилен	-50,8	-93,24	-142	407
Пропилен	-36,1	-86,9	-167	300
Стирол	-31,5	-76,0	-148	235
Метилметакрилат	-20,2	-55,4	-117	173
Формальдегид	-17,2	-72,2	-183	126

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (4.43)$$

где T — абсолютная температура процесса; ΔS — изменение энтропии.

Это уравнение определяет условия, при которых возможно протекание реакции и устойчивое существование продуктов реакции. Если конечные продукты имеют более низкую энергию Гиббса, чем исходные вещества, то ΔG принимает отрицательное значение и реакция может протекать самопроизвольно; при положительном значении ΔG реакция самопроизвольно протекать не может и ее продукты неустойчивы. Для процессов аддитивной полимеризации ΔH и ΔS , как правило, отрицательны, поскольку, в принципе, полимер имеет меньшую энтропию, чем соответствующий мономер, а элементарный акт полимеризации — разрыв двойной связи с образованием одинарной — процесс экзотермический. Анализ уравнения (4.43) показывает, что в случае, когда $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, существует такая температура, при которой $\Delta G = 0$. Выше этой температуры, называемой предельной и равной

$$T_{пр} = \Delta H / \Delta S, \quad (4.44)$$

значение ΔG становится положительным, полимеризация не происходит, а полимер является термодинамически неустойчивым*.

В табл. 4.4 приводятся значения ΔG , ΔH и предельные температуры полимеризации некоторых мономеров [57, с. 19 и 29].

Данные табл. 4.4 показывают, что предельная температура полимеризации этилена существенно выше таковой для других мономеров. Именно эта термодинамическая особенность позволяет проводить промышленный синтез полиэтилена при температурах выше 300°С, что для других мономеров недостижимо.

* Термодинамическая неустойчивость не означает невозможности существования полимера в данных условиях. Многие полимеры достаточно долговечны при температуре выше предельной вследствие затрудненности образования активных центров, необходимых для протекания деструкции. Однако при благоприятных условиях деполимеризация (или деструкция) термодинамически неустойчивого полимера протекает самопроизвольно.

Таблица 4.5. Термодинамические характеристики реакций алканов, алкенов и алкильных радикалов нормального строения

Реакция	Реакция-аналог	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
$C_{10}H_{21}\cdot + C_2H_4 \rightarrow C_{12}H_{25}\cdot$	Рост цепи (4.2) *	- 51,2	- 93,6
$2C_{12}H_{25}\cdot \rightarrow C_{24}H_{50}$	Обрыв цепи рекомбинацией (4.4)	- 248	- 302
$2C_{12}H_{25}\cdot \rightarrow C_{12}H_{24} + HC_{12}H_{26}$	Обрыв цепи диспропорционированием (4.5)	- 215	- 221
$C_{12}H_{25}\cdot + C_2H_4 \rightarrow C_{12}H_{26} + C_2H_5\cdot$	Передача цепи на мономер (4.6)	+ 54,6	+ 53,6
$C_{12}H_{25}\cdot + C_2H_4 \rightarrow C_{12}H_{24} + C_2H_5\cdot$	Передача цепи на мономер (4.7)	+ 1,7	+ 6,7
$C_{12}H_{25}\cdot + C_3H_6 \rightarrow C_{12}H_{26} + (CH_3)_2CH\cdot$	Внутримолекулярная передача цепи (4.9) и передача цепи на агент (4.10)	- 16,4	- 17,7
$C_{12}H_{25}\cdot + (CH_3)_3CH \rightarrow C_{12}H_{26} + (CH_3)_3C\cdot$	Внутримолекулярная передача цепи (4.39)	- 27,7	- 29,8
$C_{12}H_{26} + C_2H_5\cdot \rightarrow C_6H_{13}SCH_5H_{11} + C_2H_6$	Передача цепи на полимер (4.8)	- 40,8	- 43,2

* ΔH и ΔG для роста додецильного радикала практически равны таковым для радикала любой длины.

О термодинамических характеристиках элементарных реакций полимеризации этилена можно судить по данным табл. 4.5 [57, с. 102].

Тепловые эффекты и изменения энергий Гиббса приведенных реакций хорошо согласуются с данными по механизму и кинетике элементарных реакций полимеризации этилена. В частности, находит термодинамическое объяснение практическое отсутствие передачи цепи на мономер и интенсивная передача цепи (как внутри-, так и межмолекулярная) на полимер, включая и образование третичных полимерных радикалов.

4.6. ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

К побочным реакциям в процессе производства полиэтилена относятся реакции разложения в реакторах и реакции деструкции — сшивания полиэтилена. Эти реакции нежелательны, так как приводят к нарушениям работы производства и ухудшению качества полиэтилена. Ниже рассматриваются механизм и условия протекания этих реакций.

4.6.1. Реакции разложения

Известно, что сжатый этилен при высокой температуре может разлагаться на углерод, водород и метан:



Аналогичные реакции протекают и с участием полимера:



В табл. 4.6 приведены термодинамические характеристики этих реакций и реакции полимеризации.

Приведенные в табл. 4.6 данные показывают, что реакции (4.45) — (4.47) экзотермичны и, следовательно, термодинамически выгодны. Изменения энергии Гиббса реакций разложения этилена и полиэтилена существенно больше, чем для реакции полимеризации, и поэтому эти реакции предпочтительны.

При разложении всегда образуется смесь метана, водорода и углерода, причем доля водорода тем выше, чем более интенсивно разложение, так как с ростом температуры изменение энергии Гиббса для реакции (4.48) возрастает, а для реакции (4.47) падает.

Таблица 4.6. Тепловые эффекты ΔH и изменения энергии Гиббса ΔG некоторых реакций этилена и полиэтилена [58, с. 12]

Реакция	ΔH , кДж/моль		ΔG , кДж/моль	
	227 °C	1227 °C	227 °C	1227 °C
$C_2H_4 \text{ газ} \longrightarrow \frac{1}{n}(C_2H_4)_n \text{ газ}$	-92,6	-84,3	-22,9	111,6
$C_2H_4 \text{ газ} \longrightarrow 2C + 2H_2 \text{ газ}$	-46,6	-36,0	-80,4	-158,5
$C_2H_4 \text{ газ} \longrightarrow C + CH_4 \text{ тв. газ}$	-127,2	-128,2	-113,2	-84,1
$\frac{1}{n}(C_2H_4)_n \text{ газ} \longrightarrow 2C + 2H_2 \text{ тв. газ}$	46,0	48,3	-57,5	-270,2
$\frac{1}{n}(C_2H_4)_n \text{ тв. газ} \longrightarrow C + CH_4 \text{ тв. газ}$	-34,7	-43,9	-90,3	-158,9

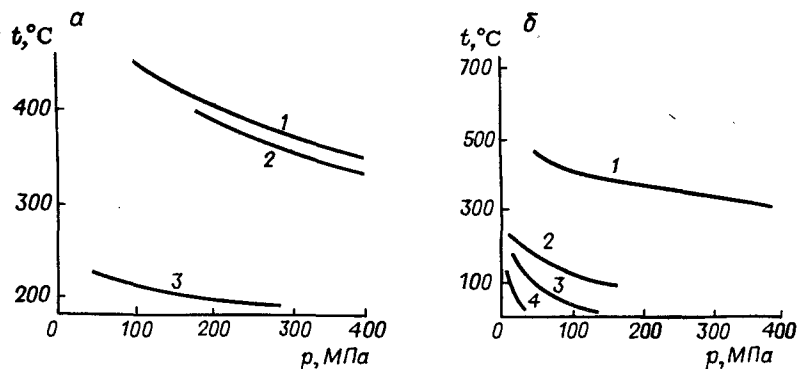


Рис. 4.6. Зависимость температуры начала разложения от давления при различном содержании кислорода в этилене (а) и при различной энергии „зажигания” (б): а: 1 — чистый этилен; 2 — молярная доля O_2 70 млн^{-1} ; 3 — молярная доля O_2 7000 млн^{-1} б: 1 — через горячую стенку $0,7 \text{ Вт/см}^3$; 2—4 — раскаленная спираль $1,3 \text{ Вт/см}^3$ (2), $1,7 \text{ Вт/см}^3$ (3), $2,7 \text{ Вт/см}^3$ (4)

Опыт эксплуатации установок полимеризации этилена показывает, что разложению всегда предшествует повышение температуры в результате ускорения процесса полимеризации и превышения тепловыделения над теплоотводом. Реакции разложения начинаются по достижении определенной температуры и имеют характер теплового взрыва вследствие высокого теплового эффекта этих реакций. Исследование зависимости

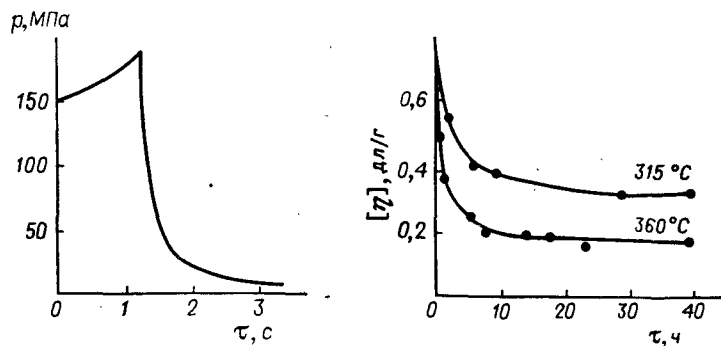


Рис. 4.7. Скорость нарастания давления при разложении в автоклавином реакторе вместимостью 25 л. (Стационарные условия полимеризации: давление 120–130 МПа, температура 180–190 °С, объемная доля инициатора O_2 0,0020–0,0025 %; разложение вызвано остановкой мешалки, рост давления прекращается при разрыве предохранительной мембраны)

Рис. 4.8. Зависимость характеристической вязкости полиэтилена (тетралин, 75 °С) от продолжительности нагревания образцов при различных температурах

температуры начала разложения от условий [13, 59] показывает, что эта температура снижается с ростом давления, с повышением содержания кислорода в этилене, с увеличением энергии „зажигания” (рис. 4.6).

Некоторое представление о скорости разложения дает рис. 4.7, на котором приведены данные по изменению давления в реакторе полимеризации этилена при разложении.

4.6.2. Реакции деструкции — сшивания

Отмеченная в разделе 4.4 склонность макромолекул и макрорадикалов полиэтилена к реакциям передачи цепи является причиной важных для производства полиэтилена процессов деструкции — сшивания полимера.

Сведения о процессах деструкции и сшивания полиэтилена имеются в ряде работ [9, с. 199; 60, с. 60; 61, с. 103; 62, с.34]. Полиэтилен устойчив к нагреванию до температуры 290 °С. Выше этой температуры происходит выделение летучих продуктов, ускоряющееся с ростом температуры. На рис. 4.8 приведены кривые изменения характеристической вязкости полиэтилена в зависимости от продолжительности прогревания при различных температурах [60, с. 60]. Об изменении содержания двойных связей в полиэтилене [60, с. 61] в процессе термической деструкции можно судить по следующим данным:

Молекулярная масса	13 000*	5000	1100	700	500
Относительное содержание двойных связей:					
$RCH=CH_2$	1,0	2,5	4,0	5,2	9,0
$RCH=CHR'$	1,0	1,7	2,2	2,7	2,7
$RR'C=CH_2$	1,0	1,7	2,4	2,8	3,0

* Исходный полиэтилен.

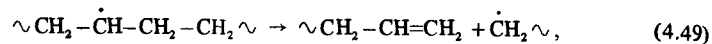
О скорости термической деструкции разветвленного полиэтилена свидетельствуют приведенные ниже данные [61, с. 122]:

Температура пиролиза, °С	350,9	355,4	363,2	372,6
Длительность опыта, ч	54,5	31,0	31,0	25,0
Массовая доля летучих продуктов, %	39,6	38,6	54,7	75,3
Начальная скорость деструкции*, %/мин	0,016	0,026	0,043	0,095

* Рассчитанная по этим данным энергия активации составляет 269 кДж/моль.

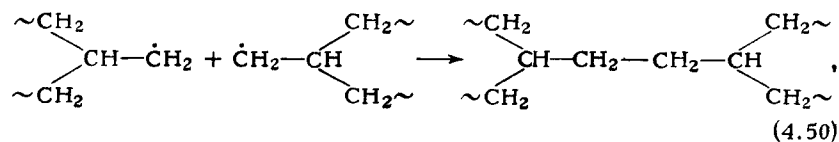
Анализ приведенных данных указывает на радикально-цепной механизм деструкции полиэтилена. Иницирование — первоначальное образование радикалов — происходит путем разрыва С—С-связей по закону

случая, причем сначала разрываются более слабые связи – кислородсодержащие и связи третичного углерода (ответвления). Образующиеся в результате внутри- и межмолекулярной передачи цепи [реакции (4.35) и (4.31)] вторичные радикалы могут, особенно при малой концентрации или в отсутствие мономера, претерпевать β -расщепление с образованием неактивной макромолекулы полимера меньшей степени полимеризации с винильной группой на конце и первичного алифатического радикала:

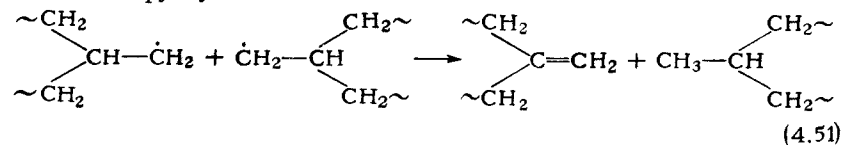


который может снова реагировать с полимером или претерпевать внутримолекулярную передачу цепи с образованием вторичных радикалов. Многократное повторение этого процесса приводит к снижению степени полимеризации с одновременным возрастанием содержания винильных групп в полимере.

При рекомбинации разветвленных радикалов (или разветвленных с вторичными) образуются сшивки:



которые при большой их частоте приводят к появлению гель-фракции – неплавких и нерастворимых частиц в полимере. Если взаимодействие радикалов протекает путем диспропорционирования, сшивания не происходит, а одна из двух образовавшихся макромолекул имеет винилиденную группу:



Вследствие многочисленности элементарных реакций кинетика процесса деструкции – сшивания весьма сложна. Попытка рассмотрения кинетической схемы и вывода уравнений скорости этого процесса для полиэтилена сделана в работе [63], однако в ней изучался процесс под влиянием бензоилпероксида при 70°C, т.е. в твердом полимере, что далеко не соответствует интересующим нас условиям.

В установках получения полиэтилена под высоким давлением процесс полимеризации протекает, как известно, при температуре 270–320°C, отделение полимера от мономера – при температуре 230–280°C. При этом время пребывания реакционной смеси в реакторе не более нескольких минут, а в отделителях высокого и низкого давления – десятки минут.

Таблица 4.7. Влияние температуры и длительности прогрева на некоторые характеристики ПЭВД*

Длительность прогрева, сут	230–240°C		270–280°C	
	эффективная вязкость**, кПа·с	степень сшивания ³ **, %	эффективная вязкость**, кПа·с	степень сшивания ³ **, %
0	18,2	0	18,2	0
15	18,5	–	64,4	82 ± 10
20	20,6	–	217	85 ± 10
25	21,0	–	190	75 ± 5
31	26,4	–	255	69 ± 5
36	34,2	2,0 ± 0,5	2780	82 ± 7

* Публикуемые впервые данные авторов.

** Эффективная вязкость расплава при 140°C и $\lg \tau = 5,095$ (где τ – напряжение сдвига).

³ * Остаток после экстракции прессованной пленки кипящим толуолом в течение 2 ч.

О характере изменений, происходящих в ПЭВД при температурах 230–240°C и 270–280°C в отсутствие кислорода, можно судить по данным табл. 4.7.

Из данных табл. 4.7 следует, что при обычных для установок производства ПЭВД температурах могут протекать процессы медленного структурирования. Скорость этих процессов несоизмерима с длительностью пребывания основной массы полимера в аппаратах, однако из практики известно, что как в реакторах, так и в отделителях высокого и особенно низкого давления имеются отложения на стенках, содержащие нерастворимую фракцию, часть которых время от времени отделяется и попадает в основную массу полиэтилена, ухудшая его качество (полимерные включения в пленке). Детальное рассмотрение условий образования сшитого и очень высокомолекулярного полиэтилена в трубчатых реакторах содержится в работе [64]. Сведения о природе окрашенного полиэтилена, часто обнаруживаемого в отложениях, которые извлекаются из отделителей, приведены в монографии [62, с. 95]. Появление окраски (от желтой до коричневой) связано с образованием при длительном прогреве полисопряженных систем, возникновению которых способствует наличие кислорода, даже в незначительных количествах.

4.6.3. Окисленность в полиэтилене

Исследования полиэтилена методом ИК-спектроскопии указывают на наличие в нем незначительного количества кислородсодержащих групп: 10^{-1} – 10^{-2} групп на 1000 атомов углерода. Это карбонильные группы различного типа (кислотные, альдегидные, кетонные, а также

гидроксильные и эфирные группы, причем карбонильные группы преобладают.

Изучение процесса окисления низкомолекулярных алкенов и алканов различного строения, а также полиолефинов, показывает, что окисление представляет собой радикально-цепной процесс. На начальной стадии этого процесса образуются гидропероксиды, которые затем распадаются на радикалы, вновь присоединяющие кислород. Конечными продуктами окисления являются, главным образом, карбонильные соединения [65]. Таким образом, инициирование полимеризации, для которого, как известно, применяются молекулярный кислород и органические пероксиды (см. раздел 4.1), — это окисление в условиях высокой концентрации мономера и оно служит источником появления в полимере атомов кислорода в виде фрагментов различного строения. Подтверждает это значение расхода инициаторов при полимеризации, которое имеет один порядок с содержанием кислорода в полимере.

Другой источник карбонильных групп в полиэтилене — содержащийся в реакционной смеси в виде малой примеси оксид углерода*, который сополимеризуется с этиленом [58, с. 354].

Кроме того, дополнительным источником кислорода в полиэтилене являются синтетические компрессорные смазки, содержащие кислород в виде эфирных и гидроксильных групп и попадающие в этилен (а затем и в полимер) из этиленовых компрессоров [66].

Наличие кислорода в полимере существенно влияет на электрические свойства полиэтилена. В частности, значение диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ возрастает с увеличением содержания СО-групп.

От степени окисленности зависит также и стабильность полиэтилена, так как процесс окисления начинается с карбонильных групп [67, с. 121]. Особенно четко прослеживается влияние следов смазок [66, 68], хотя они не связаны химически с макромолекулами полиэтилена [69].

Глава 5

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Математическое моделирование реактора полимеризации этилена использовалось для решения большого числа различных задач, основными из которых являются: выявление зависимостей между входными параметрами, технологическим режимом и характеристиками

* Согласно ГОСТ 25070-81 в этилене допускается содержание СО до 0,0005% (об.).

молекулярной структуры получаемого полимера; анализ влияния конструктивных размеров реактора на эффективность его работы и оптимальное конструирование реактора; исследование устойчивости и параметрической чувствительности режимов работы реактора; управление процессом. Для решения этих задач в основном используются детерминированные математические модели, полученные на основе анализа рассмотренных выше физико-химических закономерностей процесса полимеризации этилена.

5.1. ОБЩАЯ СТРУКТУРА МОДЕЛИ РЕАКТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Процесс полимеризации этилена при высоком давлении может быть представлен как совокупность трех различных по физической природе и взаимосвязанных процессов: химические реакции, тепловые процессы, процессы сжатия газа и массообмена (рис. 5.1). Этой схеме реактора при математическом описании соответствует система дифференциальных уравнений балансов: материальных, теплового и баланса импульса. Материальные балансы реактора составляются на основе кинетической модели процесса, приведенной в гл. 4, с учетом принятых допущений по гидродинамическому режиму процесса. Тепловой баланс реактора определяется скоростью высокоэкзотермичной реакции полимеризации и условиями теплообмена в реакторе. Баланс импульса позволяет определить изменение давления по длине при проведении процесса полимеризации в трубчатом реакторе.

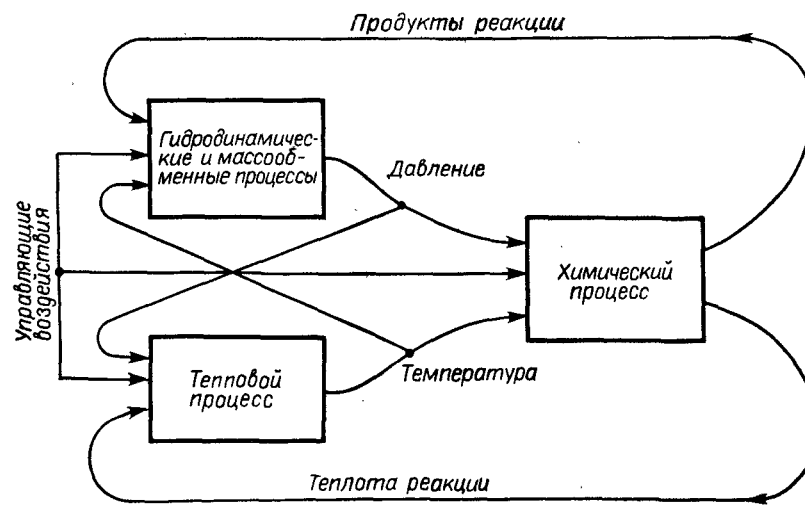


Рис. 5.1. Общая структура модели реактора

Обычно при составлении математической модели трубчатого реактора его рассматривают как аппарат идеального вытеснения, так как отношение длины аппарата к его диаметру для промышленных реакторов достаточно велико ($L/d > 1 \cdot 10^4$) [70]. Автоклавные реакторы в зависимости от характера решаемой с помощью модели задачи и требуемой точности рассматривают как аппараты идеального смешения [71], каскад реакторов смешения [72] или реактор, работающий в полусегрегационном режиме [73].

Процесс полимеризации можно также проводить в цепочке последовательно соединенных реакторов смешения и вытеснения [74].

Кратко рассмотрим модели и некоторые результаты исследований с их помощью для различного типа реакторов при проведении процесса полимеризации этилена под высоким давлением.

5.2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА СМЕШЕНИЯ

Конструктивно реактор смешения выполняется в виде одного достаточно компактного аппарата с небольшим отношением длины к диаметру ($L/d \leq 10$) или в виде многокамерного реактора в едином корпусе с числом камер от 2 до 5. В последнем случае модель реактора лучше представлять в виде каскада последовательно соединенных аппаратов смешения.

В предположении об идеальности перемешивания и постоянном давлении в реакторе математическая модель реактора может быть представлена в виде следующей системы дифференциальных уравнений материальных и теплового балансов [71].

Материальный баланс для мономера:

$$\frac{d[M]}{dt} = -A_p e^{-E_p/RT} [R][M] + \frac{G}{V} ([M]_0 - [M]). \quad (5.1)$$

Материальный баланс для радикалов и растущих молекул полимера:

$$\frac{d[R]}{dt} = A_i e^{-E_i/RT} [M][I] - A_o e^{-E_o/RT} [R]^2. \quad (5.2)$$

Материальный баланс для инициатора:

$$\frac{d[I]}{dt} = -A_i e^{-E_i/RT} [M][I] + \frac{G}{V} ([I]_0 - [I]). \quad (5.3)$$

Тепловой баланс реактора:

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = Q_p \left(\frac{A_i}{A_o} \right)^{1/2} A_p e^{-E_p/RT} [R][M] + \frac{G}{V} \rho c_p (T_0 - T) + \frac{SK}{V} (T_{ct} - T), \quad (5.4)$$

где $[M]$, $[R]$, $[I]$ — концентрации мономера, радикалов и инициатора; A_i , A_p , A_o — предэкспоненциальные множители для реакций иницирования, роста и

обрыва цепи; E_i , E_p , E_o — энергии активации реакций иницирования, роста и обрыва цепи; R — газовая постоянная; G — объемная скорость подачи газа в реактор; V — объем реактора; $[M]_0$, $[I]_0$ — входные концентрации мономера и инициатора; T , T_{ct} , T_0 — температуры смеси в реакторе, стенки реактора, газа на входе в реактор; Q_p — тепловой эффект реакции; c_p — удельная теплоемкость реакционной смеси; ρ — плотность реакционной смеси; S — площадь поверхности реактора; K — коэффициент теплопередачи; t — время.

Обычно исследование процесса полимеризации этилена при высоком давлении проводится при допущении о квазистационарном протекании реакции, т.е. предполагается, что концентрация активных радикалов $[R]$ за рассматриваемый период не изменяется и скорости реакций иницирования и обрыва цепи равны. При этом условии $\frac{d[R]}{dt} = 0$. Если, кро-

ме того, считать концентрацию мономера постоянной вследствие малости ее изменения в ходе процесса (конверсия этилена невелика), т.е. принять, что $[M] = [M]_0$, то вместо уравнений (5.1), (5.4) мы приходим к системе двух нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка, которые имеют следующий вид.

Уравнение материального баланса для инициатора:

$$\frac{d[I]}{dt} = -A_i [M]_0 e^{-E_i/RT} [I] + \frac{G}{V} ([I]_0 - [I]). \quad (5.5)$$

Уравнение теплового баланса реактора:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_p A_p}{\rho c_p} \left(\frac{A_i}{A_o} \right)^{1/2} [M]_0^{3/2} e^{-E/RT} [I]^{1/2} + \frac{SK}{\rho c_p V} (T_{ct} - T) + \frac{G}{V} (T_0 - T), \quad (5.6)$$

где E — энергия активации суммарной реакции.

$$E = (2E_p + E_i - E_o) / 2.$$

Для удобства анализа системы (5.5), (5.6) приведем ее к безразмерной форме, введя следующие переменные.

Безразмерная концентрация инициатора:

$$x_0 = \frac{[M]_0}{A_i - A_o} \left[\frac{Q_p A_p R}{\rho c_p (E_i - E)} \right]^2 [I].$$

Безразмерная температура смеси:

$$y = RT / (E_i - E).$$

Безразмерное время:

$$\tau = [M]_0 A_i t.$$

Имеем:

$$\frac{dx}{d\tau} = -x e^{-(1+u)/y} + \nu(x_0 - x); \quad (5.7)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = x^{1/2} e^{-(1+u)/y} + \nu(1+\omega)(y_0 - y), \quad (5.8)$$

где u – безразмерная энергия активации.

$$u = \frac{E}{E_n - E}; \quad \nu = \frac{G}{A_n [M]_0 V}; \quad \omega = \frac{SK}{G \rho c_p};$$

$$x_0 = \frac{[M]_0}{A_n A_0} \left[\frac{Q_p A_p R}{\rho c_p (E_n - E)} \right]^2 [1]_0; \quad y_0 = \frac{R(SKT_{ст} + G \rho c_p T)}{(E_n - E)(SK + G \rho c_p)}$$

Основными задачами при исследовании математической модели реактора смешения являются определение числа и устойчивости стационарных состояний системы, выявление особенностей статики реактора, анализ влияния входных параметров процесса на его устойчивость.

5.2.1. Состояния равновесия системы

Получить аналитическое решение в квадратурах системы дифференциальных уравнений (5.7), (5.8) не удастся из-за их нелинейности. Поэтому при исследовании использовались методы качественной теории дифференциальных уравнений.

Так как практический смысл имеют только положительные значения параметров (концентрация и температура в процессе всегда положительны), то мы будем рассматривать первую четверть фазовой плоскости x, y , определяемой уравнениями (5.7), (5.8). Координаты состояний равновесия находятся из условия:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{dy}{d\tau} = 0. \quad (5.9)$$

Обозначив первые части уравнений (5.7), (5.8) через $P(x, y)$ и $Q(x, y)$, условие (5.9) можно переписать в следующем виде:

$$P(x_s, y_s) = -x_s e^{-(1+u)/y_s} + \nu(x_0 - x_s) = 0; \quad (5.10)$$

$$Q(x_s, y_s) = x_s^{1/2} e^{-(1+u)/y_s} + \nu(1+\omega)(y_0 - y_s) = 0. \quad (5.11)$$

Из уравнения (5.10) имеем:

$$x_s = \frac{\nu x_0}{\nu + e^{-(1+u)/y_s}}$$

Подставив это выражение в (5.11) и проведя несложные преобразования, получим:

$$y_0 - y_s = \frac{1}{2\nu(1+\omega)} \left(\frac{\nu x_0}{\nu + e^{-(1+u)/y_s}} \right)^{1/2} e^{-u/y_s}. \quad (5.12)$$

Выражение (5.12) является статической характеристикой, показывающей связь между входной температурой смеси y_0 и равновесной температурой y_s . Эта статическая характеристика для различных значений входной концентрации инициатора x_0 показана на рис. 5.2.

Рассматриваемая система может иметь одно или три состояния равновесия. Их ординаты определяются абсциссами точек пересечения кривой (5.12) с прямой $y = \text{const}$.

Из рис. 5.2 видно, что при $x_0 = x_0^I$ статическая характеристика является однозначной монотонной кривой и, следовательно, в системе при данном y_0 возможно только одно состояние равновесия. При $x_0 = x_0^{II}$ кривая $y_0 = f(y_s)$ имеет два экстремума и, следовательно, для определенных значений y_0 (от y_0^I до y_0^{III}) в системе возможны три различных состояния равновесия. Для значений $y_0 < y_0^I$ возможно только одно состояние равновесия [одно пересечение прямой $y_0 = \text{const}$ с кривой (5.12)]. Для значений $y_0^I < y_0 < y_0^{III}$ в системе возможны три состояния равновесия (прямая $y_0 = \text{const}$ пересекает кривую в трех точках). Так, $y_0 = y_0^{II}$ соответствуют три возможных значения равновесной температуры: $y_s^I, y_s^{II}, y_s^{III}$. Какое из них в действительности будет иметь место, зависит от начальных условий. При увеличении y_0 до значений $y_0 > y_0^{III}$ в системе возможно только одно состояние равновесия. При $x = x_0^{III}$ одно состояние равновесия может существовать только при больших значениях входной температуры ($y_0 > y_0^{III}$).

Граничный случай, когда прямая $y_0 = \text{const}$ касается кривой (5.12), соответствует изменению числа состояний равновесия в системе. Значения параметра, при которых происходит изменение числа состояний равновесия в системе, называют бифуркационными, а соответствующие им точки кривой (5.12) – точками бифуркации. Если мы будем медленно

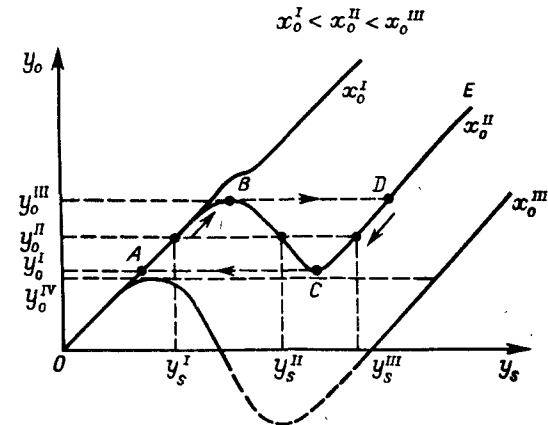


Рис. 5.2. Статические характеристики реактора

и непрерывно изменять входную температуру y_0 , то в бифуркационных точках будут происходить скачкообразные переходы системы из одного состояния равновесия в другое и соответственно резкий разогрев (при переходе из состояния равновесия в точке B в состояние равновесия в точке D — см. рис. 5.2) или охлаждение реакционной смеси (переход из точки C в точку A).

Зависимость равновесной температуры y_s от входной y_0 для случая, когда в системе возможно несколько состояний равновесия, имеет гистерезисный характер. При увеличении y_0 от 0 до y_0^{III} ($0 < y_0 < y_0^{III}$) состояния равновесия находятся сначала на участке кривой OB , при дальнейшем росте y_0 состояния равновесия будут на участке кривой DE . Переход с участка кривой OB на участок кривой DE осуществляется в точке бифуркации B при $y_0 = y_0^{III}$. При обратном движении, т.е. при уменьшении y_0 , мы будем двигаться сначала по участку EC , затем в точке бифуркации C при $y_0 = y_0^I$, т.е. при меньшей, чем в предыдущем случае входной температуре ($y_0 < y_0^{III}$), переходим на участок OA .

5.2.2. Исследование устойчивости системы и определение областей различных режимов работы

Исследование устойчивости системы (5.10), (5.11) выполняется с помощью первого метода Ляпунова. Пусть x_s и y_s — координаты исследуемого состояния равновесия на плоскости xu . Найдем уравнения для x и y , подставив новые переменные в уравнения (5.10) и (5.11). Величины ξ и η связаны с переменными x и y уравнениями:

$$x = x_s + \xi,$$

$$y = y_s + \eta.$$

Правые части уравнений (5.10) и (5.11) являются аналитическими функциями в некоторой области около рассматриваемого состояния равновесия, поэтому их можно разложить в ряд Тейлора относительно этого состояния равновесия.

Учитывая это и пренебрегая членами высших степеней, т.е. делая допущение о малости отклонений от состояния равновесия, получим систему двух линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами.

$$\frac{d\xi}{d\tau} = a\xi + b\eta, \quad (5.13)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = c\xi + d\eta, \quad (5.14)$$

где a, b, c, d — коэффициенты ряда Тейлора.

$$a = P'_x(x_s, y_s); \quad b = P'_y(x_s, y_s); \\ c = Q'_x(x_s, y_s); \quad d = Q'_y(x_s, y_s).$$

Характеристическое уравнение для данной системы будет:

$$\lambda^2 - (a+d)\lambda + (ad - bc) = 0.$$

Условия устойчивости системы (5.13), (5.14) соответственно записываются в виде:

$$\Delta > 0; \quad \sigma > 0, \text{ где } \Delta = ad - bc; \quad \sigma = -(a+d).$$

Граница устойчивости определяется из условий:

$$\Delta = 0; \quad (5.15) \quad \sigma = 0. \quad (5.16)$$

Кривые (5.15), (5.16) позволяют разбить плоскость входных параметров системы — входная температура y_0 , входная концентрация инициатора x_0 — на ряд областей, отличающихся друг от друга числом и характером устойчивости состояний равновесия. Пример такой разбивки приведен на рис. 5.3. Исследование показывает, что области 1 и 2 соответствуют одному состоянию равновесия: область 1 — устойчивому; 2 — неустойчивому; области 3–6 — трем состояниям равновесия; в области 3 два из них устойчивы, одно неустойчиво; в областях 4, 5 — два неустойчивых и одно устойчивое состояние; в области 6 все три состояния равновесия неустойчивы [71].

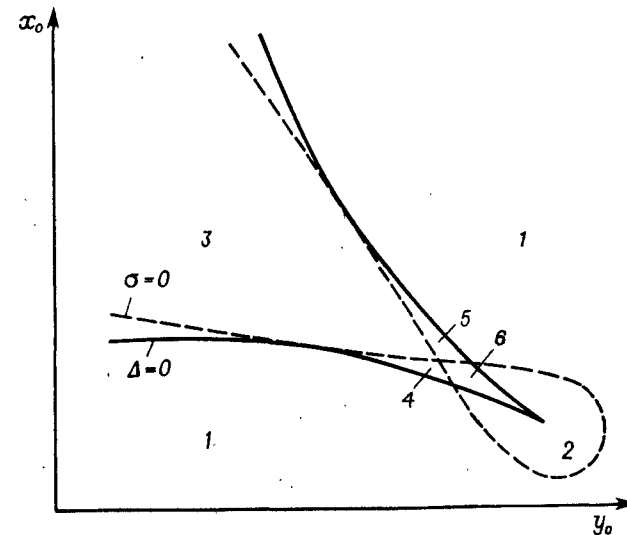


Рис. 5.3. Области различных режимов работы реактора

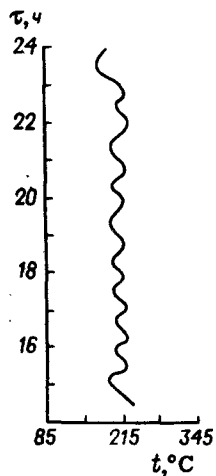


Рис. 5.4. Регистрация автоколебаний в реакторе

Интересной особенностью рассматриваемого объекта, обнаруженной Вольтером [75], является возможность возникновения в реакторе полимеризации автоколебаний — незатухающих периодических колебаний температуры и концентрации реагента в реакторе. На рис. 5.4 представлена регистрация периодических колебаний температуры в промышленном реакторе. Амплитуда колебаний составляет 25–30 °С, их период — 40–50 мин. Анализ математической модели реактора показывает [71], что автоколебательным режимам соответствуют области 2 и 6 на рис. 5.3. Изменения входных параметров (входной температуры и входной концентрации инициатора) приводят к переходу в другую область функционирования реактора и прекращению автоколебаний.

В ряде случаев реактор смешения в производстве ПЭВД рассматривается как аппарат, работающий в полусегрегационном режиме [73]. При этом предполагается, что по концентрации в реакторе осуществляется режим полной сегрегации, а по температуре — максимум смешения, т.е. температура однородна по всему объему реактора, а входные концентрации этилена и инициатора должны определяться через усреднение решений уравнений по плотности распределения времен пребывания $P(\tau)$, которое предполагается известным для изучаемого аппарата. Модель статки такого реактора включает уравнение теплового баланса вида (5.6) при условии $dT/dt = 0$ и уравнения для расчета концентраций:

$$\bar{C}_i = \int_0^{\infty} P(\tau) C_i(\tau) d\tau; \quad i = 1, 2 \text{ (этилен, инициатор)}, \quad (5.17)$$

где τ — время; $C_i(\tau)$ — решения кинетических уравнений для концентраций мономера ($i = 1$) и инициатора ($i = 2$); C_i — концентрации мономера ($i = 1$) и инициатора ($i = 2$) на выходе из реактора; T — температура; $P(\tau)$ — плотность распределения времен пребывания частиц реакционной смеси для выходного сечения реактора.

Сравнительный анализ результатов по исследованию устойчивости с помощью математических моделей (5.5), (5.6) и (5.6), (5.17) показывает, что модели (5.5), (5.6) дают более жесткие условия устойчивости. Качественный характер результатов при этом не изменяется. Поэтому анализ устойчивости обычно целесообразно выполнять с помощью более простой модели идеального перемешивания, получая при этом достаточные условия устойчивости для полусегрегационной модели реактора.

Более точные расчеты количественных характеристик — температуры в реакторе, достигаемой в нем конверсии этилена — целесообразно

проводить с помощью полусегрегационной модели типа (5.6), (5.17), которая дает лучшее совпадение с экспериментальными данными. Пример такого расчета рассмотрен в работе [74] при анализе работы цепочки реакторов — аппарат смешения — трубчатый реактор.

5.3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРУБЧАТОГО РЕАКТОРА

5.3.1. Однозонный трубчатый реактор

Математическая модель однозонного трубчатого реактора [76] составлена в предположении об осуществлении в реакторе режима идеального вытеснения. Модель статки процесса использовалась для расчета производительности реактора, анализа взаимосвязей основных параметров процесса и влияния конструктивных размеров реактора на его производительность. Модель включает уравнения кинетики для мономера и инициатора по длине реактора и уравнение теплового баланса реактора. Модель имеет следующий вид:

$$\frac{dx}{dl} = -a_1 \exp\left(-\frac{b_1}{z}\right) zy^{1/2}, \quad (5.18)$$

$$\frac{dy}{dl} = -a_2 \exp\left(-\frac{b_2}{z}\right) y, \quad (5.19)$$

$$\frac{dz}{dl} = -a_3 \exp\left(-\frac{b_1}{z}\right) xy^{1/2} + a_4(z - z_0), \quad (5.20)$$

где x — концентрация мономера; y — концентрация инициатора; z — температура; l — координата по длине реактора.

$$x = [M]/[M]_0; \quad y = [I]/[M]_0; \quad z = T; \quad a_1 = A_0[M]_0; \quad a_2 = A_1[M]_0; \quad a_3 = A_0[M]_0 Q_p; \\ a_4 = -4K/\pi d_{\text{вн}} c_p \rho; \quad b_1 = -(E_0 + \Delta V \Delta p)/R; \quad b_2 = E/R,$$

где $d_{\text{вн}}$ — внутренний диаметр труб реактора; ΔV — объем активации; Δp — перепад давления между начальным и рабочим давлением.

Схема моделируемого реактора и принятые обозначения приведены на рис. 5.5. В качестве управляющих воздействий рассматривались

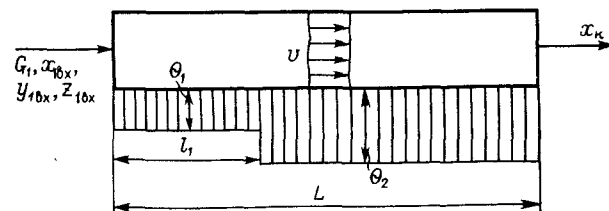


Рис. 5.5. Схема моделирования однозонного трубчатого реактора

температура теплоносителя в рубашке реактора, которая разделена на две зоны, исходная концентрация инициатора, длина зон рубашки реактора. Кинетические константы и коэффициенты в модели были определены на основе экспериментальных исследований. Изменение давления учитывалось по опытным данным о давлении в начале и конце реактора. При этом принималось, что этот перепад пропорционален длине реактора. При моделировании накладывались ограничения на допустимую область изменения управляющих воздействий и фазовую координату — температуру.

В качестве критерия оптимальности было принято обеспечение максимума превращения этилена в полиэтилен, чему соответствует минимум значения концентрации этилена на выходе из реактора $x_{\text{к мин}}$.

Искомое значение критерия оптимальности определяется интегрированием системы (5.18)–(5.20) при следующих начальных условиях:

$$x(0) = x_{1\text{вх}} = 1; \quad y_0 = y_{1\text{вх}}; \quad z_0 = z_{1\text{вх}}.$$

Интервал интегрирования l изменяется в пределах $0 \leq l \leq L$ (от 0 до L/V , где V — скорость реакционной смеси по реактору; L — длина реактора).

Параметр Θ (температура теплоносителя) принимает одно из двух независимо варьируемых значений Θ_1 и Θ_2 , переключаемых в зависимости от того, попадает ли рассматриваемый участок реактора в пределы первой или второй зоны рубашки реактора.

Рассматриваемая задача сводится к отысканию экстремума (минимума) функции нескольких переменных. Эту задачу решали методом наискорейшего спуска.

С практической точки зрения представляет интерес как отыскание оптимума, так и выявление вида функции вблизи экстремума (крутой или пологий экстремум), влияние на его характер варьирования отдельных параметров и ограничений.

Вначале исследовали влияние на достигаемую конверсию (конечную концентрацию этилена $x_{\text{к}}$) двух основных технологических параметров: входной концентрации инициатора $y_{1\text{вх}}$ и температуры теплоносителя, которую принимали одинаковой для обеих зон рубашки реактора ($\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta$), т. е. надо найти минимум функции:

$$x_{\text{к}} = f(y_{1\text{вх}}, \Theta). \quad (5.21)$$

Результаты вычислений конечной концентрации этилена на выходе из реактора при варьировании Θ и $y_{1\text{вх}}$ представлены на рис. 5.6 в виде линий равных $y_{1\text{вх}} = \text{const}$. Как видно из графиков, зависимость выхода полиэтилена от температуры теплоносителя Θ при постоянной входной концентрации инициатора $y_{1\text{вх}}$ имеет точки экстремума. Этот результат подтверждается и при экспериментальном исследовании процесса. Из формы кривой для каждого из $y_{1\text{вх}} = \text{const}$ следует, что выход полиэтилена

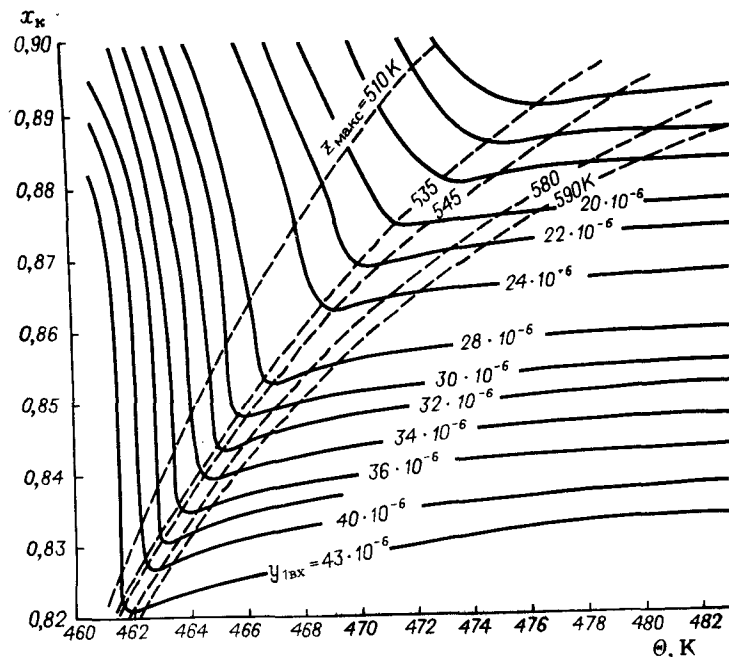


Рис. 5.6. Влияние температуры теплоносителя и концентрации инициатора на производительность реактора

резко возрастает (конечная концентрация этилена $x_{\text{к}}$ падает) при повышении температуры Θ до некоторого экстремального значения, а затем незначительно снижается. Поэтому отклонение температуры Θ в сторону ее понижения от экстремального значения вызывает значительно большие потери в производительности, чем повышение Θ относительно точки экстремума.

На этом же графике нанесены линии, соединяющие точки, в которых максимальная температура в реакторе имеет фиксированное значение. Как видно из графика, линии $z_{\text{max}} = \text{const}$ сдвигаются вправо при возрастании температуры теплоносителя Θ , причем линии $z_{\text{max}} = 535$ – 555 K, которые близки к рабочему режиму реактора, проходят примерно через вершины экстремумов. Следовательно, оптимальный (по температуре теплоносителя) режим работы реактора будет выходить из ограничения по максимальной температуре в реакторе лишь тогда, когда значения для этого ограничения $z_{\text{max}} \leq 535 \div 555$ K.

Исследование влияния двух зон обогрева с различными значениями температур в каждой из них (Θ_1 и Θ_2) и различным соотношением длин зон подогрева показало, что разделение рубашки реактора на две зоны

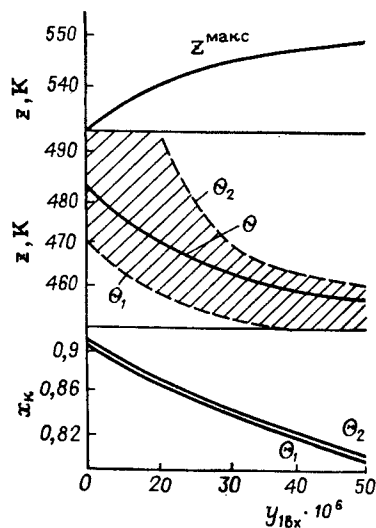


Рис. 5.7. Влияние температуры по зонам теплоносителя на концентрацию этилена

и варьирование температуры в каждой из зон рубашки в отдельности не приводит к сколько-нибудь заметному увеличению производительности реактора с одним начальным вводом инициатора и газа. Результаты этого исследования иллюстрируются рис. 5.7. В процессе вычислительного эксперимента были раскреплены найденные ранее одинаковые температуры $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta$ и введена новая переменная γ , характеризующая соотношение длин двух зон обогрева. Определяем экстремум (минимум) функции:

$$x_K = f(y_{\text{вх}} \Theta_1, \Theta_2, \gamma). \quad (5.22)$$

Для минимизации, как и в предыдущем случае, использовали метод наискорейшего спуска. Ограничение на фазовую координату — максимальную температуру в реакторе ($z(l) \leq z^{\max}$) — учитывали введением функции штрафа, которую прибавляли к значению критерия (5.22). В качестве начальных значений Θ_1 и Θ_2 в программе оптимизации были взяты значения $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta^{\text{опт}}$, найденные ранее и соответствующие различным начальным значениям $y_{\text{вх}}$. Сплошная линия внутри заштрихованной области на рис. 5.7 проведена через значения $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta^{\text{опт}}$. Она соответствует кривой, проведенной через точки экстремумов на рис. 5.6. Заштрихованная область показывает, в каких пределах изменились новые оптимальные значения $\Theta_1^{\text{опт}}$, $\Theta_2^{\text{опт}}$ в процессе оптимизации (5.22). Однако значения самой функции x_K при этом очень близки и различаются лишь в 3-м или 4-м знаке. Таким образом, для однозонного реактора нецелесообразно применение достаточно сложной секционированной системы теплосъема.

Значительный интерес при решении задачи оптимального конструирования трубчатого реактора представляет собой выявление связи между конверсией $(1 - x_K)$, достигаемой в реакторе, и внутренним диаметром труб реактора. Эта зависимость для различных входных температур показана на рис. 5.8, а. Три кривые на этом рисунке характеризуют неадиабатический режим работы реактора при различных значениях входной температуры смеси в реактор. В адиабатическом режиме (штриховая прямая) конверсия, достигаемая в реакторе, от его диаметра не зависит и определяется значением входной температуры в реактор.

Как видно из рис. 5.8, а, с ростом входной температуры реакционной смеси конверсия снижается, так как при этом снижается количество теплоты, отводимой с потоком вещества через реактор. Конверсия для реактора с трубами большого диаметра (более 30 мм) практически постоянна и определяется температурой смеси на входе в реактор. Это объясняется тем, что при больших внутренних диаметрах труб реактора теплота реакции в основном отводится с потоком реакционной смеси.

Более полно зависимость конверсии, достигаемой в реакторе, от температуры реакционной смеси на входе в реактор для различных диаметров его труб представлена на рис. 5.8, б. С увеличением диаметра труб реактора конверсия падает. Это связано с тем, что с ростом диаметра изменяются условия теплоотвода в реакторе, так как объем реактора и площадь поверхности теплопередачи изменяются неодинаково; кроме того, с ростом внутреннего диаметра труб реактора увеличивается толщина его стенки. Оба эти обстоятельства приводят к ухудшению съема теплоты в реакторе. Характер зависимости конверсии от внутреннего диаметра труб реактора не изменяется для различных входных температур реакционной смеси. При адиабатическом режиме работы реактора зависимость конверсии от входной температуры реакционной смеси

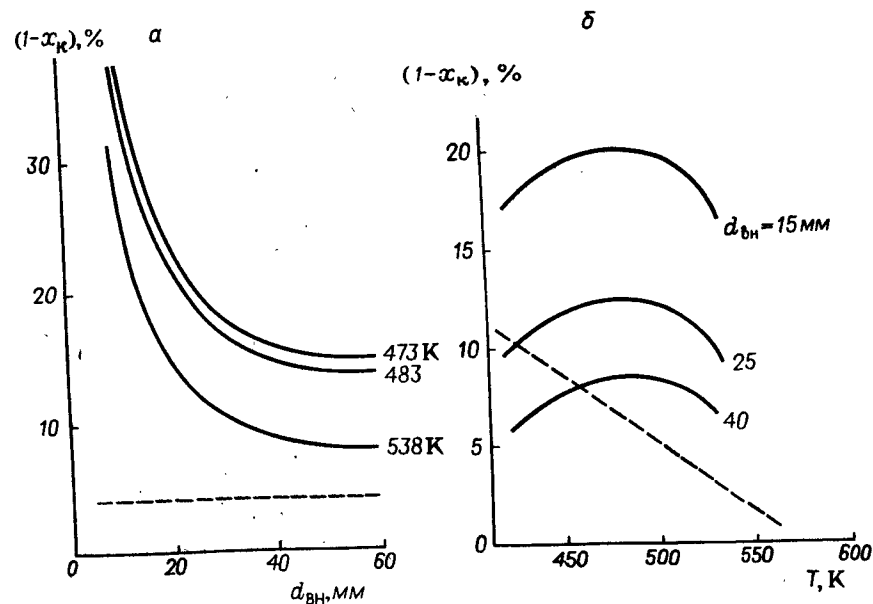


Рис. 5.8. Зависимость конверсии от внутреннего диаметра труб реактора (а) и входной температуры реакционной смеси (б):

----- адиабатический режим

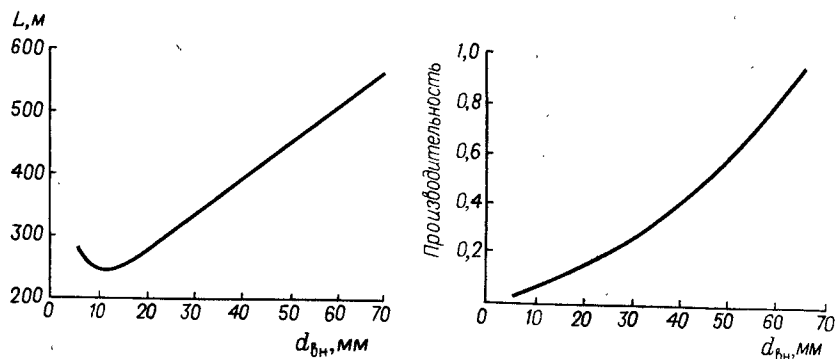


Рис. 5.9. Зависимость оптимальной длины реактора от внутреннего диаметра его труб. Входная температура 180°C

Рис. 5.10. Зависимость производительности реактора от внутреннего диаметра его труб. Входная температура 145°C

линейна, так как отвода теплоты через стенку реактора нет и конверсия определяется только разностью температур на входе и выходе реактора.

Оптимальная длина реактора с ростом внутреннего диаметра его труб при малых диаметрах (до 15 мм) несколько уменьшается (рис. 5.9), а затем линейно увеличивается с ростом диаметра.

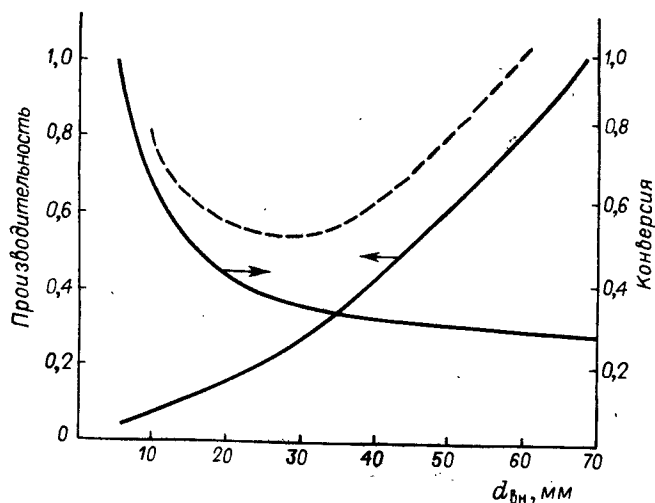


Рис. 5.11. Выбор оптимального внутреннего диаметра труб реактора. Входная температура 160°C

Анализ изменения при варьировании диаметра труб реактора его производительности, которая равна произведению конверсии на расход реакционной смеси, показывает, что с ростом диаметра увеличивается и производительность реактора (рис. 5.10). Это объясняется тем, что с ростом внутреннего диаметра труб реактора для обеспечения постоянной скорости смеси в реакторе увеличивается ее расход, причем в большей степени, чем падает конверсия при увеличении диаметра труб реактора.

Таким образом, с ростом диаметра труб реактора его производительность растет, а конверсия падает. Причем такая зависимость сохраняется для практически всего допустимого интервала входных температур реакционной смеси и длин реактора. Значит, в широкой области значений переменных процесса должно существовать такое значение диаметра труб реактора, которое наилучшим образом удовлетворяло бы обоим этим критериям. Естественно, что оптимальный диаметр труб зависит от значимости каждого из критериев; необходимо решить, что более важно: повышение конверсии или производительности проектируемого реактора. При равной значимости этих критериев оптимальным в широком интервале входных температур является внутренний диаметр труб реактора 30–35 мм (рис. 5.11).

5.3.2. Многозонный трубчатый реактор

Многозонный трубчатый реактор отличается тем, что в нем по длине реактора с целью повышения его производительности предусматривается несколько точек дополнительного ввода свежей реакционной смеси. От выбора числа таких вводов и мест их расположения существенно зависит производительность реактора. Варьируя длину, диаметры зон реактора и распределение реакционной смеси по вводам, можно значительно увеличить выход полиэтилена. При этом решается задача как выбора оптимального режима, так и оптимального конструирования реактора.

Математическая модель многозонного реактора аналогична рассмотренной выше модели однозонного реактора, если принять ее для одной из зон реактора и пересчитывать начальные условия при переходе от данной зоны к последующей [70].

В первый ввод (в начало реактора) подается поток G_1 с концентрацией этилена $[M]_{01}$, варьруемой концентрацией инициатора $[I]_{01}$ и температурой реакционной смеси на входе T_{01} . Распределение потоков по зонам реактора характеризуется коэффициентами $\psi_i = G_i/G$ ($i = 1, 2, \dots, n$ — число зон). Концентрация этилена в потоках, подаваемых в зоны, постоянна и равна 1, а после смешения основного и дополнительного бокового („подпитывающего“) потоков рассчитывается следующим образом:

$$[M]_i = \frac{G_{0i} + G_{i-1}[M]_{\kappa(i-1)}}{G_i}, \quad (5.23)$$

где $G_i = G_{i-1} + G_{0i}$.

Начальные концентрации инициатора $[I]_i$ в каждой зоне варьируются. Концентрация инициатора во вводимом потоке определяется по формуле:

$$[I]_{0i} = \frac{[I]_i G_i - G_{i-1} [I]_{\kappa(i-1)}}{G_{0i}}. \quad (5.24)$$

Начальные температуры в каждой зоне реактора — температуры смешения — задаются из технологических соображений, а затем рассчитывается требуемая для этого температура реакционной смеси в подпитывающих потоках по зонам реактора:

$$T_{0i} = \frac{T_i G_i - T_{i-1} G_{i-1}}{G_{0i}}. \quad (5.25)$$

Предполагается, что водяная рубашка имеет столько же зон, сколько и реактор. Длины зон рубашки и реактора одинаковы, причем варьируемые температуры теплоносителя Θ принимаются постоянными вдоль каждой зоны рубашки. Внутренние диаметры труб реактора для каждой из зон реактора выбирали таким образом, чтобы скорости потоков в зонах были одинаковы. Уравнения (5.18) — (5.20) вместе с (5.23) — (5.25) и уравнениями для расчета коэффициента теплопередачи в реакторе и плотности реакционной смеси представляют математическую модель реактора.

В качестве критерия оптимальности, как и ранее, принимается максимальная степень превращения этилена в полиэтилен за один проход газа через реактор, т.е. минимум концентрации этилена M_{κ} на выходе из реактора.

При решении задачи налагаются ограничения на фазовую координату T (температуру в реакторе), общий расход и скорость реакционной смеси, а также на температуру реакционной смеси в боковых потоках T_{0i} :

$$T < T_{\max}; \quad \Sigma G_i = G; \quad \nu_A < \nu < \nu_G; \quad T_{0i} > T_{0i}^{\min}$$

Моделирование показало, что конверсия быстро возрастает с повышением температуры по длине реактора, а затем после достижения максимальной температуры увеличивается незначительно. Поэтому было предложено делать дополнительные вводы газа в реактор в точки с максимальной температурой. К такому же выводу о выборе длины зоны реактора в соответствии с координатой максимума температуры приводит анализ чувствительности концентрации мономера в конце реактора $[M]_{\kappa}$ к варьированию точки ввода в реактор (рис. 5.12): изменение

Рис. 5.12. Чувствительность концентрации мономера к точке ввода реакционной смеси:

1 — изменение концентрации мономера в конце реактора; 2 — кривая чувствительности

знака чувствительности $\frac{\partial M_{\kappa}}{\partial l_i}$

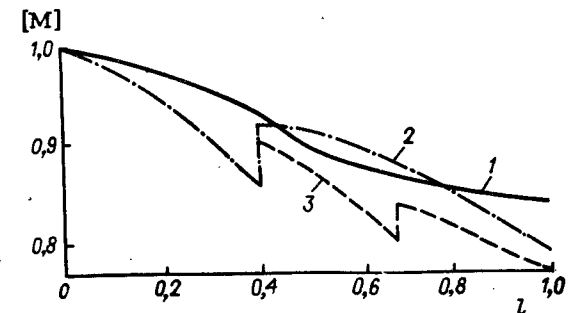
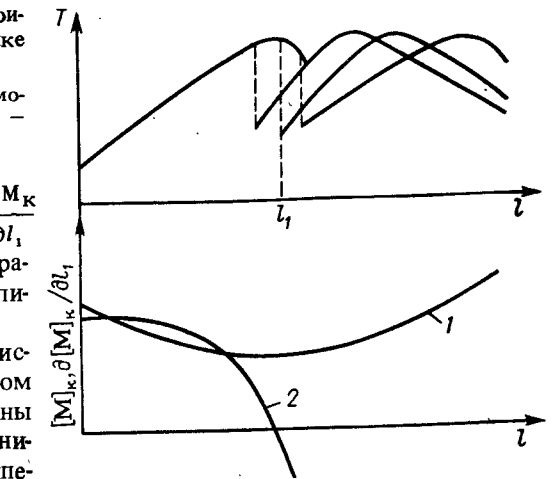
происходит вблизи температурного максимума по длине реактора.

Таким образом, в исследуемом многозонном трубчатом реакторе длины зон определялись положением точек максимума температурного профиля. Результаты моделирования показывают, что наибольшее влияние на общую длину и производительность реактора оказывает количество смеси, подаваемой в первую зону.

Однозонный реактор дает всегда меньшую производительность, чем многозонный. Например, однозонный реактор при максимальной температуре ($\sim 300^\circ\text{C}$) обеспечивает конверсию этилена 16%. При двухзонной конструкции и половинном потоке в каждую зону конверсия увеличивается на 6% и достигает 22% при той же T_{\max} . При двух боковых вводах и $l_1 = 0,5$; $l_2 = l_3 = 0,25$ конверсия этилена достигает 25% при более низких максимальных температурах в зонах. О конверсии, достигаемой в реакторах с одинаковой длиной и разным числом вводов можно судить по рис. 5.13.

Если принять, что температура реакционной смеси в начале каждой зоны может быть обеспечена постоянной за счет охлаждения на входе реакционной смеси, то при передаче в каждую последующую зону меньшего или равного (по сравнению с предыдущей) количества дополнительного этилена конверсия увеличивается в каждой последующей зоне. Конверсия при таких распределениях потока резко возрастает,

Рис. 5.13. Изменение концентрации мономера по длине однозонного (1), двухзонного (2) и трехзонного (3) реакторов



$$\frac{d[A]}{dl} = -F(\rho, \nu)(k_{пА}[A]S_R); \quad (5.28)$$

$$\frac{dS_R}{dl} = F(\rho, \nu)\{k_{и}[M][I] - 2(k_{о,р} + k_{о,д})S_R^2\}; \quad (5.29)$$

$$\frac{dT}{dl} = F_1(\rho, \nu, c_p)\{k_p[M]S_R(-\Delta H)\} - \frac{4\alpha(T - T_w)}{\rho c_p \nu a}, \quad (5.30)$$

где ρ – плотность смеси в реакторе; ν – скорость потока смеси в реакторе; k – константы скоростей элементарных реакций ($k_{о,р}$ и $k_{о,д}$ – константы скорости обрыва цепи рекомбинацией и диспропорционированием); $[M]$, $[I]$, $[A]$ – концентрации мономера, инициатора и модификатора соответственно; l – текущая координата длины реактора; T – температура смеси в реакторе; T_w – температура внутренней стенки реактора; c_p – удельная теплоемкость; ΔH – изменение энтальпии; a – коэффициент теплоотдачи от стенки к реакционной смеси.

Уравнения (5.26) ÷ (5.30) представляют собой основную часть общей модели, которая может быть использована для решения задач проектирования реактора и определения рассмотренных выше технологических параметров при критериях оптимальности, не учитывающих параметры состава и молекулярной структуры полимера.

Модуль расчета статистических моментов ММР состоит из дифференциальных уравнений, описывающих изменение по длине реактора суммарных концентраций полимерных молекул S_{Π} и $2k$ уравнений статистических моментов распределения активных радикалов λ_R^k и полимерных молекул λ_{Π}^k :

$$\frac{dS_{\Pi}}{dl} = F(\rho, \nu)[k_{пА}S_R[A] + k_o[M]S_R + k_{пв}^2S_R^2 + 2(k_{о,д} + k_{о,р})S_R^2]; \quad (5.31)$$

$$\frac{d\lambda_R^k}{dl} = F(\rho, \nu)[k_{и}[M][I]S_R^{-1}(1 - \lambda_R^k) + k_o[M](1 - \lambda_R^k) + k_{пА}[A](1 - \lambda_R^k) + k_{пв}^2S_R(1 - \lambda_R^k) + k_p \sum_{b=0}^{k-1} \left(\frac{k}{b}\right) \lambda_R^b]; \quad k=2, 3, \dots \quad (5.32)$$

$$\frac{d\lambda_{\Pi}^k}{dl} = F(\rho, \nu)[k_o(\lambda_R^k - \lambda_{\Pi}^k[M]) + k_{пв}^2S_R(\lambda_R^k - \lambda_{\Pi}^k) + 2k_{о,д}S_R + 2k_{о,р}S_{\Pi} \left(\sum_{b=0}^k \left(\frac{k}{b}\right) \lambda_R^{k-b} - \lambda_{\Pi}^k\right)] S_R S_{\Pi}^{-1}; \quad k=1, 2, 3, \dots \quad (5.33)$$

По статистическим моментам λ_{Π}^k непосредственно рассчитывают важнейшие показатели ММР: среднечисленную M_n и среднемассовую M_w молекулярные массы и степень полидисперсности γ . В случае

но при этом максимальная температура значительно повышается при одних и тех же параметрах режима. Однако для получения постоянных показателей качества полимера необходимо поддерживать максимальную температуру в реакторе по зонам на одном уровне.

При современной технологии производства температура смеси в боковых потоках не может быть ниже определенного предела. При этом условия в первую зону реактора нельзя подавать больше четверти общего потока реакционной смеси и в каждую последующую зону должно поступать такое же количество смеси или большее, чем в предыдущую.

Сравнение трех- и четырехзонного реакторов с одинаковой подачей реакционной смеси в первую зону показывает, что при значительном увеличении длины четырехзонного реактора его производительность повышается незначительно. Производительность трехзонного реактора выше, чем четырехзонного, в том случае, если в его первую зону подается большее количество смеси, т.е. влияние распределения потоков по зонам оказывается более сильным, чем выбор числа зон.

При неправильном выборе параметров режима длина реактора может не полностью использоваться или, наоборот, реакция полимеризации будет обрываться при максимальной скорости образования полимера. Поэтому при моделировании определяли влияние давления, температуры теплоносителя, концентрации инициатора в каждой зоне на конеч-

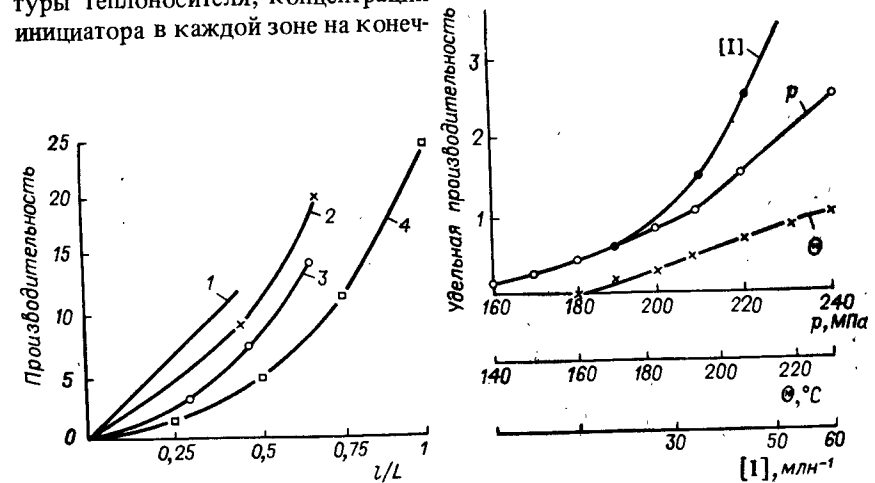


Рис. 5.14. Зависимость производительности от длины трех- (1, 2) и четырехзонного (3, 4) реактора; в первую зону подается 12,5% (1, 3) и 25% (2, 4) общего реакционного потока

Рис. 5.15. Зависимость удельной производительности реактора от температуры теплоносителя (Θ), давления (p) и концентрации инициатора $[I]$

ную производительность и длину реактора. На рис. 5.14 показана зависимость производительности от нормированной длины реактора, а на рис. 5.15 от параметров режима для первой зоны реактора (для остальных зон эта зависимость имеет аналогичный характер). Длина первых трех зон изменяется в пределах 8% нормированной длины, общая же длина реактора более чувствительна к изменению режимных параметров.

В промышленности выпускается ряд марок ПЭВД. Каждая марка требует определенного технологического режима. Оптимальная конструкция реактора для выпуска одной марки может оказаться неоптимальной для другой марки. Поэтому в конструкции боковых вводов необходимо предусмотреть несколько разветвлений на некотором расстоянии друг от друга [70].

5.3.3. Математическая модель процесса получения полиэтилена с учетом параметров молекулярной структуры полимера*

Развитие математических моделей полимерных процессов [77, 78] позволяет рассчитывать показатели структуры полимера по математической модели процесса, основой которой является многостадийная кинетическая схема образования полимерной молекулы (см. гл. 4). В результате такого моделирования удается не только рассчитать показатели структуры полимера (среднечисленную и среднемассовую молекулярные массы, а также значения длинноцепной и короткоцепной разветвленности и винилиденовой ненасыщенности), но и установить влияние различных условий проведения процесса на формирование структуры, а следовательно, и свойств полимера.

Рассмотрим постановку задачи и некоторые результаты расчета с помощью математического моделирования параметров молекулярной структуры полиэтилена, получаемого в трубчатом реакторе при высоком давлении. Математическая модель статики реактора, построенная на основании кинетической схемы процесса, представляет собой систему нелинейных дифференциальных, интегральных и алгебраических уравнений и состоит из четырех основных модулей [79].

Модуль расчета основных параметров процесса включает систему дифференциальных уравнений материальных балансов для мономера М, инициатора I, модификатора А, суммарной концентрации активных радикалов S_R и уравнение теплового баланса:

$$\frac{d[M]}{dl} = -F(\rho, \nu)(k_{и}[M][I] + k_p[M]S_R + k_o[M]S_R); \quad (5.26)$$

$$\frac{d[I]}{dl} = -F(\rho, \nu)(k_{и}[M][I]); \quad (5.27)$$

необходимости ММР может быть восстановлено по моментам λ_k^M с использованием полиномов Лагерра. При составлении уравнений (5.26)–(5.33) из-за математических сложностей не учитывалась реакция передачи цепи через полимер, которая существенно влияет на ММР. Эта реакция была учтена в уравнениях расчета параметров структуры полимера.

Модуль расчета параметров структуры полимера предназначен для расчета короткоцепной и длинноцепной разветвленности (КЦР и ДЦР), а также винилиденовой ненасыщенности (ВН). Он состоит из интегральных выражений для их относительных концентраций:

$$КЦР = \frac{1}{\rho(1-[M]_k)} \int_{[M]_0}^{[M]_k} \frac{k_{пв}}{k_p} \frac{1}{[M]} d[M]; \quad (5.34)$$

$$ДЦР = \frac{1}{\rho(1-[M]_k)} \int_{[M]_0}^{[M]_k} \frac{k_{пп}}{k_p} \left(\frac{1-M}{M} \right) d[M]; \quad (5.35)$$

$$ВН = \frac{1}{\rho(1-[M]_k)} \int_{[M]_0}^{[M]_k} \left(\frac{k_{пв}}{k_p} \frac{1}{[M]} \right)^2 d[M]. \quad (5.36)$$

Уравнения (5.34)–(5.36) были составлены на основе специальных теоретических и экспериментальных исследований процесса [50].

Модель расчета вспомогательных переменных процесса. Уравнения, входящие в модуль расчета параметров структуры, разработаны на основе экспериментальных исследований, проведенных на ряде промышленных установок производства ПЭВД. Сложность физических процессов, протекающих в реакторе полимеризации, наличие различных неконтролируемых возмущений, отсутствие полной информации о фазовом состоянии реакционной смеси не позволили использовать аналитические выражения, такие, как уравнение баланса импульса для расчета перепада давления по длине реактора и критериальные уравнения для коэффициента теплопередачи с учетом термосопротивления пленки полимера на стенке реактора. Нами для этих целей было использовано приближенное описание, полученное на основании экспериментальных исследований режимов работы промышленных установок. Изменение реакционного давления по длине реактора определяли по уравнению (для каждой из зон реактора)

$$p(l) = p_0 - (p_0 - p_k)/L|l|. \quad (5.37)$$

где l – текущая координата длины реактора; p_0 и p_k – давление в начале и конце реактора.

* Раздел написан по результатам совместной работы с А. М. Савельевым.

Коэффициент теплопередачи задавали в виде ступенчатой функции координаты по длине каждой из зон реактора. Расчет плотности и удельной теплоемкости проводили по литературным данным.

Идентификацию модели проводили на основании экспериментальных данных, полученных на промышленном производстве, и данных лабораторного анализа ММР образцов ПЭВД для различных режимов работы установки. Задача идентификации решалась как задача минимизации функции многих переменных – поиска значений кинетических констант скоростей реакций элементарных стадий и значений коэффициента теплопередачи по длине реактора, обеспечивающих минимум функционала:

$$\Phi = \int_0^L \left(\frac{R^p(l) - R^3(l)}{R^3(l)} \right)^2 dl + \sum_1^n \left(\frac{Y_{k,n}^p - Y_{k,n}^3}{Y_{k,n}} \right)^2, \quad (5.38)$$

где $R(l)$ – вектор режимных переменных; Y_k – вектор выходных переменных; индексы p и 3 относятся к расчетным и экспериментальным значениям.

По модели (5.26) – (5.37) были рассчитаны параметры ММР и структуры полимера при варьировании основных входных переменных: реакционного давления, концентраций инициатора (кислорода) и модификатора (пропана).

Зависимость состава и структуры полимера от реакционного давления представлена на рис. 5.16, из которого следует, что увеличение давления приводит к повышению среднечисленной молекулярной массы M_w и степени полидисперсности γ . Это соответствует как теоретическим положениям реакции полимеризации этилена, так и практике проведения этой реакции в промышленных условиях, когда для получения более прочного и твердого полимера, характеризующегося более высокими

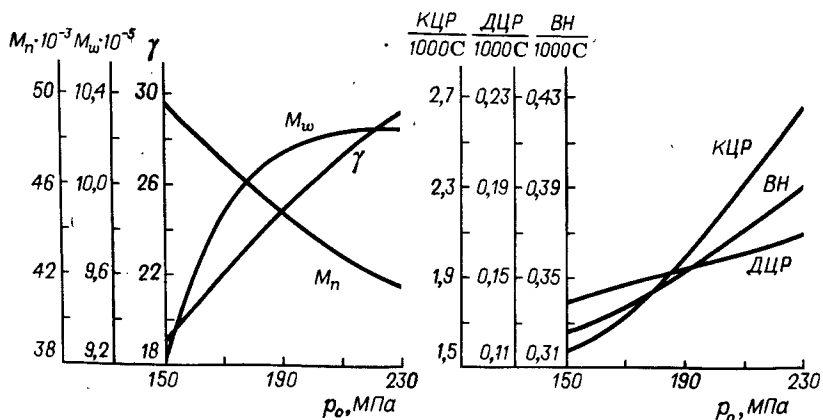


Рис. 5.16. Зависимость характеристик молекулярного состава и структуры полимера от давления

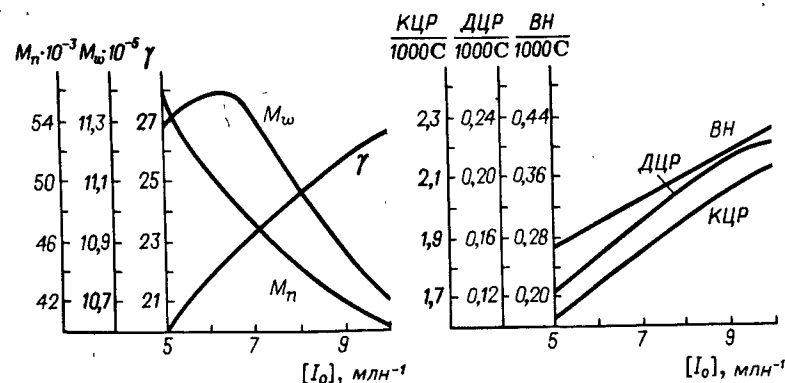


Рис. 5.17. Зависимость характеристик молекулярного состава и структуры полимера от начальной концентрации инициатора $[I_0]$.

значениями молекулярных масс, увеличивают давление в реакторе. Некоторое уменьшение M_n объясняется тем, что при расчетах по модели с увеличением давления возрастала и реакционная температура, вызвавшая уменьшение среднечисленной молекулярной массы M_n . В промышленных условиях при увеличении давления снижают концентрацию инициатора, сохраняя тем самым температуру в реакторе, и уменьшения M_n не происходит. Увеличение значений КЦР, ДЦР и ВН объясняется в данном случае, как и для M_n , существенным повышением (одновременно с увеличением давления) расчетной температуры (см. раздел 4.4).

На рис. 5.17 представлены зависимости показателей состава и молекулярной структуры полимера от начальной концентрации инициатора $[I_0]$. Увеличение концентрации инициатора повышает температуру в реакторе, что приводит к уменьшению средних молекулярных масс и увеличению степени полидисперсности. Незначительное увеличение среднечисловой молекулярной массы M_w при относительно низких значениях начальной концентрации, объясняется определенным соотношением между скоростями роста и обрыва цепи при низких (до 250°C) реакционных температурах. С увеличением концентрации кислорода температура реакции полимеризации в реакторе повышается, что приводит к расширению ММР и, следовательно, к увеличению степени полидисперсности.

Разработанная математическая модель позволяет рассчитать характер изменения параметров молекулярного состава и структуры полимера по длине двухзонного трубчатого реактора. На рис. 5.18 представлены расчетные профили M_n , M_w , γ и конверсии, а на рис. 5.19 для короткоцепной и длинноцепной разветвленности, а также винилиденовой ненасыщенности и реакционной температуры. Как видно из рис. 5.18, по мере

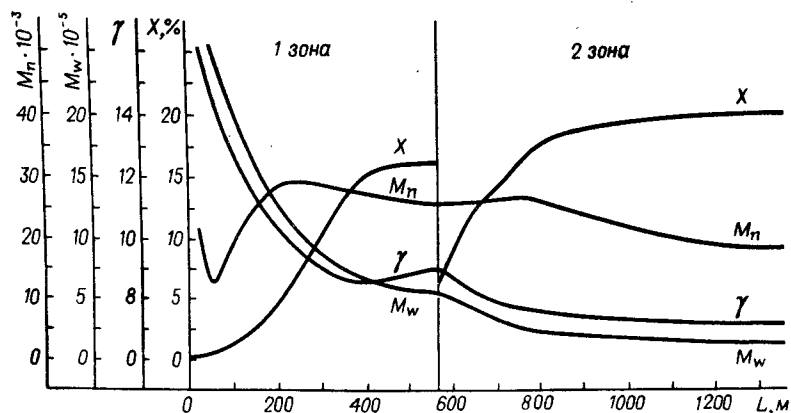


Рис. 5.18. Изменение параметров молекулярного состава полимера по длине трубчатого реактора:
X — конверсия этилена

продвижения реакционной массы по реактору значения M_w и γ убывают, а значения КЦР, ДЦР и ВН возрастают, причем наибольшие изменения характеристик полимера происходят на тех участках реактора, где скорость реакции полимеризации максимальна. Некоторое уменьшение относительного содержания структурных элементов в начале второй зоны реактора обусловлено снижением концентрации полимера на этом участке за счет разбавления этиленом, вводимым в эту зону.

В соответствии с расчетами в начале реактора при низких температурах происходит образование определенного количества полимера,

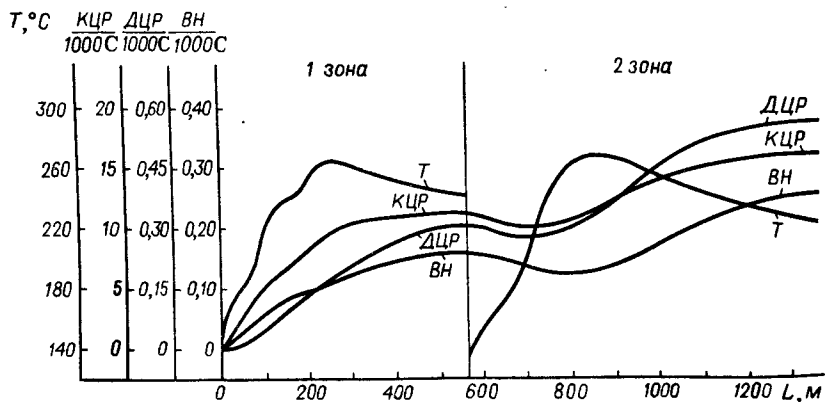


Рис. 5.19. Изменение параметров молекулярной структуры полимера по длине трубчатого реактора

характеризуемого очень высокими значениями M_n и M_w . Этот результат впервые получен нами при моделировании процесса синтеза ПЭВД. Наличие такого высокомолекулярного полиэтилена в ПЭВД, производимом в трубчатых реакторах, неоднократно отмечалось различными авторами при исследовании образцов ПЭВД и приписывалось обычно особенностям полимеризации в пристенном слое реактора [64]. Полученные нами данные указывают на возможность образования очень высокомолекулярного полиэтилена в ядре потока реакционной смеси при низкой температуре и высоком давлении. Эту возможность следует учитывать при разработке мероприятий по улучшению качества ПЭВД.

Глава 6

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

6.1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ АСУ УСТАНОВОК ПО ПРОИЗВОДСТВУ ПОЛИЭТИЛЕНА

Современные производства полиэтилена находятся на высоком уровне автоматизации и широко оснащены различными контрольно-измерительными приборами и средствами автоматики [80]. Эти традиционные системы автоматизации достаточно хорошо справляются с задачами стабилизации отдельных параметров и обеспечивают оператору необходимую информацию о режимах функционирования отдельных узлов установки. Кроме того, в связи с возможностью неустойчивых режимов работы реактора полимеризации в системе управления процессом предусматриваются специальные средства автоматической защиты процесса при аварийных ситуациях.

Частично отдельные задачи стабилизации параметров процесса были рассмотрены выше при описании технологии производства. В данной главе мы приведем лишь краткую характеристику применения средств вычислительной техники для решения задач контроля и управления процессом. Использование вычислительной техники позволяет устранить следующие принципиальные недостатки „традиционных” систем автоматики:

- 1) отсутствие централизованной обработки информации и ее компактного представления оператору для оценки им функционирования производства;
- 2) управление лишь отдельными операциями, а не установкой в целом, невозможность выполнения ряда важных для крупнотоннажных агрегатов функций: переход с режима на режим, стабилизация качества продукта, пуск и остановка процесса и т. д.;

3) сложность изменения систем управления при изменении в технологии процесса, так как это связано в случае применения традиционных средств с серьезными монтажными работами и переделками щитов КИПиА.

Отмеченные недостатки особое значение имеют для крупнотоннажных производств.

При создании АСУ крупнотоннажных установок по производству полиэтилена к системе предъявляются следующие требования.

1. АСУ должна быть эволюционирующей системой с гибкими алгоритмической и технической структурами; это требование объясняется необходимостью поэтапного ввода системы в эксплуатацию и возможными изменениями при совершенствовании технологии производства и алгоритмов управления.

2. Система должна строиться по иерархическому принципу с декомпозицией общей задачи управления; это необходимо для обеспечения высокой надежности управления крупнотоннажным производством.

3. Должны максимально использоваться новые недоступные для традиционных средств алгоритмы управления и контроля (например, построенные с использованием математических моделей процесса), что дает основной эффект от применения АСУ.

4. Математическое обеспечение АСУ (сами алгоритмы и особенно связи между ними) должно быть максимально унифицировано для возможной эволюции системы.

Эти требования были положены в основу создания функциональной, алгоритмической и технической структур АСУ крупнотоннажной установки по производству полиэтилена „Полимир”, разработанной в ЦНИИКА. Кратко рассмотрим характеристику этой системы. АСУ „Полимир” построена по иерархическому принципу и содержит: а) традиционные системы автоматики, обеспечивающие измерение и стабилизацию основных параметров процесса; б) информационно-вычислительный комплекс, обеспечивающий централизованный сбор, обработку, представление информации и рекомендаций оператору, а также выработку управляющих воздействий на объект.

6.2. ОСНОВНЫЕ ФУНКЦИИ СИСТЕМЫ

Как уже отмечалось, управление процессом синтеза полиэтилена усложнено в основном возможностью возникновения реакций разложения этилена в реакторе. Эти реакции протекают с высокой скоростью, сопровождаются выделением большого количества теплоты, повышением давления и носят характер теплового взрыва. Кроме того, цех синтеза представляет собой цепочку последовательно соединенных аппаратов, жестко связанных между собой по нагрузкам и параметрам процесса. Отказ какого-либо из этих аппаратов приводит в большинстве случаев к выходу из строя всего цеха. Управление данным технологическим

комплексом осуществляется из центрального пункта управления. Контроль и управление АСУ цехом синтеза обеспечивается с помощью вычислительного комплекса (ВК), выполняющего сбор информации от аналоговых и дискретных датчиков установки. Вся информация подвергается первичной обработке и затем используется для выполнения алгоритмов контроля и управления процессом.

Выполняемые системой функции могут быть разделены на две группы: функции пускового комплекса, реализуемые при пуске установки и на первом этапе ее работы, и функции второй очереди, внедрение которых осуществляется позднее по мере освоения технологического процесса. Такой подход позволяет осуществить поэтапное освоение и развитие системы управления.

В объеме функций пускового комплекса реализуются следующие основные задачи:

- 1) сбор и первичная обработка аналоговой информации о ходе процесса;
- 2) представление информации оператору;
- 3) протоколирование процесса;
- 4) сигнализация о нарушениях в технологическом процессе;
- 5) управление реактором полимеризации.

В объем функций второй очереди входят:

- 1) расчет и представление оператору комплексных показателей хода процесса;
- 2) прогнозирование производительности процесса;
- 3) прогнозирование качества получаемого полимера;
- 4) прогнозирование запаса устойчивости процесса;
- 5) функции исследования процесса и определение его различных статистических характеристик.

6.2.1. Пусковой комплекс системы

Сбор и первичная обработка информации включают следующие виды обработки: опрос датчиков технологических параметров, коррекция расходов газа и пара на условия измерения, вычисление расходов при нелинейной шкале датчика, масштабирование параметров, вычисление средних значений параметров за заданный интервал времени, проверка результатов измерений на достоверность. Общее число обрабатываемых аналоговых сигналов в системе — до 400.

Представление информации оператору осуществляется в основном на цветных и черно-белых дисплеях. На цветных дисплеях информация представляется в виде фрагментов мнемосхемы процесса с точками контроля. Вызов фрагментов осуществляется оператором с клавиатуры дисплея. Вышедшие из нормы отклонения параметры выделяются цветом. Кроме того, в системе имеется возможность контроля параметров

с помощью черно-белых дисплеев. Контроль ведется по группам параметров. Число параметров в группе — до 10, максимальное число групп — не более 60. Информация представляется в аналоговой и цифровой форме. На экране дисплея индицируются: полное наименование агрегата или отделения, к которому данная группа относится, номер группы, идентификатор (технологический номер) параметра, его текущее значение, единицы измерения, значения нижних и верхних технологических и аварийных границ (если они заданы) по каждому из параметров. Кроме того, в системе имеется специализированное видеоконтрольное устройство — эпюрскоп, на котором высвечивается на экране эпюра изменения температуры по длине трубчатого реактора.

Протоколирование процесса позволяет вести полный и достоверный контроль за работой установки с помощью цифровой регистрации на печатающих устройствах, что освобождает операторов от трудоемкой работы по ведению записей в сменных журналах.

В системе предусмотрена печать следующих протоколов:

а) производственного (фиксирует средние значения за час основных параметров процесса);

б) технологического (регистрирует на магнитной ленте большую группу параметров с последующей распечаткой информации на бланке);

в) группового (печатает значения параметров 60 групп по вызову оператора для анализа работы определенного участка или агрегата цеха синтеза с указанием времени, номера, параметра, его символа и текущего значения; форма этого протокола аналогична форме представления групп параметров на экране дисплея);

г) пускового (регистрирует значения основных параметров процесса, характеризующих пуск установки; печать осуществляется лишь в пусковых режимах, когда другие протоколы не печатаются, вызов протокола на печать и период протоколирования задаются оператором с клавиатуры дисплея);

д) отклонений (фиксирует выход параметров процесса за допустимые технологические или аварийные границы; осуществляется печать времени данного события, номер параметра с символом, время возвращения параметра в норму и максимальное значение параметра в период нарушения);

е) предаварийных ситуаций (осуществляется циклическое запоминание текущих значений наиболее важных параметров с возможностью последующей их печати или вывода в виде графиков; запоминание осуществляется на интервале времени t_1 до аварии и прекращается через время t_2 после аварии, т.е. кроме предаварийной ситуации фиксируются действия оператора во время аварии).

Сигнализация о нарушениях в функционировании технологического процесса. Наличие этой функции в системе помогает оператору на ранней стадии диагностировать нарушения в процессе. Сигнализация осуществ-

ляется при выходе какого-либо параметра за допустимые технологические границы. При этом на соответствующем фрагменте мнемосхемы на цветном дисплее отклонившийся параметр выделяется цветом, а на черно-белом дисплее в нижней части кадра высвечиваются номера групп, в которых имеются отклонившиеся от нормы параметры. При вызове на экран соответствующей группы параметры, вышедшие из нормы, выделяются миганием. При печати протокола отклонений (см. выше) указывается также значение отклонения (в %).

Управление реактором полимеризации является одной из наиболее сложных задач, реализуемых АСУ установками ПЭВД. Это обусловливается возможностью неустойчивых режимов в работе реактора, высокой динамичностью процесса, необходимостью в ряде областей значений параметров пульсаций давления в реакторе. Все указанные задачи реализуются с помощью специализированного аналого-цифрового вычислительного устройства, разработанного в ЦНИИКА и получившего название „главный регулятор“.

Главный регулятор выполняет следующие основные функции:

- 1) контроль давления и максимальной температуры в реакторе;
- 2) пропорционально-интегрально-дифференциальное регулирование (ПИД) давления в стационарных режимах;
- 3) пульсацию давления в реакторе (периодический сброс с последующим подъемом давления на 20–40 МПа);
- 4) автоматическое изменение структуры регулятора при включении пульсаций;
- 5) выбор и коррекция давления по максимальной температуре в реакторе;
- 6) аварийная защита процесса;
- 7) связь с вычислительным комплексом в АСУ.

Структурная схема главного регулятора, реализующего указанные функции, представлена на рис. 6.1. Основной частью схемы является блок ПИД-регулятора 1, на вход которого поступают сигналы от датчика давления 2 в реакторе и сигнал задания давления от блока формирования задания 5. Выход блока 1 поступает в блок формирования выходного сигнала 6.

Задание на давление, которое поддерживается главным регулятором в реакторе, формируется в блоке 5 в соответствии с заданием от оператора-технолога, устанавливаемым с помощью блока 4 ручного задания давления, сигналов от блока 10 (коррекция давления по температуре), блока 8 (формирование задания от ЭВМ), блока 7 (управление пульсацией) и блока 9 (анализ срабатывания аварийных программ).

Измерение температуры осуществляется с помощью ряда специальных термомпар, устанавливаемых по длине трубчатого реактора. Общее число таких датчиков температуры в зависимости от длины реактора от 50 до 90. Коррекция давления ведется по максимальной из температур

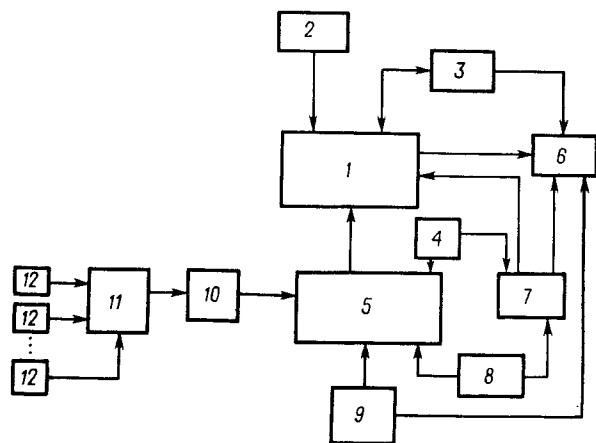


Рис. 6.1. Структурная схема главного регулятора:

1 – ПИД-регулятор; 2 – датчик давления; 3 – блок ручного управления; 4 – блок ручного задания; 5 – блок формирования задания; 6 – блок формирования выходного сигнала; 7 – блок управления пульсациями; 8 – блок формирования заданий от ЭВМ; 9 – блок анализа работы аварийных программ и управления в аварийных режимах; 10 – блок формирования сигнала коррекции по температуре; 11 – блок выбора максимума; 12 – датчики температуры

в реакторе (для многозонного реактора – по максимальной из температур в каждой из зон реактора). Выбор максимумов для каждой зоны реактора осуществляется в блоке 11. Коррекция давления по температуре 12 осуществляется при превышении какой-либо из максимальных температур своего максимального значения.

В регуляторе предусмотрена возможность установки задания давления в реакторе от ЭВМ (например, для реализации оптимального режима в реакторе, рассчитываемого с помощью ЭВМ). Эта функция выполняется с помощью блока 8, который принимает и преобразует цифровые сигналы от ЭВМ и в соответствии с этим формирует задание ПИД-регулятору.

Блок 7 обеспечивает при необходимости пульсирующий режим работы реактора – периодическое быстрое снижение давления в реакторе на 20–35 МПа и последующий его подъем до номинального значения. Требуемая периодичность таких пульсаций (от нескольких секунд до минут) и глубина сбросов давления могут задаваться вручную оператором или рассчитываться в ЭВМ.

С помощью блока 9 осуществляется анализ срабатывания аварийных программ и управление работой регулятора при аварийных режимах. Безударный переход при необходимости на ручное управление процессом, а также задание оператором-технологом настроек регулятора, требуемых параметров технологического режима, реализуемого регулятором, осуществляется с помощью блока 5.

Главный регулятор с целью повышения его надежности выполнен в виде автономного аналого-цифрового устройства. Применение аналого-цифровой техники позволяет реализовать требования по высокому быстродействию главного регулятора и дает возможность включать его в общую систему управления, построенную на базе цифровой ЭВМ.

6.2.2. Функции второй очереди

Вторая очередь функций системы контроля и управления (вторичная обработка информации) включает ряд алгоритмов более сложной обработки данных, обеспечивающих повышение эффективности процесса. К числу таких функций относятся: расчет обобщенных показателей процесса, расчет текущей производительности реактора и качественных показателей получаемого полимера, задачи исследования процесса, определение запаса устойчивости и прогнозирование аварийных ситуаций в производстве и др. Ниже приведена краткая характеристика этих функций.

Расчет обобщенных показателей процесса основан на результатах непосредственного измерения параметров процесса и позволяет представлять оператору в сжатой форме информацию о состоянии процесса. К числу таких показателей относятся расходные коэффициенты сырья и энергии на единицу выпускаемой продукции, определение площади под температурным профилем по длине реактора, выбор максимальных по зонам температур в реакторе, расчет безопасного времени работы отделителей (время их наполнения) при нарушениях в работе экструдеров и др. Расчетные показатели по вызову оператора выводятся на экраны дисплеев, а также входят в ряд протоколов, регистрирующих работу установки.

Расчет текущей производительности реактора осуществляется на основе математической модели реактора, работающей в реальном масштабе времени. Необходимость этого алгоритма в системе связана с тем, что обычно измерение производительности реактора осуществляется с большим запаздыванием по результатам взвешивания готового продукта в конце технологического процесса. Естественно, что результаты таких измерений не могут быть использованы для оперативного управления. Применение математической модели позволило устранить этот принципиальный недостаток [81]. В системе используется математическая модель статистики трубчатого реактора, представляющая собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений материальных и теплового балансов (см. гл. 5). Производительность реактора определяется как сумма произведений расхода этилена на изменение концентрации этилена по длине реактора для каждой зоны реактора. Это требует интегрирования в темпе с процессом системы дифференциальных уравнений модели реактора, включающей уравнения материальных балансов для мономера и инициатора и тепловой баланс реактора. Однако при этом

не известен коэффициент теплопередачи в реакторе, который входит в уравнение теплового баланса и существенно изменяется по длине аппарата. Поэтому использовалась „усеченная” модель реактора, состоящая из двух дифференциальных уравнений материальных балансов, а значения температуры непосредственно измерялись по длине реактора. Для повышения точности расчетов температурный профиль реактора предварительно аппроксимировался полиномом заданной степени. При численном интегрировании уравнений материальных балансов значения температур в них определялись по полученному при аппроксимации полиному. Значения концентрации этилена по длине реактора выводятся по вызову оператора на экран дисплея и используются для расчета производительности реактора. Такой подход позволяет не только определить суммарную текущую производительность всего реактора, но и дает распределение этой производительности по длине аппарата.

Расчет показателей качества полимера должен также осуществляться в темпе с процессом. Качество получаемого полимера — один из основных показателей эффективности процесса, характеризуется комплексом физико-химических свойств полимера (см. гл. 7). Определение этих свойств требует достаточно длительных лабораторных анализов и поэтому в промышленной практике в полном объеме выполняться обычно не может. Для оценки качества полимера в производстве пользуются показателем текучести расплава (ПТР), характеризующим реологические свойства полимера и в некоторой степени его молекулярную массу, и плотностью полимера. Однако и эти показатели определяют в промышленных условиях со значительным запаздыванием (более 30 мин), поэтому получаемая информация мало помогает управлению процессом (время пребывания в реакторе не более 1,5–2 мин).

В АСУ „Полимир” качественные показатели полимера (ПТР и плотность) определяются по математическим моделям, работающим в реальном масштабе времени. Модель для расчета плотности полимера представляет собой нелинейное алгебраическое уравнение, отражающее зависимость плотности получаемого полимера от давления, характерных показателей температурного профиля в реакторе (площадей под эпюрой температуры и значений максимальных температур по зонам), концентрации пропана в реакторе. Коэффициенты уравнения были найдены экспериментально с помощью методов нелинейной регрессии и периодически уточняются по результатам лабораторных анализов получаемого продукта. С помощью такой сравнительно простой модели удается с достаточной для практики точностью рассчитывать по результатам измерений указанных выше параметров плотность во всем диапазоне ее изменения при получении различных марок полиэтилена.

Также с помощью статических методов строится модель ПТР. Однако для получения большей точности весь интервал изменения режимных переменных с помощью методов экстремальной группировки данных

[82] был разбит на ряд областей, для каждой из которых была построена с использованием обычных регрессионных методов простая линейная модель расчета ПТР. Окончательная модель определения ПТР представляет собой совокупность простых линейных моделей, каждая из которых существует в своей области пространства входных параметров. Коэффициенты этих моделей так же, как и в модели плотности, периодически адаптируются по результатам лабораторных анализов.

Функции исследования процесса реализованы с помощью комплекса алгоритмов и программ, позволяющих выявить особенности работы установки. К ним относятся программы, обеспечивающие расчет и протоколирование различных статистических показателей процесса (коэффициенты корреляции между переменными, математическое ожидание и дисперсии параметров, корреляционные функции и др.), программы запоминания и распечатки динамических режимов процесса (пуск, переход с выпуска одной марки продукта на другую), алгоритмы и программы адаптации коэффициентов моделей и др.

Определение запаса устойчивости. Опасность возникновения неустойчивых режимов в работе установки приводит к необходимости иметь в составе АСУТП развитые программы аварийной защиты и прогнозирования запаса устойчивости процесса. Причем работа систем защиты направлена в основном на предотвращение или минимизацию последствий уже произошедшего нарушения — обеспечение безопасности обслуживающего персонала, защита технологического оборудования от разрушений. Применение АСУТП, в состав которой входит вычислительный комплекс, позволяет прогнозировать возможность возникновения аварийной ситуации и принять, благодаря такому прогнозу, своевременные меры по ее предотвращению. Алгоритм прогноза основан на результатах исследования устойчивости реактора по его математической модели [83]. Модель динамики реактора представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных и включает уравнение материального баланса для инициатора и уравнения тепловых балансов

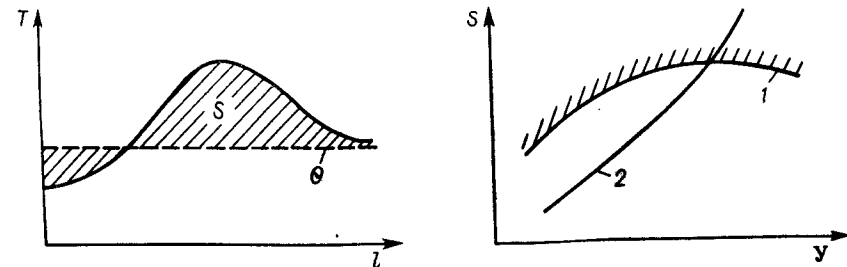
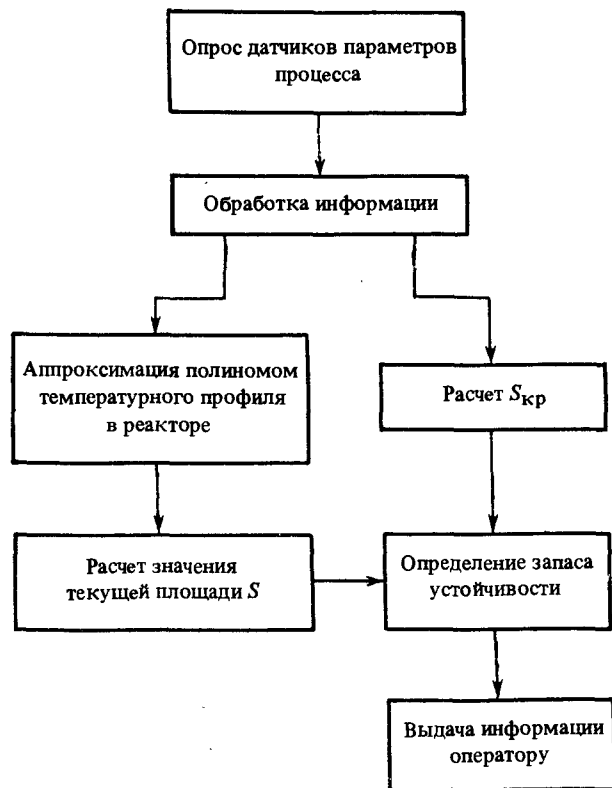


Рис. 6.2. Анализ устойчивости реактора:

T — температура реакционной смеси; Θ — температура в рубашке реактора; 1 — граница устойчивости реактора; 2 — ход реакции

реакционной смеси и стенки реактора. В результате исследования устойчивости стационарных режимов такой модели был получен критерий, который связывает запас устойчивости процесса с площадью S под температурной кривой по длине реактора, рассчитываемой в темпе с процессом по результатам измерений температуры в реакторе. Критерий позволяет определить критическое значение этой площади $S_{кр}$ в зависимости от управления U , при которой возникают неустойчивые режимы функционирования реактора. Проверка условия $S > S_{кр}$ дает значение запаса устойчивости процесса. Структура алгоритма оценки запаса устойчивости показана ниже:



Зависимость границы устойчивости от управления приведена на рис. 6.2. Область, лежащая над границей устойчивости (кривая 1), соответствует неустойчивым режимам работы реактора, а ниже кривой 1 — устойчивым режимам.

6.3. ТЕХНИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПРИНЦИПЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ СИСТЕМЫ

Технические средства, используемые в АСУТП „Полимир” могут быть разделены на две группы: 1) традиционные средства КИПиА; 2) средства вычислительной техники и главный регулятор.

С помощью традиционных средств КИПиА осуществляется измерение параметров процесса и ввод информации в управляющий вычислительный комплекс и главный регулятор. Кроме того, для представления информации оператору имеется ряд приборов КИПиА, объем которых выбран таким образом, чтобы обеспечить безаварийную остановку процесса при длительных отказах средств вычислительной техники. Нормальное функционирование технологического процесса без управляющего вычислительного комплекса (УВК) невозможно. Естественно, что это потребовало принятия специальных мер для повышения надежности при выборе структуры УВК. За основу был принят двухмашинный вычислительный комплекс повышенной надежности (рис. 6.3). В нормальном режиме работы на первом вычислительном комплексе (ВК-1) реализуется пусковой комплекс функций, без которых невозможна работа технологического процесса. При этом второй вычислительный комплекс (ВК-2) служит для повышения эффективности системы и на нем выполняются функции второй очереди (вторичная обработка информации). При отказах ВК-1 функции пускового комплекса реализуются с помощью ВК-2, который при этом перестает выполнять другие задачи, и хотя эффективность системы снижается, однако работоспособность установки в целом сохраняется. Для повышения надежности УВК особо важные модули устройств связи с объектом и оперативным персоналом (УСО и УСОП) дублируются.

Программное обеспечение системы построено по агрегатному принципу. Потребительские программы могут быть разделены на две группы: первичная обработка информации (ПОИ) и программы, обеспечивающие выполнение описанных выше функций АСУ.

ПОИ реализует такие функции, как масштабирование и фильтрацию измерений, вычисление средних значений технологических переменных, расчет дисперсий параметров, контроль режимных и аварийных границ, коррекцию результатов измерения расходов на условия измерения (давление и температура) и др. Характерным для системы ПОИ является большое число обрабатываемых данных при ограниченном, сравнительно небольшом числе алгоритмов обработки.

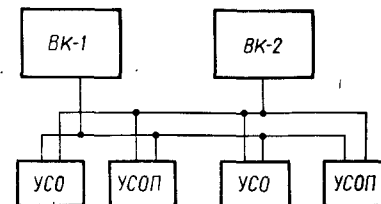


Рис. 6.3. Техническая структура управляющего вычислительного комплекса

Система ПОИ состоит из ряда таблиц или списков, содержащих исходные данные для работы отдельных программных модулей, обрабатывающих эти таблицы. Данные в таблицах могут быть легко изменены, а программные модули оперативно не изменяются. Результаты работы ПОИ заносятся в паспорта параметров в базу данных реального времени, имеющуюся в составе системы программного обеспечения. Модули пакета прикладных программ ПОИ написаны на языке Ассемблера.

Программы вторичной обработки информации формируются в виде модулей с унификацией внешних связей между отдельными компонентами. Эти программы могут записываться на Фортране.

АСУТП „Полимир” успешно функционирует на крупнотоннажных установках по производству полиэтилена.

Глава 7

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Правильные представления о молекулярной структуре ПЭВД сложились не сразу, а некоторые ее характеристики не определены точно до сих пор. Это связано как с особенностями структуры ПЭВД, так и с вытекающими отсюда трудностями исследования этого полимера.

В 1940 г. методом ИК-спектроскопии было обнаружено [58, с. 433], что содержание метильных групп в ПЭВД значительно превосходит возможное содержание концевых групп. На основании этого был сделан вывод о разветвленности макромолекул полиэтилена, но вопрос о длине ветвей и механизме их образования оставался открытым. Изобилие метильных групп при сравнительно малом значении молекулярной массы, ошибочно найденном методом характеристической вязкости, дало основание считать ветви короткими. Лишь в 1953 г. были опубликованы данные [58, с. 32], убедительно показывающие, что условия радикальной полимеризации этилена благоприятны для реакций передачи цепи на полимер по двум механизмам (см. гл. 4): мономолекулярному (внутримолекулярному) и бимолекулярному (межмолекулярному), что приводит к образованию в ПЭВД соответственно двух типов разветвленности: короткоцепной (КЦР) и длинноцепной (ДЦР). При этом возникновение КЦР предпочтительно в силу благоприятных стерических факторов и высокой концентрации групп CH_2 в пределах пяти последних углеродных атомов растущего макрорадикала.

Тогда же [58, с. 445] была предложена функция молекулярно-массового распределения (ММР) ПЭВД, предсказывающая широкое распределение с высокомолекулярным „хвостом” на основании существования ДЦР. Эти данные вместе с результатами определения молекулярной

массы ПЭВД методом светорассеяния [58, с. 438] опровергли мнение о нем как о сравнительно низкомолекулярном полимере малой полидисперсности, возникшее ранее в результате неправомерного применения метода характеристической вязкости для определения молекулярной массы разветвленного полимера и вследствие ошибок эксперимента, вызванных трудностью исследования полимера сложной молекулярной структуры [84].

Таким образом, к середине 50-х годов сложилось представление об основных чертах молекулярного строения ПЭВД: сильно развитой разветвленности и большой полидисперсности по молекулярной массе, определяющих надмолекулярную структуру и физические свойства полиэтилена.

Не менее существенный вклад в развитие представлений о молекулярной структуре ПЭВД внесло открытие в его макромолекулах винилиденовой ненасыщенности [85]. Объяснение ее происхождения передачей цепи на полимер позволило выявить основную реакцию обрыва растущего макрорадикала, т.е. реакцию, ответственную за значение среднечисленной молекулярной массы ПЭВД (см. гл. 4).

Эти особенности молекулярного строения ПЭВД и ныне отличают его от всех известных синтетических полимеризационных полимеров. Рассмотрим подробнее результаты изучения молекулярной структуры и основных свойств этого полимера.

7.1. КОРОТКОЦЕПНАЯ РАЗВЕТВЛЕННОСТЬ

Характерной особенностью строения макромолекул ПЭВД является сравнительно высокая степень разветвленности. В частности, наблюдается большое число короткоцепных разветвлений различной длины. Это является причиной того, что ПЭВД имеет более низкие, по сравнению с ПЭНД, значения степени кристалличности, плотности, твердости, модуля упругости, температуры плавления. Современные представления о характере КЦР в ПЭВД являются результатом многочисленных исследований, выполненных главным образом методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии продуктов деструкции и ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C .

При исследовании спектра ПЭВД в области валентных колебаний связей С—Н наряду с интенсивными полосами поглощения 2853 и 2926 см^{-1} , относящимися к группам $-\text{CH}_2-$, Фоксом и Мартином была обнаружена слабая полоса поглощения 2958 см^{-1} , отнесенная на основании изучения спектров алкановых углеводородов к группам $-\text{CH}_3$. Количественная оценка, выполненная в этой же работе, показала, что одна CH_3 -группа приходится примерно на 70 групп $-\text{CH}_2-$, что значительно превышает число CH_3 -групп на концах макромолекул, т.е. что основная их часть связана с боковым ответвлением. В 1945 г. эти результаты были подтверждены в работе [85], в которой в области деформационных колебаний связей С—Н была обнаружена еще одна полоса CH_3 -групп — 1378 см^{-1} . Количественные результаты,

полученные с использованием отношения интенсивности этой полосы к интенсивности полосы групп $-\text{CH}_2-$ 1465 см^{-1} показали, что одна CH_3 -группа приходится на 50 групп $-\text{CH}_2-$. Таким образом, было надежно установлено, что макромолекулы ПЭВД имеют боковые ответвления с группами $-\text{CH}_3$ на конце. Характер боковых ответвлений в ПЭВД некоторое время оставался неясным. Обычно было принято считать, что они являются метильными. Однако, как показали последующие исследования, метильных ответвлений в ПЭВД нет, а есть этильные и бутильные ответвления и более длинные. Работы по изучению строения боковых ответвлений в ПЭВД в известной мере стимулировались предложенным в 1953 г. Рёделем механизмом образования КЦР при радикальной полимеризации этилена путем реакций внутримолекулярного переноса (см. гл. 4). Согласно этому механизму должны образовываться ответвления бутильного типа. Дальнейшие уточнения этого механизма показали возможность образования и этильных ответвлений.

Наличие в ПЭВД этильных и бутильных ответвлений было показано в работах [37, с. 256; 58, с. 442; 86], в которых в ИК-спектре были обнаружены полосы поглощения этильных групп $-\text{CH}_2-$ 770 см^{-1} (маятниковые колебания группы $-\text{CH}_2-$) и бутильных групп $-\text{CH}_2-$ 895 см^{-1} . Установлено, что этильные и бутильные ответвления преобладают. Так, по данным работы [86], доля этильных ответвлений составляет 60–70%, а бутильных 25–35%. По другим данным, доля этильных ответвлений несколько ниже – 50% [87]. На рис. 7.1–7.3 в качестве примера показаны полосы поглощения $1378, 895$ и 770 см^{-1} , характеризующие КЦР в ПЭВД.

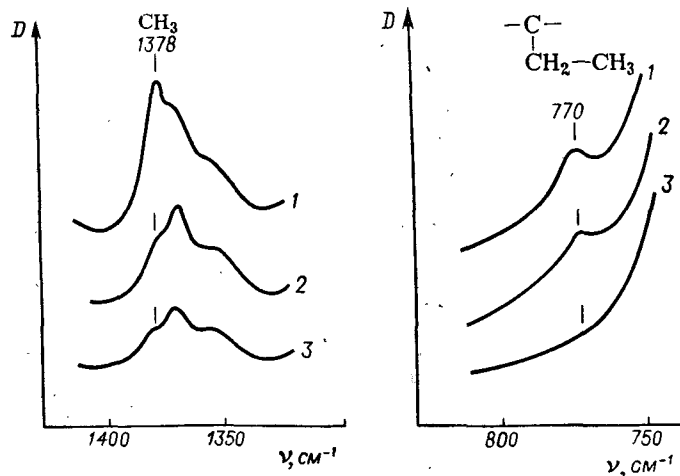


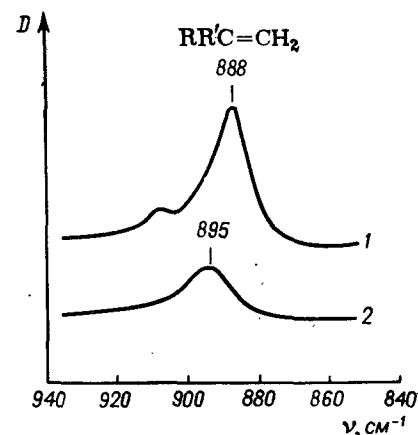
Рис. 7.1. Полоса поглощения CH_3 групп 1378 см^{-1} в спектре полиэтилена:

1 – ПЭВД, температура полимеризации 190°C , $2,5 \text{ CH}_3/100 \text{ C}$; 2 – ПЭВД, температура полимеризации 70°C , $0,5 \text{ CH}_3/100 \text{ C}$; 3 – ПЭВД, каталитическая система $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$, $0,4 \text{ CH}_3/100 \text{ C}$

Рис. 7.2. Полоса поглощения этильных ответвлений 770 см^{-1} :

1 – сополимер этилена с бутеном-1, $2,5 - \text{C}_2\text{H}_5/100 \text{ C}$; 2 – ПЭВД; 3 – ПЭВД

Рис. 7.3. Полоса поглощения бутильных ответвлений 895 см^{-1} в спектре ПЭВД: 1 – образец до бромирования; 2 – образец после бромирования



Подробные данные по характеру боковых ответвлений в ПЭВД были получены методом масс-спектрометрического анализа продуктов радиационной деструкции полимера [88, 89]. На основании большого экспериментального материала по серии модельных углеводородов и сополимеров этилена с α -олефинами, содержащими известное число ответвлений определенного строения, было показано, что в ПЭВД обнаруживается целый набор ответвлений от C_2 до C_8 (табл. 7.1). Из приведенных в табл. 7.1 данных видно, что в исследованном ПЭВД преобладают бутильные ответвления – 38%, этильные ответвления составляют 17%. В сумме их доля составляет 55%. Ответвления более длинные, чем бутильные, составляют в сумме 42%, т. е. достаточно большую долю. Часть ответвлений C_6 – C_8 возможно являются изоалкильными. Предполагается существование ответвлений типа 2-этилгексил, 2-этилбутил. Характерно, что метильные ответвления не обнаружены, а пропильных ответвлений всего 3% от общего числа ответвлений. Общее число ответвлений в исследованном образце составляет 23,7 на 1000 C, что хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии.

Согласно механизму внутримолекулярной передачи цепи, наряду с образованием ответвлений нормального строения возможно образование

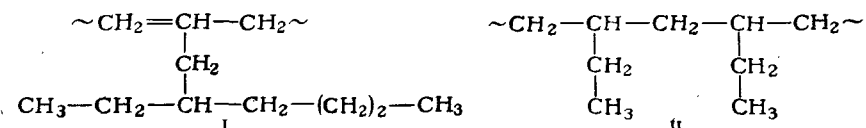
Таблица 7.1. Концентрация боковых ответвлений в ПЭВД (ПТР = 2 г/10 мин) по данным масс-спектрометрического анализа продуктов радиационной деструкции

Ответвления	Число атомов углерода в ответвлении	Число ответвлений на 1000 C	Доля от общего числа, %
Метильные	1	Не обнаружено	0
Этильные	2	4,0	17
Пропильные	3	0,7	3
Бутильные	4	9,0	38
Амильные	5	2,5	10,5
Гексильные	6	3,0	13
Гептильные	7	2,5	10,5
Октильные	8	2,0	8
Всего:			23,7

и ответвлений изостроения. В связи с этим были предприняты попытки обнаружить такие ответвления и в других работах. В работе [90] этот вопрос исследовался методом ИК-спектроскопии. Были сопоставлены значения дихроизма полосы поглощения этильных ответвлений 770 см^{-1} в спектрах ориентированных пленок ПЭВД и сополимера этилена с бутеном-1. Различие в значениях дихроизма при одинаковой степени ориентации (вытяжки) позволило заключить, что этильные ответвления в ПЭВД присоединены не непосредственно к основной цепи, а к одному из первых трех атомов углерода более длинного ответвления. К такому же выводу приводят результаты работы [91], полученные методами ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа. Так, оказалось, что зависимости температуры плавления от числа CH_3 -групп для ПЭВД и для модельных сополимеров различны. Это различие было объяснено возможностью существования изоалкильных ответвлений или кластеров КЦР.

Дальнейший вклад в представления о строении КЦР в ПЭВД сделан с помощью метода ЯМР ^{13}C [92–94]. Были подтверждены данные, полученные ранее методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии о существовании в ПЭВД этильных и бутильных, а также более длинных боковых ответвлений [95–97]. Было показано, что преобладающим типом боковых ответвлений являются этильные и бутильные. Соотношение числа бутильных и этильных ответвлений по данным метода ЯМР ^{13}C в разных работах оказалось различным, как это имело место и в данных, полученных методом ИК-спектроскопии. Подобные различия связаны с тем, что исследовались образцы, полученные на разного типа установках при различных параметрах процесса полимеризации: температуре, давлении и др.

Методом ЯМР ^{13}C было показано существование в ПЭВД боковых ответвлений изостроения, например, типа: этилгексильных (I), а также кластеров в виде 1,3-этильных ответвлений (II):



В соответствии с механизмом образования КЦР в ПЭВД (см. гл. 4) их число должно зависеть от температуры процесса полимеризации и давления этилена. Результаты исследования этих зависимостей обсуждаются в разделе 7.5.

Содержание этильных и бутильных боковых ответвлений зависит от общего числа КЦР. Зависимость числа этильных ответвлений от общего содержания КЦР имеет линейный характер (рис. 7.4): с ростом $\text{CH}_3/1000 \text{ CH}_2$ число этильных ответвлений увеличивается, причем их число оказывается равным нулю или пренебрежимо малым при низких значениях

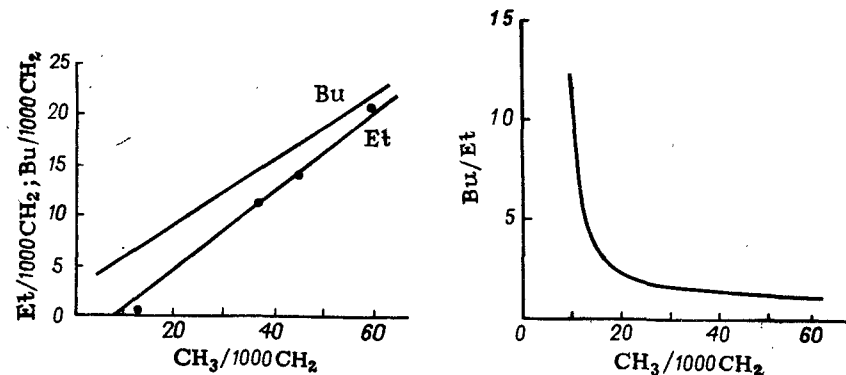


Рис. 7.4. Зависимость числа этильных и бутильных ответвлений от общего содержания CH_3 -групп в ПЭВД

Рис. 7.5. Зависимость отношения числа бутильных и этильных ответвлений от общего числа CH_3 -групп по данным ЯМР ^{13}C

$\text{CH}_3/1000 \text{ CH}_2$. Зависимость числа бутильных ответвлений от общего числа КЦР также имеет линейный характер, но отличается от зависимости для этильных ответвлений. Бутильные ответвления имеются и при самых низких содержаниях КЦР (см. рис. 7.4). Обе эти зависимости описываются эмпирическими выражениями следующего вида [98]:

$$\text{C}_2\text{H}_5/1000\text{C} = 0,37(\text{CH}_3/1000\text{C}) - 3;$$

$$\text{C}_4\text{H}_9/1000\text{C} = 0,33(\text{CH}_3/1000\text{C}) + 2,6.$$

С увеличением общего числа CH_3 -групп отношение числа бутильных и этильных ответвлений уменьшается (рис. 7.5).

Содержание CH_3 -групп в ПЭВД находится во взаимосвязи с другой важнейшей характеристикой — молекулярной массой: с уменьшением молекулярной массы содержание CH_3 -групп монотонно возрастает. О характере этой зависимости, изучавшейся разными авторами, можно судить по данным табл. 7.2, из которой видно, в частности, как увеличивается число CH_3 -групп, приходящихся на одну молекулу. Таким образом, в более низкомолекулярных фракциях ПЭВД содержание CH_3 -групп более высокое, причем за счет не только концов цепей, но и большего числа боковых ответвлений. Это в полной мере относится к низкомолекулярному полиэтилену (НМПЭВД), образуемому при синтезе ПЭВД и выделяемому в качестве побочного продукта в системе очистки возвратного газа (см. гл. 2). Его среднечисленная молекулярная масса обычно находится в пределах 1000–2000, общее содержание CH_3 -групп

Таблица 7.2. Содержание CH_2 -групп в образцах ПЭВД с различной молекулярной массой [58, с. 442]

\bar{M}_n	Число CH_2 -групп		\bar{M}_n	Число CH_2 -групп	
	на 1000 С	на 1 молекулу		на 1000 С	на 1 молекулу
1 700	48	5,5	24 000	31	52,0
2 400	44	7,1	28 000	28	54,0
4 000	42	11,4	32 000	23	52,0
5 300	40	14,5	48 000	20	67,2
6 600	38	17,5	53 000	18	67,5
19 000	37	48,5	76 000	18	93,5
21 000	33	48,5			

примерно в 3 раза превышает их содержание в самом ПЭВД и составляет 4–8 на 100 С. Значительная часть из них приходится на боковые ответвления, среди которых большую долю составляют этильные и бутильные ответвления.

7.2. НЕНАСЫЩЕННЫЕ ГРУППЫ

В макромолекулах ПЭВД, как и ПЭНД, содержится небольшое число связей $-\text{C}=\text{C}-$. Обычно их содержание составляет 0,3–0,5 на 1000 атомов углерода. Метод ИК-спектроскопии позволяет обнаружить и оценить количественно три типа ненасыщенных групп: винилиденовые, винильные и *транс*-виниленовые. Относительное содержание *цис*-виниленовых групп незначительно и не превышает 2%.

Существование в ПЭВД ненасыщенных групп было впервые установлено Томпсоном и Торкингтоном в 1945 г. методом ИК-спектроскопии [85]. Наряду с самыми валентными колебаниями связей $-\text{C}=\text{C}-$ около 1640 см^{-1} были обнаружены и надежно интерпретированы полосы поглощения винилиденовых, винильных и *транс*-виниленовых групп, лежащие в интервале $100-850 \text{ см}^{-1}$. К винилиденовым группам была отнесена полоса поглощения 888 см^{-1} , к винильным – полосы 993 и 909 см^{-1} , а к *транс*-виниленовым – полоса 965 см^{-1} . Такая интерпретация была сделана на основании изучения спектров индивидуальных алкеновых углеводородов различного строения. Эти полосы, как было показано позднее, относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ при связях $-\text{C}=\text{C}-$. Валентные колебания связи $-\text{C}=\text{C}-$ лежат в интервале $1670-1640 \text{ см}^{-1}$, в котором полосы поглощения винилиденовых, винильных и *транс*-виниленовых групп перекрывают друг друга. Поэтому при количественных определениях этих групп используют полосы поглощения, находящиеся в интервале $1000-850 \text{ см}^{-1}$ [31, с. 253; 85].

На рис. 7.6 приведены спектры промышленных образцов ПЭВД и ПЭНД. В спектре ПЭВД наиболее интенсивна полоса поглощения винилиденовых групп 888 см^{-1} , а в спектре ПЭНД – полоса поглощения винильных групп 909 см^{-1} . Так как коэффициенты поглощения для этих

групп близки между собой, то наблюдаемому различию в интенсивности полос соответствует и различие в содержании винилиденовых и винильных групп. В ПЭВД преобладают винилиденовые группы, их доля обычно составляет 65–70%, тогда как в ПЭНД преобладают винильные группы [99, 100]. Общее содержание связей $-\text{C}=\text{C}-$ в ПЭВД может быть больше, чем в ПЭНД, например, когда последний получен на титанмагниевого катализаторах на носителе, а может быть и значительно меньше, чем в ПЭНД, когда ПЭНД синтезирован на окиснохромовых катализаторах на носителе или на бистрифенилсилилхромате на носителе [99, 100]. Это иллюстрируют приведенные ниже данные по содержанию связей $-\text{C}=\text{C}-$ в ПЭВД и ПЭНД, полученном на различных каталитических системах:

	ПЭВД	ПЭНД*	ПЭНД**	ПЭНД ³ *
$\text{C}=\text{C}/1000 \text{ С}$	0,4	0,8	1,8	2,3
$\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$, %	70	18	3	4
$\text{RCH}=\text{CH}_2$, %	16	70	94	93
$\text{RCH}=\text{CHR}'$, %	14	12	3	3
$\text{CH}_2/100 \text{ С}$	2,5	0,4	0,1	0,06
Кристалличность, %	33	63	83	–

* Катализатор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$.

** Окиснохромовый катализатор на алюмосиликатном носителе.

³ Катализатор бистрифенилсилилхромат на носителе, газофазная полимеризация.

Низкое содержание винильных групп в ПЭВД по сравнению с содержанием винилиденовых групп может свидетельствовать о том, что

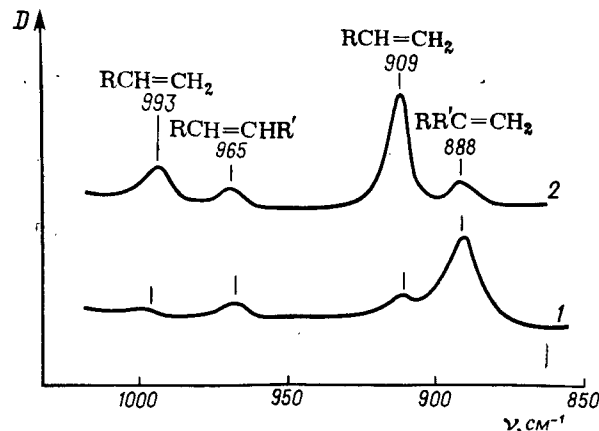
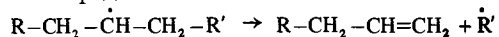
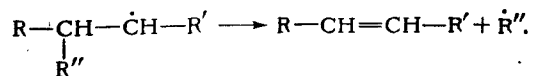


Рис. 7.6. Полосы поглощения связей $-\text{C}=\text{C}-$ в ИК-спектре полиэтилена: 1 – ПЭВД; 2 – ПЭНД, каталитическая система $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$

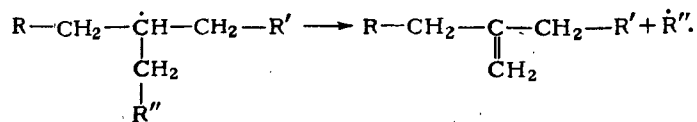
в реакциях ограничения роста цепи при радикальной полимеризации этилена доля актов обрыва (рекомбинация и диспропорционирование) незначительна. Образование винильных групп возможно и при актах расщепления вторичных радикалов:



При расщеплении вторичных радикалов наряду с винильными группами могут образовываться и *транс*-виниленовые группы, содержание которых на 1000 С составляет 0,04–0,07:



Образование винилиденовых групп происходит при β -расщеплении третичных радикалов:



Подробно вопросы механизма образования ненасыщенных структур в ПЭВД рассмотрены в гл. 4. Реакции образования связей $-C=C-$ зависят от параметров процесса полимеризации: температуры и давления этилена в реакторе. Некоторые экспериментальные данные по этому вопросу рассмотрены в разделе 7.5.

Таблица 7.3. Содержание связей $-C=C-$ в образцах ПЭВД с различной молекулярной массой [58, с. 434]

M_n	Содержание связей $-C=C-$				на 1 молекулу
	на 1000 С				
	$RCH=CHR'$	$RCH=CH_2$	$RR'C=CH_2$	всего	
—	0,022	0,063	0,33	0,415	—
48 000	0,059	0,056	0,41	0,525	0,90
—	0,065	0,067	0,44	0,572	—
32 000	0,051	0,060	0,49	0,601	0,69
28 000	0,056	0,093	0,84	0,989	0,99
24 000	0,081	0,107	0,94	1,13	0,97
21 000	0,138	0,177	1,07	1,39	0,4
19 000	0,163	0,198	1,28	1,64	1,11
3 500	0,38	0,66	2,15	3,19	0,40
2 000	1,2	1,6	5,0	7,8	0,56

Содержание связей $-C=C-$ в ПЭВД коррелирует с его молекулярной массой. В образцах с более низкой молекулярной массой содержание связей $-C=C-$ больше (табл. 7.3). Как следует из приведенных данных, с уменьшением среднечисленной молекулярной массы с 48 000 до 2000 содержание связей $-C=C-$ на 1000 С возрастает на порядок, причем доля винилиденовых групп превалирует, составляя 65–85% [37, с. 253; 99]. Сопоставление фракций ПЭВД с различными молекулярными массами обнаруживает аналогичную корреляцию. Точно так же в НМПЭВД, образующемся при синтезе ПЭВД, имеет место значительно более высокое содержание связей $-C=C-$ по сравнению со стандартным ПЭВД.

Получаемые методом ИК-спектроскопии данные по содержанию в ПЭВД связей $-C=C-$ и КЦР дают важную информацию, представляющую значительный интерес при изучении механизма полимеризации этилена и влияния на него параметров процесса.

7.3. ДЛИННОЦЕПНАЯ РАЗВЕТВЛЕННОСТЬ

Характерной чертой молекулярной структуры ПЭВД, отличающей его от всех ныне известных синтетических полимеризационных полимеров, является сильно развитая ДЦР. Это вызвано тем, что условия синтеза ПЭВД, обеспечивающие получение полимера достаточно высокой степени полимеризации, весьма благоприятны для реакций передачи цепи на полимер (см. гл. 4). Основной реакцией, приводящей к образованию длинных ветвей в макромолекуле ПЭВД, является реакция межмолекулярной передачи цепи. Возможно возникновение ДЦР и вследствие внутримолекулярной передачи цепи, когда происходит отрыв водорода от атома С макрорадикала, гораздо более далекого, чем 5-й. Однако вероятность этой реакции очень мала.

Остановимся на понятии „длинные ветви”. Ветвь — это цепочка, боковая по отношению к той линейной цепочке, на которой возник узел ветвления, будь то исходная линейная макромолекула (макрорадикал) или боковая цепочка уже разветвившейся макромолекулы. Ветви называются длинными, если их средняя длина (степень полимеризации) сравнима со средней длиной исходной линейной цепочки.

Существует два определения длины ветви. При рассмотрении реального процесса формирования макромолекулы ветвью называют участок цепи между узлом ветвления и концевой группой образовавшейся боковой цепочки. Согласно этому определению число ветвей в макромолекуле равно $(f-2)t$, где f — функциональность узла ветвления (число цепочек, сходящихся в одном узле), t — число узлов ветвления в макромолекуле. А при проведении расчетов структурных характеристик разветвленных макромолекул, основанных на моделях разветвленных структур, за ветвь принимают отрезок между соседними узлами ветвления, а также между концевой группой и ближайшим к ней узлом ветвления. При таком определении число ветвей в макромолекуле равно $(f-1)t+1$. Соответственно

и значения длины ветви по первому и второму определениям различны. В случае хаотического типа разветвленности, к которому, как это будет показано далее, относится ПЭВД, первое значение превосходит второе, но не более, чем в два раза.

Следует отметить, что такая неоднозначность определения ветви не усложняет оценки ДЦР: для характеристики разветвленности пользуются величиной m .

7.3.1. Методы определения длинноцепной разветвленности

Прямые методы измерения параметров ДЦР полиэтилена, как и большинства полимеров, отсутствуют. Метод ИК-спектроскопии дает сведения об общем содержании метильных групп, и поскольку кинетике полимеризации этилена соответствует гораздо более частое возникновение в макромолекуле коротких ветвей по сравнению с длинными, то данные ИК-спектроскопии обычно трактуют как содержание коротких ветвей. По данным ЯМР-спектроскопии можно определить лишь наиболее короткие из „длинных” ветвей, т.е. ветви, возникшие в результате межмолекулярной передачи цепи на полимер, но малые по сравнению со средней длиной длинной ветви.

Существующие методы определения ДЦР являются не только косвенными, но содержат в себе условные положения, что приводит к неоднозначности результатов исследования. В основе этих методов лежит учет относительного уменьшения размеров молекулярного клубка с появлением разветвленности, поэтому для характеристики разветвленности принято использовать отношения средних квадратов радиусов инерции — фактор g и эффективных гидродинамических радиусов — фактор h , разветвленной и линейной макромолекул одинаковой молекулярной массы. Величины g и h являются функциями величины m в зависимости от типа разветвленности.

К расчету функций $g(m)$ и $h(m)$ для различных моделей разветвленной макромолекулы обращались многие авторы. В ранних работах [101, 102] использованы модели, предполагающие в среднем равномерное распределение узлов ветвления в макромолекуле (рис. 7.7, а). Практически это возможно лишь при одновременном возникновении всех ветвей в молекуле, что мало соответствует реакциям радикальной полимеризации. Однако простота аналитических выражений искомых функций, их проработка для разных типов разветвленных структур, а также хрестоматийность этих работ, позволяющая исследователям легко находить общий язык, до сих пор обеспечивает этим работам широкое применение при анализе экспериментальных данных. Результаты работ [101, 102], полученные для монодисперсного по молекулярной массе хаотически разветвленного полимера, были распространены [103] на полидисперсный полимер с ММР, описываемым функцией Шульца. Полученные результаты могут быть использованы при анализе ДЦР фракций ПЭВД, практически всегда обладающих некоторой полидисперсностью.

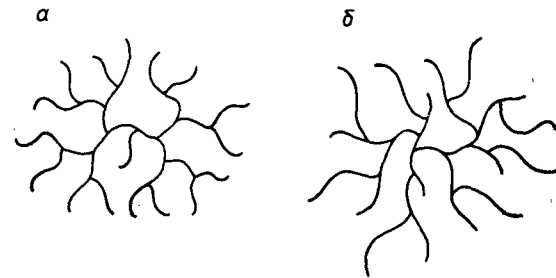


Рис. 7.7. Модели хаотически разветвленной макромолекулы: а — частота узлов ветвления в макромолекуле в среднем постоянна; б — частота узлов ветвления в макромолекуле убывает от центра к периферии

При протекании полимеризации по радикальному механизму с осуществлением межмолекулярной передачи цепи на полимер ветви в макромолекуле возникают не одновременно, а по стадиям. Если при этом не запрещается передача цепи на любой углеродный атом полимера, то распределение узлов ветвления в макромолекуле окажется неравномерным (рис. 7.7, б) даже при строго постоянных условиях полимеризации, а изменение условий полимеризации в течение времени пребывания реакционной смеси в реакторе может усилить эту неравномерность.

В последние годы получили развитие работы, рассматривающие модели образования и роста разветвленных макромолекул, учитывающие кинетику формирования структуры хаотически разветвленных полимеров в зависимости от условий полимеризации [104]. Учет кинетического характера формирования структуры и распределения плотности статистических сегментов внутри полимерного клубка привел к иной, чем в работах [101, 102], зависимости размеров макромолекулы и фактора g от m .

Определение геометрических и гидродинамических размеров молекул ПЭВД связано с большими экспериментальными трудностями. Поэтому широкое распространение для определения ДЦР получило измерение характеристической вязкости $[\eta]_p$ разветвленного полимера и определение фактора разветвленности $g_\eta = [\eta]_p / [\eta]_l$, где $[\eta]_l$ относится к линейному изомеру. Поскольку теория зависимости $[\eta]_p$ и g_η от m не развита, то связь между g_η и m принято описывать уравнениями типа:

$$g_\eta(m) = f(g) = g^\epsilon(m); \quad g_\eta(m) = h^3(m).$$

Значение параметра ϵ , по данным и мнениям различных авторов, меняется от 0,5 до 1,5. Такая неопределенность в выборе значения ϵ вносит произвол в определение m по g_η . В табл. 7.4 сопоставлены результаты определения m для гомологического ряда хаотически разветвленных макромолекул с помощью различных соотношений $g_\eta = g^\epsilon$ и $g_\eta = h^3$. Для

Таблица 7.4. Результаты определения числа узлов ДЦР с помощью соотношений $g_\eta = f(g)$ и $g_\eta = F(h)$

$g(m)$ — уравнение (7.1), $g_w(m_w)$ — уравнение (7.3), h_m — уравнение (7.2)

g_η	m							
	$g^{0,5}$	$g^{0,74}$	$g^{0,85}$	h^3	g	$g^{1,5}$	g_w	$g_w^{1,5}$
0,760	10	5,1	4,8	4,5	3,3	2,1	2	1,5
0,570	50	18	17	13,4	10,2	5,2	5	3
0,415	200	54	47	28	25,5	11,2	10	5
0,335	500	106	87	42	43	17	15	7

описания факторов разветвленности $g(m)$ и $h(m)$ использованы уравнения, выведенные для хаотически разветвленных макромолекул со случайным распределением трифункциональных узлов ветвления. Для модисперсного по молекулярной массе полимера:

$$g = [(1 + m/7)^{0,5} + 4m/9\pi]^{-0,5} \quad [101], \quad (7.1)$$

$$h = 0,385 (1 + 2m)^{0,25} [1 + 1,6(1 + 1,3m)^{-0,5}]^{-1}. \quad (7.2)$$

Уравнение (7.2) является асимптотическим приближением уравнения (40) в работе [102].

Для полидисперсного по молекулярной массе полимера [101]:

$$g_w = \frac{6}{m_w} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{2 + m_w}{m_w} \right)^{0,5} \ln \frac{(2 + m_w)^{0,5} + m_w^{0,5}}{(2 + m_w)^{0,5} - m_w^{0,5}} - 1 \right\}, \quad (7.3)$$

где g_w соответствует среднемассовым значениям среднеквадратичных радиусов инерции; m_w — среднемассовое число узлов ветвления.

Как видно из табл. 7.4, применение различных соотношений для описания функции $g_\eta(m)$ приводит к очень разным результатам определения m , причем разница увеличивается с увеличением степени разветвленности.

Из сказанного ясно, что успех в определении ДЦР зависит от того, насколько правильно модель, соответствующая используемым функциям $g(m)$ и $h(m)$, описывает характер разветвленности исследуемого полимера и насколько точно установлена связь между факторами разветвленности g или h и g_η . Остановимся на этих моментах в применении к ПЭВД.

7.3.2. Тип длинноцепной разветвленности ПЭВД

Различают три основных типа длинноцепной разветвленности полимеров: „звезда“, „гребень“ и хаотическая разветвленность. Исходя из одинаковой вероятности передачи цепи на любой вторичный углеродный

атом макромолекулы или макрорадикала, следует ожидать, что ДЦР ПЭВД относится к хаотическому типу со случайным расположением узлов ветвления. При этом узлы ветвления являются трифункциональными, так как нестабильность третичного макрорадикала исключает возможность существования тетрафункциональных узлов.

Именно такого взгляда на ДЦР ПЭВД и придерживаются обычно исследователи при определении структуры макромолекул ПЭВД по данным исследования полимера в разбавленных растворах. Однако в ряде работ [105–107] предложены методы расчета молекулярных характеристик ПЭВД, основанные на модели, подразумевающей гребнеобразное строение макромолекул, что существенно упростило расчеты. Подобное представление о структуре полиэтилена требует специального доказательства. В работе [108] показано, что анализ зависимости $[\eta]_p - M$ в широком интервале значений M фракций полидисперсного разветвленного полимера, характеризующегося монотонной зависимостью m от M , может дать сведения о типе разветвленной структуры. Поскольку ПЭВД с достаточно хорошим приближением может быть отнесен к таким полимерам, к нему было применено предложенное рассмотрение и показано, что преобладающим типом ДЦР ПЭВД является хаотическая разветвленность.

На рис. 7.8 приведены рассчитанные зависимости $[\eta] - M$ для изомеров полиэтилена линейной и разветвленной структуры. Расчеты были

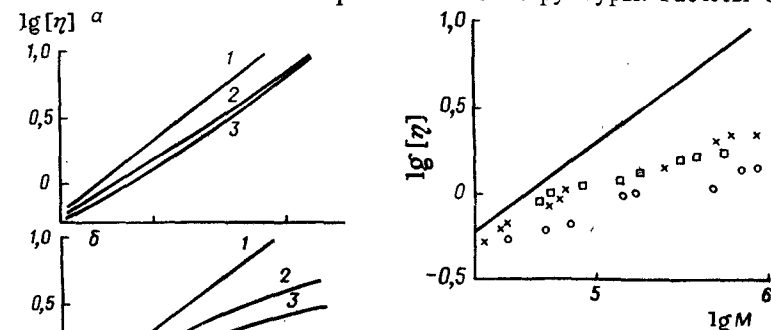


Рис. 7.8. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для разветвленных изомеров полиэтилена:

а — „гребень“; б, в — хаотическая разветвленность по [101, 102] и [109] соответственно; 1 — линейный изомер (ПЭВД); 2 — $K = 4 \cdot 10^{-5}$; 3 — $K = 10^{-4}$; 4, 5, 6 — $l_0 = 100$, $\alpha = 1,1, 1,0, 0,9$ соответственно; 7 — $l_0 = 130$, $\alpha = 1,0$

Рис. 7.9. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для фракций трех образцов ПЭВД, синтезированных в реакторе трубчатого типа

выполнены как с помощью „традиционных” моделей [101, 102] хаотически и гребнеобразно разветвленных макромолекул со статистическим распределением узлов ветвления, для которых функция $g(m)$ описывается уравнениями (7.1) и (29) [102] в первом случае и (31) [102] во втором, так и с помощью предложенных в работах [109] моделей образования и роста разветвленных макромолекул, которые основаны на учете кинетического характера формирования структуры хаотически разветвленных макромолекул в процессах радикальной полимеризации и принципиально отличаются от „традиционных” моделей.

Связь между m и M в случае первых моделей была задана в виде:

$$m = KM^\beta,$$

где $K = \text{const} > 0$; $\beta = \text{const} > 0$.

В последних моделях длина ветвей макромолекулы может меняться в ходе процесса формирования разветвленной макромолекулы в зависимости от физико-химических и технологических условий полимеризации по закону:

$$l_m = l_0 a^m,$$

где l_0 , l_m — длины начальной ветви и ветви, выросшей после m -го акта разветвления соответственно; $a = \text{const} > 0$.

При этом m и M связаны соотношениями:

$$m = (M - M_0)/M_0, \quad a = 1;$$

$$m = \ln [1 + (a - 1)M/M_0] / \ln a, \quad a \neq 1.$$

Расчеты соответствуют измерениям $[\eta]$ в декалине при температуре 135°C , для линейного изомера выполняется соотношение $[\eta]_{\text{л}} = 3,8 \cdot 10^{-4} M^{0,74}$ дл/г.

Как видно из рис. 7.8, характер кривых для различных типов разветвленности весьма различен. При этом вид графика для хаотически разветвленного полимера существенно отличается от такового для линейного полимера, что позволяет установить этот тип разветвленности по данным $[\eta] - M$ даже без предварительного анализа линейного полимера. В случае „гребня” нет столь характерного отличия от линейного полимера и для обнаружения разветвленности в этом случае требуется исследование и линейного аналога.

На рис. 7.9 приведены зависимости $[\eta] - M$ по результатам исследования фракций ПЭВД образцов, синтезированных в реакторах трубчатого типа. Сопоставление рис. 7.8 и 7.9 показывает, что вид зависимости $[\eta] - M$ для фракций ПЭВД во всех случаях гораздо более соответствует виду кривых, рассчитанных для модели хаотической разветвленности, чем для „гребня”.

Главным критерием выбора уравнения для описания функции $g_n(m)$ для полимера с известным типом разветвленной структуры является правильность или правдоподобность результатов определения m . В случае ПЭВД для оценки результатов определения ДЦР можно использовать сведения о содержании в его макромолекулах структурных элементов, возникающих в результате обрыва макрорадикала в процессе полимеризации и фиксирующих таким образом конец длинной ветви. В соответствии с существующими представлениями о радикальной полимеризации этилена (см. гл. 4) такими элементами являются в основном концевые метильные, винилиденные и винильные группы. Поскольку нет возможности выделить из общего содержания CH_3 -групп концевые, а основной вклад здесь вносят группы — атрибуты КЦР, то очевидно, что содержание узлов ДЦР должно быть значительно ниже общего содержания CH_3 -групп. В то же время оно должно быть выше суммарного содержания винилиденных и винильных групп, так как не все ветви содержат эти группы.

Сказанное относится к полиэтилену, обладающему длинными ветвями, то есть строго применимо только к фракциям, имеющим ДЦР. Что касается полидисперсного нефракционированного полимера, то наличие в нем сравнительно небольших макромолекул, не имеющих длинных ветвей, приводит к тому, что содержание метильных и названных ненасыщенных групп в образце оказывается выше того, которое может быть сопоставлено с числом узлов ДЦР. Однако это обстоятельство не исключает целесообразности сравнения содержания различных структурных единиц, поскольку на практике мы оперируем не абсолютными их количествами, а относительными.

Метод ИК-спектроскопии дает сведения о содержании тех или иных структурных единиц в образце в виде числа этих единиц, приходящегося на определенное число (обычно 100 или 1000) углеродных атомов. Напомним, что это отношение является отношением среднечисленных (по числу молекул) значений числа искоемых единиц и числа атомов С в образце, или среднемассовым отношением числа искоемых единиц к числу атомов С в макромолекуле. Пусть N_{ij} — число макромолекул с молекулярной массой M_i и числом искоемых структурных единиц S_{ij} . Тогда общее число искоемых единиц в образце равно $\sum_i \sum_j N_{ij} S_{ij}$.

Общее число атомов С в образце равно $(\sum_i \sum_j N_{ij} M_i) / 14$.

Таким образом, число искоемых единиц, приходящееся на один атом С, равно

$$14 \sum_i \sum_j N_{ij} S_{ij} / \sum_i \sum_j N_{ij} M_i, \quad (7.4)$$

что равно отношению среднечисленных величин:

$$14 \langle S \rangle_n / M_n = \langle S \rangle_n / \langle [C] \rangle_n,$$

где $[C]$ — число атомов С в макромолекуле.

Запишем отношение (7.4) в виде:

$$14 \sum_i \sum_j N_{ij} M_i \frac{S_{ij}}{M_i} / \sum_i \sum_j N_{ij} M_i = \sum_i \sum_j N_{ij} M_i \frac{S_{ij}}{[C]_i} / \sum_i \sum_j N_{ij} M_i,$$

а это по определению равно среднемассовому значению $\langle S/[C] \rangle_w$ числа искоемых структурных единиц, приходящегося на один углеродный атом, или с точностью до постоянной — на любое число атомов С.

Влияние полидисперсности по молекулярной массе на геометрический и гидродинамический факторы разветвленности таково [103], что при анализе ДЦР полидисперсного полимера по данным фактора g_η получается некое среднее значение числа узлов m_q , занимающее промежуточное положение между среднемассовым m_w и z -средним m_z . Для определения относительного содержания (частоты) узлов ДЦР $m/M \equiv \lambda$ требуется отнести m_q к q -среднему значению молекулярной массы M_q , что дает среднее значение λ , занимающее промежуточное положение между z - и $(z+1)$ -средними, но оказывающееся весьма близким (или равным) среднемассовому значению λ_w , поскольку можно ожидать, что полидисперсность полимера по λ очень мала (или отсутствует). Сопоставление такой величины со среднемассовой величиной $\langle S/[C] \rangle_w$ было бы довольно (или абсолютно) корректным. Но определить M_q практически невозможно и вместо этого используют экспериментально определяемую величину M_w . Однако M_q может более чем в 10 раз превосходить M_w , следовательно, отношение m_q/M_w не может быть полезным для оценки применимости функции $g_\eta(m)$ путем сопоставления его с отношением $\langle S/[C] \rangle_w$ за исключением, разумеется, того случая, когда m_q/M_w окажется меньше, чем суммарное содержание винилиденовых и винильных групп.

Кроме того, отсюда видно, что применяемое для определения степени ДЦР сочетание методов характеристической вязкости и дающего среднемассовое значение M_w метода рассеяния света не обеспечивает количественной оценки частоты ДЦР при исследовании полидисперсного полимера и может быть использовано в этом случае лишь для обнаружения ДЦР и качественной ее оценки каким-то средним значением числа узлов ветвления m_q , занимающим промежуточное положение между m_w и m_z . Помня об этом, следует быть осторожным и при исследовании разветвленности фракций этим способом, ибо фракции полиэтилена всегда более или менее полидисперсны.

В настоящее время сведения о ДЦР ПЭВД чаще всего получают с помощью метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ) в сочетании с измерением характеристической вязкости исследуемого образца

полимера. При этом требуется предварительное знание зависимости частоты узлов ветвления в макромолекуле от ее молекулярной массы. При отсутствии этих сведений, что обычно и бывает, предполагается $\lambda = \text{const}$ и результат анализа ДЦР получают в виде эффективной величины $\lambda_{\text{эф}}$.

Оказывается (см. раздел 7.4), что в случае существования зависимости $\lambda = f(M)$, т.е. неоднородности полимера по частоте ДЦР, $\lambda_{\text{эф}}$ имеет значение, промежуточное между λ_w и λ_z -средними. А это уже позволяет сравнивать результат определения ДЦР с результатами определения рассмотренных выше молекулярных характеристик.

Типичные для ПЭВД средние значения содержания CH_3 -групп и суммарного содержания винильных и винилиденовых связей $-\text{C}=\text{C}-$ равны соответственно 2 на 100 атомов С и 0,4 на 1000 атомов С. Исходя из того, что содержание узлов ДЦР должно быть гораздо ниже первой из этих величин и превосходить вторую, следует ожидать, что значение λ_w по порядку величины равно 10^{-4} . Тогда из данных таблицы 7.4 и рис. 7.9 можно сделать вывод, что описание функции $g_\eta(m)$ с помощью соотношений $g_\eta = g_w^{1,5}(m_w)$, $g_\eta = g_w(m_w)$ и $g_\eta = g_w^{1,5}(m)$ скорее всего приведет к заниженной оценке степени ДЦР, а $g_\eta = g_w^{0,5}(m)$ — к завышенной.

Наиболее распространено для ПЭВД использование соотношений $g_\eta = g_w^{0,5}(m_w)$, $g_\eta = g(m)$ и $g_\eta = h^3(m)$. Особо следует остановиться на соотношении:

$$g_\eta = g_w^{0,5}(m_w). \quad (7.5)$$

Уравнение (7.3) выведено в работе [101] для частного случая ММР и, строго говоря, не может быть применено к любому полидисперсному полимеру, тем более в случае „графического фракционирования” на очень узкие фракции, используемого при обработке данных экспресс-методов определения ММР (ГПХ, седиментации, турбидиметрического титрования) или же в случае реального фракционирования на большое число фракций. Однако соотношение (7.5) довольно широко и успешно используется исследователями, например, при анализе ММР и ДЦР ПЭВД способом сочетания ГПХ и измерения $[\eta]$ исходного полимера [110, 111]. Основанием для такого описания g_η -фактора послужили предварительные параллельные исследования исходного образца полимера и его фракций. Объяснить успешное использование соотношения (7.5) при анализе ДЦР методами, основанными на хорошем фракционировании, можно следующим образом.

Анализ данных работы [101] показывает, что между функцией $g_w(m_w)$ в случае применения ее к монодисперсному полимеру и функцией $g(m)$, строго соответствующей монодисперсному по молекулярной массе полимеру, выполняется соотношение:

$$g_w(m_w) = g^{1,57}(m).$$

Отсюда следует, что применение соотношения (7.5) тождественно применению соотношения:

$$g_{\eta} = g(m)^{0,785} \quad (7.6)$$

Применение же соотношения (7.6) более уместно с физической точки зрения, чем соотношения (7.5).

7.4. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Как было сказано выше, макромолекулы ПЭВД обладают характерной разветвленной структурой вследствие того, что условия радикальной полимеризации этилена благоприятны для передачи цепи на полимер. Эти же реакции оказываются определяющими для формирования ММР ПЭВД.

Внутримолекулярная передача цепи посредством образования переходного 6-членного кольца приводит к обрыву полимерной цепи (расщепление третичного радикала), происходящему достаточно часто, чтобы образовать большую фракцию полимера сравнительно малой молекулярной массы. Поскольку именно эта реакция как основная реакция обрыва полимерной цепи (см. гл. 4) определяет величину M_n , то последняя оказывается сравнительно малой ($1 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4$).

Межмолекулярная передача цепи на полимер, а также возможная внутримолекулярная передача цепи далее, чем на 5-й атом С макрорадикала, вызывают многократное возобновление роста макромолекулы. Рост осуществляется путем образования длинных боковых ветвей, сравнимых по молекулярной массе с M_n , ибо их длина также определяется реакцией расщепления третичного радикала. Вероятность возникновения длинных боковых ветвей определяется, с одной стороны, размером мертвой макромолекулы (или макрорадикала), на которую передается цепь, а с другой стороны, концентрацией полимера в реакционной смеси: она увеличивается и с ростом макромолекулы, и с ростом концентрации. Поэтому образование длинных ветвей — процесс самоускоряющийся, приводящий к образованию больших, сформированных из отрезков-ветвей макромолекул, молекулярная масса которых в десятки и сотни раз превосходит M_n , и, следовательно, обеспечивающий большую полидисперсность ПЭВД по молекулярной массе.

Попытки описать характер ММР и разветвленность ПЭВД, исходя из кинетических особенностей радикальной полимеризации этилена, предпринимались многими авторами. Обзор этих работ можно найти, например, в [38, 104, 112]. Остановимся на их основных чертах.

Впервые ММР продукта радикальной полимеризации с многократной передачей цепи на полимер в применении к полиэтилену рассмотрел Бисли [58, с. 445]. Это рассмотрение относится к проведению непрерывного процесса полимеризации в реакторе автоклавного типа. Введя в уравнение кинетики полимеризации параметр ДЦР β , равный вероятности

однократного разветвления среднечисленной цепочки с молекулярной массой M_{n0} , он получил функцию распределения, названного его именем:

$$q_n(M) = a / (1 + a\beta M)^{1 + 1/\beta} \quad (7.7)$$

Средние значения молекулярной массы связаны с параметрами a и β уравнениями:

$$M_n = 1/a(1 - \beta); \quad M_w = 2/a(1 - 2\beta).$$

Отсюда следует, что $a = 1/M_{n0}$.

Функция Бисли предсказывает ММР, характеризующееся высокомолекулярным „хвостом” и большими значениями отношения M_w/M_n , однозначно определяющимися величиной β :

$$M_w/M_n = 2(1 - \beta) / (1 - 2\beta).$$

В работе [112, с. 154] показано, что функция (7.7) может быть получена из обобщенной леммы о равновесном распределении живых цепей, если принять, что эффективная скорость роста цепей возрастает с M , что справедливо для случая многократной передачи цепи на полимер, и что при таком рассмотрении безразлично, возникали и росли ветви последовательно друг за другом (цепь прекращала рост, а затем активировалась и вновь росла) или одновременно (самоускоряющийся рост).

Распределение, полученное Бисли, близко к таковому Бэмфорда и Томпа [36, с. 298]. Решив задачу нахождения относительного содержания многократно разветвленных фракций, образовавшихся в подобном процессе полимеризации, Бэмфорд и Томпа получили распределение, которое с хорошим приближением может быть описано следующим уравнением [112, с. 153]:

$$q_n(M) = ae^{-aM} [1 - \beta + a\beta M + \beta(a\beta M)^{1/\beta}] / [1 - (a\beta M)^2].$$

Расчеты Бисли получили дальнейшее развитие в работе [113], основанной на реалистической модели кинетики радикальной полимеризации этилена, учитывающей все реакции молекулярного обрыва.

В последние годы получили развитие статистические методы расчета функций ММР ПЭВД. В работе [114] проведен расчет моментов ММР, но при этом не учтено β -расщепление третичного радикала. В работе [115] на основании теории ветвящихся процессов рассчитаны мгновенные значения ММР с учетом ДЦР и КЦР.

В работах [105] предложен новый подход к определению моментов ММР разветвленных полимеров в терминах вероятностей роста основной цепи и образования боковых ветвей. В модели подразумевается гребнеобразное строение полимера, но авторы и другие исследователи [107, 116] применили такой подход к ПЭВД. Далее предложенная модель изучена методом производящих функций и получены аналитические выражения для численной функции распределения и моментов ММР [106].

Кинетическая схема полимеризации не конкретизируется ни в [107], ни в [106].

Разветвленность макромолекул, широкое ММР, связанная с высокой степенью кристалличности нерастворимость ПЭВД в органических растворителях при температуре ниже 80 °С весьма затрудняют, а иногда и делают невозможным определение молекулярной массы этого полимера методами, успешно применяемыми к другим полимерам [84]. Так, наличие низкомолекулярных фракций искажает результат определения M_n методом осмометрии, завышая его вследствие диффузии полимера через мембрану. Присутствие даже весьма незначительной доли очень больших полимерных частиц, так называемого „микрорея”, не позволяет правильно определить M_w методом светорассеяния.

Широко используемый метод определения молекулярной массы по характеристической вязкости $[\eta]$ неприменим для ПЭВД как для разветвленного полимера, поскольку $[\eta]$ является функцией не только молекулярной массы, но и разветвленности, а связь между этими двумя характеристиками обычно заранее не известна. Кроме того, нельзя рекомендовать определение молекулярной массы ПЭВД по $[\eta]$, так как зависимость $[\eta]$ от M на протяжении большого интервала значений M очень слаба или даже исчезает с ростом M (см. рис. 7.9). Исключение здесь составляет область малых значений M , соответствующая фракциям ПЭВД, не содержащим макромолекул с длинными ветвями. На рис. 7.10 представлена в логарифмическом масштабе зависимость $[\eta]$ образцов небольшой полидисперсности в различных по термодинамическому качеству растворителях от M_w в интервале значений молекулярной массы от 100 до 20 000 [117]. В области $M \leq 5 \cdot 10^3$ зависимость $[\eta]$ от M линейна и описывается следующими соотношениями.

В нонане при 110 °С: $[\eta] = 4,40 \cdot 10^{-5} M - 5,63 \cdot 10^{-3}$ дл/г.

В декалине при 135 °С: $[\eta] = 4,10 \cdot 10^{-5} M - 8,40 \cdot 10^{-3}$ дл/г.

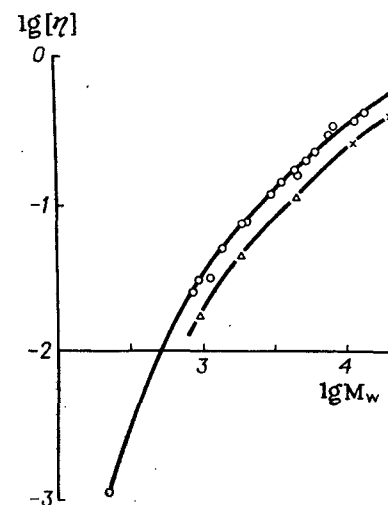
В *n*-ксилоле при 85 °С: $[\eta] = 3,33 \cdot 10^{-5} M - 5,30 \cdot 10^{-3}$ дл/г.

Эти данные могут быть использованы для определения средневязкостной молекулярной массы M_{η} низкомолекулярных образцов полиэтилена (воски, фракции полидисперсных образцов).

В 50-х–60-х годах сведения о ММР ПЭВД получали с помощью препаративного фракционирования с последующим определением молекулярных масс фракций. Проведение фракционирования при температуре выше температуры кристаллизации полимера в растворе и выделение достаточно большого числа (не менее 20) фракций обеспечивает удовлетворительное фракционирование ПЭВД по молекулярной массе, а отсутствие большой полидисперсности позволяет избежать ошибок в определении молекулярной массы фракций названными выше методами. Все это является залогом успешного определения ММР ПЭВД с помощью фракционирования, однако длительность и трудоемкость анализа делают нежелательным применение этого метода.

Рис. 7.10. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для образцов полиэтилена малой полидисперсности в различных растворителях:

○ — декалин, 135 °С; △ — 1-бромнафталин, 110 °С; × — дифениловый эфир, 161,4 °С (Θ-растворитель)



В настоящее время для определения ММР, а попутно и ДЦР, ПЭВД обычно используют сочетание данных аналитического экспресс-фракционирования (ГПХ, скоростная седиментация) и результата определения средней характеристики массы или размера макромолекул исследуемого полидисперсного образца, например $[\eta]$, с последующей обработкой данных анализа с помощью ЭВМ или сочетание данных двух разных методов экспресс-фракционирования [110, 111; 118, с. 283]. Все эти способы анализа молекулярной структуры в той или иной мере используют модельные представления о влиянии разветвленности на размеры и массу макромолекулы и являются косвенными методами. Остановимся на одном из них.

Наиболее распространенный метод характеристики разветвленного полимера по молекулярной массе и разветвленности — метод ГПХ в сочетании с характеристической вязкостью исходного образца требует предварительных сведений о связи между числом узлов ветвления в макромолекуле и ее молекулярной массой, $m = f(M)$. Полидисперсность полимера по молекулярной массе может сопровождаться и полидисперсностью по степени разветвленности, характеризуемой отношением $\lambda = m/M$, однако в программах расчета параметров ММР и разветвленности ПЭВД по данным ГПХ и $[\eta]$ обычно используют линейное соотношение между m и M , т.е. априори предполагается независимость частоты узлов ДЦР от M , $\lambda = \text{const}$.

Кроме того, при таком рассмотрении обычно не разделяют эффектов КЦР и ДЦР, считая вклад КЦР в общий эффект уменьшения размера разветвленной макромолекулы по сравнению с линейным изомером пренебрежимо малым. Но если предположение о пренебрежимой малости вклада КЦР несправедливо, то величина λ лишается физического смысла: она уже не характеризует ДЦР, но не характеризует и суммарного эффекта разветвленности, поскольку найдена способом, справедливым только для ДЦР. В работе [119] рассмотрены последствия предположения, что $\lambda = \text{const}$, и неучета вклада КЦР при анализе ПЭВД этим методом. Рассмотрение проведено для образца, обладающего 2,2 короткими бутильными ветвями на 100 углеродных атомов и характеризующегося зависимостя-

ми: $m \sim M$, $m \sim M^{0,8}$, $m \sim M^{1,2}$. Фактор g_n описывался соотношениями $g_n = g^\epsilon(m)$, где $\epsilon = 0,5 - 1,5$, и $g_n = h^3(m)$.

Оказалось, что исключение эффекта КЦР не влияет на значение M_n и приводит к уменьшению M_w , а следовательно, и M_w/M_n , на 10–20%, а также к слабому уменьшению отношения M_z/M_w . Значение λ при этом уменьшается более существенно: в 1,8–1,5 раза. При этом увеличение значения ϵ усиливает влияние эффекта КЦР на определение M и уменьшает — на определение m .

Росту экспонента в соотношении $m \sim M$ соответствует снижение средних численных значений величины M и m и повышение более высоких средних значений их, т. е. возрастание полидисперсности по M и m . При этом увеличение полидисперсности по m более существенно, чем по M : в зависимости от показателя степени ϵ отношение M_w/M_n увеличивается в 1,2–1,6 раза, а m_w/m_n — в 3,7–8,6 раза.

Соотношение между средними значениями величины λ при $\lambda \neq \text{const}$ соответствует тенденции изменения λ с изменением M . Значение λ , найденное в предположении $m \sim M$, лежит между средними значениями λ_w и λ_z , найденными при $\lambda \neq \text{const}$.

7.5. ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

В соответствии с кинетикой реакций радикальной полимеризации этилена основными технологическими параметрами синтеза ПЭВД, определяющими структуру и массу макромолекулы, являются температура и давление полимеризации. Важную роль играют также конверсия мономера и время пребывания реакционной смеси в реакторе. С повышением температуры скорость роста цепи увеличивается меньше, чем скорость реакций передачи цепи и распада инициатора, что приводит соответственно к увеличению степени разветвленности (того и другого типа) и уменьшению молекулярной массы. Повышение давления преимущественно увеличивает скорость роста цепи и замедляет распад инициатора. Это вызывает увеличение молекулярной массы и уменьшение степени разветвленности. В то время, как на КЦР влияют только температура и давление, ДЦР сильно зависит от концентрации и времени пребывания полимера в реакторе, а именно, увеличивается с ростом этих параметров. Повышение ДЦР, в свою очередь, приводит к увеличению фракций полимера большой молекулярной массы, т. е. к росту ширины ММР и образованию высокомолекулярного „хвоста” ММР.

Экспериментальные данные подтверждают это. Результаты ряда работ [54, 55, 99, 120] свидетельствуют об увеличении разветвленности с ростом температуры. На рис. 7.11 [54] показана зависимость содержания CH_3 -групп от температуры при постоянном давлении. Видно, что с повышением температуры содержание CH_3 -групп быстро возрастает,

особенно в интервале температур 150–200 °С. Поскольку с увеличением содержания CH_3 -групп меняется соотношение числа бутильных и этильных ответвлений (см. рис. 7.5), можно считать, что повышение температуры полимеризации приводит к уменьшению отношения числа бутильных ветвей к числу этильных.

Влияние давления на разветвленность продемонстрировано, например, в работах [37, с. 253; 38; 54; 99]. На рис. 7.12 [54] показано уменьшение содержания CH_3 -групп с повышением давления от 80 до 280 МПа: при температуре 130 °С число CH_3 -групп, приходящееся на 1000 атомов С, уменьшается с 13 до 5, при 250 °С изменение носит более резкий характер. При давлении 700 МПа (температура 50–80 °С, инициатор — динитрил азобисизомаляной кислоты) полиэтилен оказался практически неразветвленным [37, с. 253].

Рис. 7.13 демонстрирует уменьшение ДЦР с повышением давления от 50 до 150 МПа. Эти данные были получены [38] для образцов ПЭВД, синтезированных в двухфазной системе в реакторе периодического действия при низких конверсиях. Изменению ДЦР в широких пределах здесь сопутствует незначительное изменение общего содержания CH_3 -групп, а следовательно КЦР, а также в основном постоянное ММР.

Содержание ненасыщенных связей $-\text{C}=\text{C}-$ с повышением давления убывает, а с повышением температуры возрастает [54, 99], причем в первую очередь за счет винилиденовых групп, которые в ненасыщенных группировках ПЭВД заметно преобладают (рис. 7.14).

На рис. 7.15 показана зависимость среднечисленной молекулярной массы M_n ПЭВД, синтезированного в однозонном автоклавном реакторе периодического действия при температуре 250 °С в отсутствие инициатора, от давления в интервале давлений 90–240 МПа [54]. M_n возрастает почти прямо пропорционально давлению более, чем в 3 раза.

Влияние температуры и давления полимеризации, а также концентрации инициатора на молекулярную массу и полидисперсность ПЭВД продемонстрировано на рис. 7.16–7.18. Они взяты из работы [53], в которой исследована молекулярная структура около 100 образцов ПЭВД, синтезированных в реакторах автоклавного типа с отношением длины : внутренний диаметр от 1,25 до 5,3 при изменении температуры полимеризации от 110 до 330 °С, давления — от 110 до 200 МПа, молярной доли инициатора (органические пероксиды и кислород) — от 10 до 80 млн⁻¹. Время пребывания реакционной смеси в реакторе составляло 40 и 65 с. Данные рисунков относятся к проведению процесса в реакторе „идеального” смешения с отношением длины к диаметру 1,25. Резкое падение полидисперсности с температурой в области высокой температуры полимеризации объясняется разложением инициатора; температура, при которой начинается падение, тем ниже, чем активнее инициатор.

Зависимость полидисперсности ПЭВД от отношения геометрических параметров автоклавного реактора длина : диаметр показана на рис. 7.19

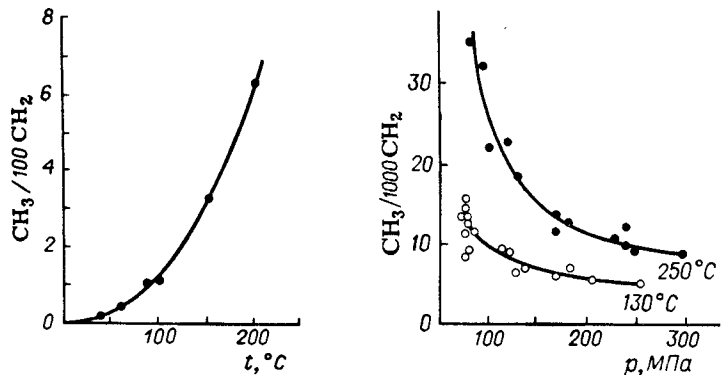


Рис. 7.11. Зависимость содержания CH_3 -групп от температуры проведения процесса полимеризации; давление этилена в реакторе 38,3 МПа

Рис. 7.12. Зависимость содержания CH_3 -групп от давления этилена при полимеризации

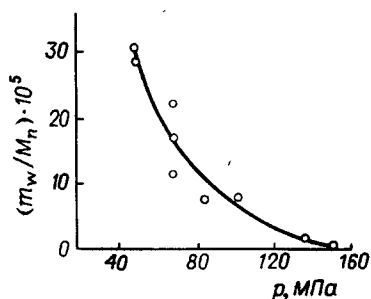


Рис. 7.13. Зависимость частоты узлов ДЦР от давления

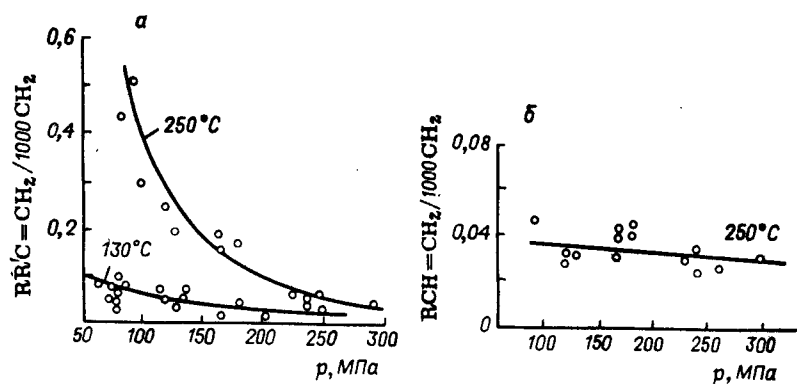


Рис. 7.14. Зависимость содержания винлиденных (а) и ввинильных (б) групп от давления этилена при полимеризации

Рис. 7.15. Зависимость среднечисленной молекулярной массы ПЭВД от давления; температура полимеризации 250 °С

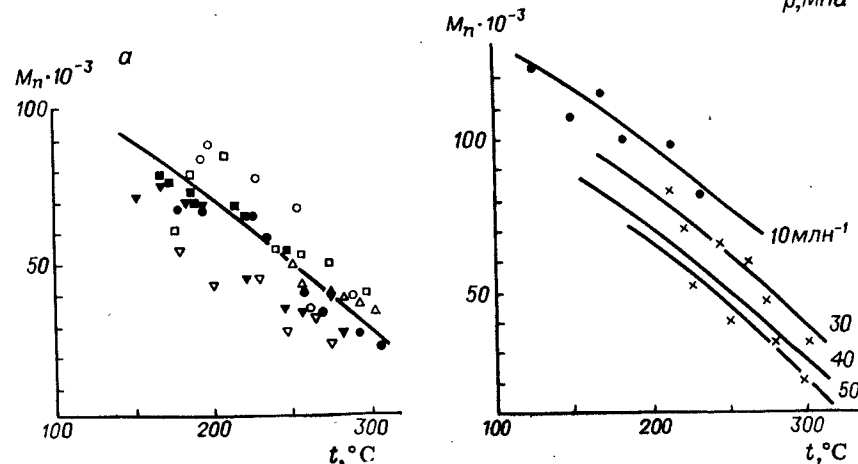
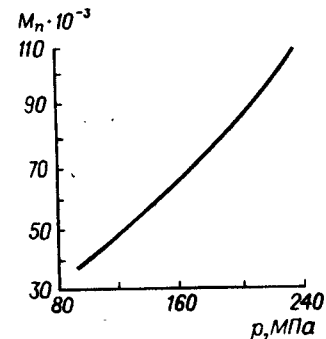
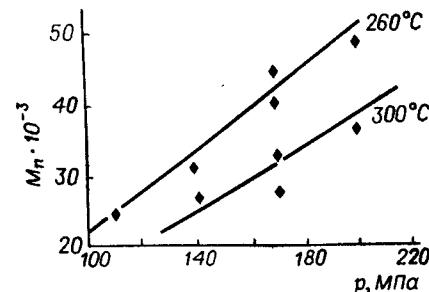


Рис. 7.16. Зависимость среднечисленной молекулярной массы образцов ПЭВД, синтезированных в присутствии различных инициаторов, от температуры полимеризации при молярной доле инициатора 40 млн^{-1} (а) и 10–50 млн^{-1} (б); давление 170 МПа, время пребывания реакционной смеси в реакторе 40 с:

Δ — дициклогексилпероксидкарбоат; \square — трет-бутилпериеодеканоат; \blacksquare — трет-амилпериеодеканоат; \circ — трет-бутилперивалат; \bullet — трет-амилперивалат; \blacktriangle — трет-бутилпер-2-этилгексаноат; \blacklozenge — диоктаноилпероксид; \triangle — ди-трет-бутилпероксид; \times — кислород

Рис. 7.17. Зависимость среднечисленной молекулярной массы ПЭВД, синтезированного в присутствии диоктаноилпероксида (молярная доля 40 млн^{-1}) от давления и температуры полимеризации; время пребывания реакционной смеси в реакторе 65 с



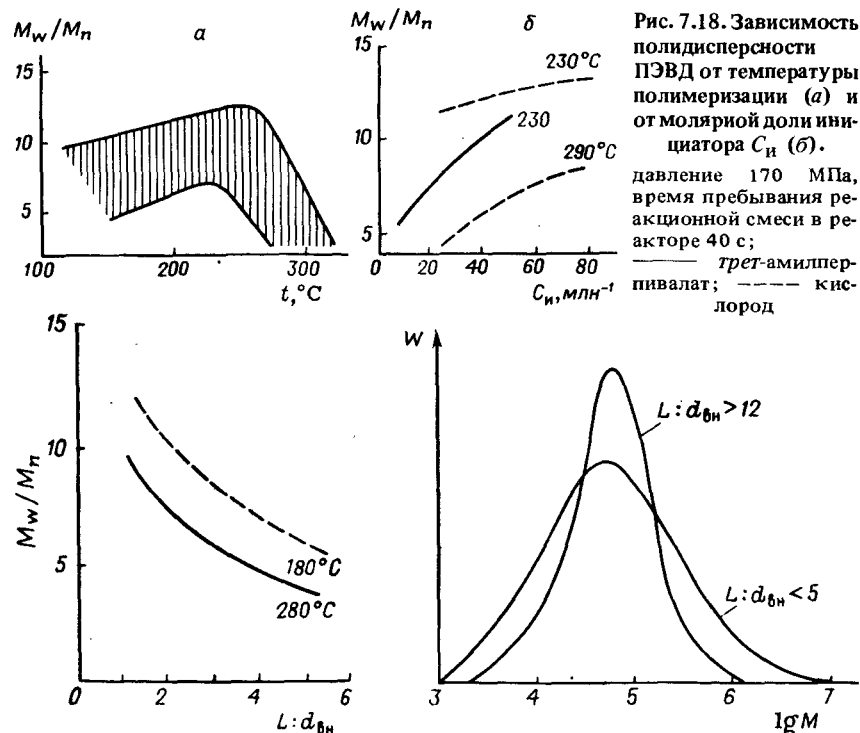


Рис. 7.18. Зависимость полидисперсности ПЭВД от температуры полимеризации (а) и от молярной доли инициатора C_i (б).
 давление 170 МПа, время пребывания реакционной смеси в реакторе 40 с;
 ——— трет-амилперивалат; ——— кислород

Рис. 7.19. Влияние геометрии автоклавного реактора на полидисперсность ПЭВД; давление 170 МПа, время пребывания реакционной смеси в реакторе от 40 до 65 с, молярная доля инициатора 40 млн^{-1} :

——— ди-трет-бутилпероксид; ——— трет-бутилпер-2-этилгексаоат

Рис. 7.20. Дифференциальные кривые ММР ПЭВД в зависимости от геометрии автоклавного реактора

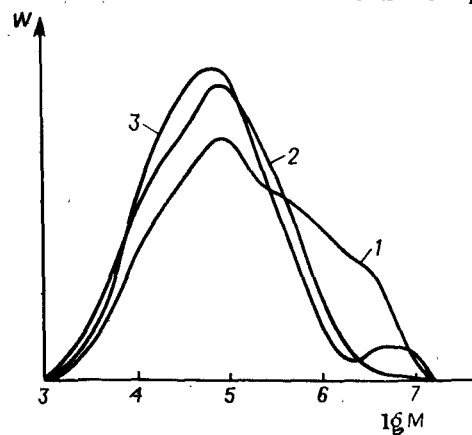


Рис. 7.21. Дифференциальные кривые ММР промышленных марок ПЭВД, полученных в различных реакторах и характеризующихся одинаковыми значениями ПТР (1,7 г/10 мин) и плотности (920 кг/м^3):

1 — однозонный автоклавный реактор; 2 — двухзонный трубчатый реактор; 3 — однозонный трубчатый реактор

[53]. Падение полидисперсности с увеличением отношения $L : d_{\text{вн}}$ соответствует уменьшению ширины распределения по временам пребывания частиц реакционной смеси в длинном и узком реакторе по сравнению с коротким и широким. Таким образом, влияние геометрии автоклавного реактора на формирование ММР полимера накладывается на влияние основных параметров синтеза — температуры и давления. На рис. 7.20 [15] приведены дифференциальные кривые ММР ПЭВД, синтезированного в автоклавных реакторах с разным отношением длины к внутреннему диаметру.

Введение модификаторов — агентов передачи цепи — маскирует определяющую роль давления и температуры в формировании молекулярной структуры полимера. Например, в работе [121] показано, что введение агента передачи с целью повышения плотности ПЭВД привело не только к снижению разветвленности, но и к уменьшению молекулярной массы и сужению ММР.

Постоянство условий полимеризации обеспечивает полимеру однородность по структуре макромолекул. Но на практике постоянство основных факторов, определяющих молекулярную структуру полимера, не соблюдается. С этим связана зависимость молекулярных характеристик ПЭВД от типа реактора, в котором проводится полимеризация (рис. 7.21) [121].

Формирование ММР и молекулярной структуры в реакторах автоклавного и трубчатого типов происходит под воздействием принципиально разных наборов факторов.

В автоклавленном реакторе непрерывного действия все компоненты реакционной смеси находятся в идентичных условиях полимеризации, но различаются по времени пребывания. В реакторе трубчатого типа все компоненты реакционной смеси пребывают в зоне реакции одно и то же время, но по длине реактора условия синтеза различны. Отсюда следует, что в первом случае макромолекулы должны обладать одинаковым относительным содержанием структурных элементов (частота разветвленности, степень ненасыщенности), но сильно различаться по молекулярной массе в соответствии с шириной распределения по временам пребывания. Во втором случае полимер должен быть полидисперсным как по молекулярной массе, так и по структуре макромолекул. Исследования подтверждают это [53, 111, 122]. Главные различия молекулярной структуры основных промышленных марок ПЭВД, синтезированных в автоклавных (I) и трубчатых (II) реакторах, заключаются в следующем:

	I	II
$M_n \cdot 10^{-3}$	25–35	15–25
M_w/M_n	≥ 20	8–20

ДЦР имеет большую частоту в автоклавленном ПЭВД. Кроме того, эти два типа полиэтилена различаются формой распределения по M (см.

рис. 7.21) и ДЦР, при этом частота ДЦР (m/M) у ПЭВД, полученного в автоклавному реакторе, не зависит от M или имеет зависимость, гораздо более слабую, чем у ПЭВД, полученного в трубчатом реакторе.

7.6. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА

Полиэтилен относится к группе кристаллизующихся полимеров. При комнатной температуре он частично закристаллизован. Степень кристалличности ПЭВД лежит в интервале 20–40%. Она значительно ниже степени кристалличности ПЭНД, лежащей в интервале 50–75%. Обычно под степенью кристалличности понимают долю групп $-CH_2-$, находящихся в упорядоченном состоянии, имея в виду дальний порядок в трех измерениях. Степень кристалличности полиэтилена определяют различными методами: рентгенографией, ИК-спектроскопией, ЯМР, дифференциально-термическим анализом, дилатометрией и др. Каждый из этих методов основан на определенном физическом явлении и дает в принципе несколько отличные от другого метода результаты. Однако эти различия несущественны.

Первые экспериментальные данные, показавшие, что в ПЭВД имеются упорядоченные области, были получены Банном в 1939 г., обнаружившим в рентгенограммах, наряду с диффузным галло резкие дифракционные рефлексы. Картина рентгеновской дифракции ПЭВД оказалась сходной с картиной рентгеновской дифракции нормальных алкановых углеводородов, например $C_{36}H_{74}$. Полученные данные показали, что ПЭВД, как и нормальные алкановые углеводороды, кристаллизуется в орторомбической кристаллической модификации со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 0,736$ нм, $b = 0,492$ нм, $c = 0,254$ нм, имеющей пространственную группу симметрии D_{2h}^{16} . Вскоре была обнаружена связь между степенью разветвленности макромолекул полиэтилена (числом CH_3 -групп) и степенью кристалличности. Подробное исследование этой связи показало, что с уменьшением степени разветвленности степень кристалличности увеличивается, а вместе с ней изменяются такие свойства полимера, как плотность, температура плавления, модуль упругости при растяжении, твердость. Разветвленность макромолекул полиэтилена является одной из важнейших его характеристик, наряду с молекулярной массой и ММР.

При определении степени кристалличности полиэтилена обычно применяется метод рентгенографии. В связи с этим следует отметить, что более ранние результаты, полученные по методике, предложенной Эггеруоллом и Тиллом, имеют завышенные значения по сравнению с данными, полученными по методике Германса и Вейдингера, считающейся более правильной. Соотношение между данными этих методик приведено в работе [123, с. 17]. Так, если первая из них дает для ПЭВД значения степени кристалличности в интервале 53–67%, то вторая — в интервале 20–40%, для ПЭНД соответственно 75–93% и 50–80%.

Через элементарную ячейку кристалла полиэтилена проходят две макромолекулы, имеющие форму плоского зигзага. Оси макромолекул

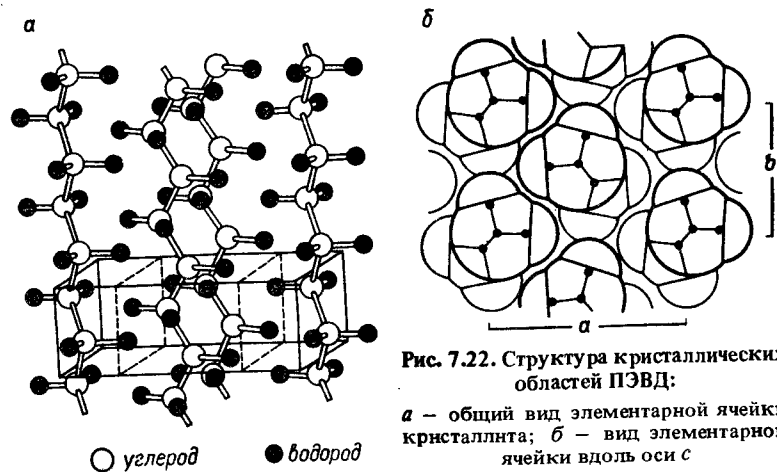


Рис. 7.22. Структура кристаллических областей ПЭВД:

a — общий вид элементарной ячейки кристалланта; b — вид элементарной ячейки вдоль оси c

совпадают с осью c элементарной ячейки. Угол между связями С—С равен 112° , расстояние между ближайшими атомами углерода в цепи (длина связи С—С) 0,153 нм. Плоскости, в которых лежат макромолекулы или параллельны друг другу или расположены под углом 82° . На рис. 7.22 показано взаимное расположение макромолекул в кристаллических областях полиэтилена. Вследствие плотной упаковки макромолекул в кристаллической части имеет место взаимодействие колебаний групп $-CH_2-$ соседних молекул. Это приводит к расщеплению частот колебаний на две компоненты в соответствии с числом молекул в элементарной ячейке. Оно отчетливо проявляется в ИК-спектре поглощения на частотах маятниковых и ножничных деформационных колебаний связей С—Н в виде дублетов $730/720$ cm^{-1} и $1473/1464$ cm^{-1} . Компоненты 720 и 1464 cm^{-1} относятся к аморфной и кристаллической части, а компоненты 730 и 1473 cm^{-1} только к кристаллической. Как показало исследование спектров алкановых углеводородов нормального строения с различной кристаллической модификацией, компонента 730 cm^{-1} характерна только для орторомбической модификации [124] и, следовательно, ее присутствие в ИК-спектре ПЭВД можно рассматривать как еще одно подтверждение рентгенографических данных об орторомбической модификации кристаллитов полиэтилена [125].

В отличие от кристаллической части, в аморфной части ПЭВД, доля которой составляет 60–80%, макромолекулы лишены упорядоченности и располагаются друг относительно друга нерегулярно. В аморфной части реализуются различные свернутые *gauche*-изомеры, а в кристаллической — вытянутые *trans*-изомеры.

Наряду с аморфной и кристаллической частями в ПЭВД имеется область переходная, промежуточная между ними. Существование такой

промежуточной области показано методами спектроскопии комбинационного рассеяния и ЯМР. По спектрам ЯМР обнаруживаются три области с различной молекулярной подвижностью, обусловленной разной пространственной упорядоченностью в них макромолекул. Предполагается, что в переходной области полимерные цепи имеют определенную упорядоченность, но в поперечном направлении дальний порядок отсутствует. Макромолекулы проходят через аморфные и кристаллические области, причем часть из них проходит не через одну, а через, по меньшей мере, две соседние кристаллические области. Эти макромолекулы, называемые проходными цепями, играют существенную роль в механических свойствах нагруженного ПЭВД. Увеличение числа проходных цепей с возрастанием молекулярной массы и доли высокомолекулярной части, а также увеличение степени кристалличности приводит к повышению прочности полимера.

Степень кристалличности ПЭВД зависит от степени разветвленности. Характер этой зависимости представлен на рис. 7.23. Как показывают исследования сополимеров этилена с α -олефинами (пропиленом, бутеном-1, пентеном-1 и т. д.) на степень кристалличности влияет не только число боковых ответвлений, но и их длина [126–128]. Более длинные ответвления, при одинаковом числе ответвлений, в большей мере снижают степень кристалличности [рис. 7.24]. Наиболее сильное различие наблюдается между метильными и этильными ответвлениями. Ответвления более длинные, чем этильные, отличаются от последних в меньшей мере, чем этильные от метильных. Очевидно, что более длинные ответвления могут располагаться вдоль цепи молекулы и в меньшей мере нарушать кристаллический порядок.

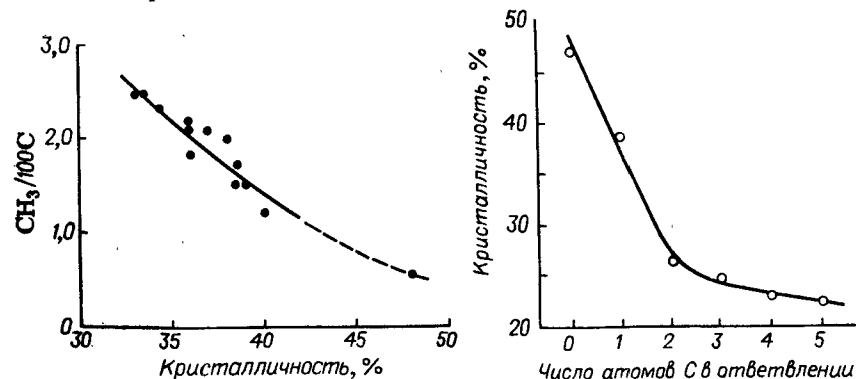


Рис. 7.23. Зависимость степени кристалличности ПЭВД от числа CH_3 -групп

Рис. 7.24. Зависимость степени кристалличности сополимеров этилена с α -олефинами от длины боковых ответвлений; число ответвлений 2 на 100 С

Как было отмечено в разделе 7.1, в ПЭВД наблюдаются боковые ответвления типа C_2 – C_8 , некоторые из них, например этилгексилные, имеют изостроение, часть этильных ответвлений находится в положении 1,3. Поэтому мера уменьшения ими степени кристалличности несколько различна и при сопоставлении общего числа CH_3 -групп и степени кристалличности ПЭВД фактически рассматривается суммарный эффект. Причем с увеличением общего числа CH_3 -групп меняется соотношение числа бутильных и этильных ответвлений (см. рис. 7.5).

Изменение числа CH_3 -групп влияет не только на степень кристалличности, но и на параметры кристаллической ячейки [58, с. 453; 129]. Увеличение числа CH_3 -групп вызывает заметное увеличение параметра a элементарной ячейки и в значительно меньшей степени параметра b [129]:

$\text{CH}_3/100\text{C}$	0	1	3	10	30	35	40	80
a , нм	0,736	0,738	0,743	0,752	0,751	0,754	0,755	0,768
b , нм	0,492	0,495	0,495	0,496	0,497	0,497	0,497	0,500

Примечание. Температура при измерениях 25°C .

Параметр c практически не меняется. Таким образом, объем элементарной ячейки увеличивается главным образом за счет увеличения параметра a .

В ПЭВД, как и в ПЭНД, кристаллиты образуют более крупные упорядоченные образования – сферолиты. Если размеры кристаллитов в ПЭВД 5–20 нм, то размеры сферолитов на несколько порядков больше и составляют 10^3 – 10^4 нм и даже более. Микроскопическое исследование в поляризованном свете тонких срезов и пленок ПЭВД обнаружило картину, характерную для сферолитов, – систему кристаллических образований, исходящих из одной точки и имеющих одну и ту же кристаллическую ось, направленную радиально из общего центра. При наблюдении в микроскопе со скрещенными поляризаторами (николями) на фоне свечения видны темные „мальтийские” кресты, характерные для веществ, имеющих сферолиты. Наблюдаемое в микроскопе свечение образца при скрещенных николях свидетельствует о существовании двойного лучепреломления, связанного с определенной ориентацией макромолекул. Различие в значениях показателя преломления для сферолитов в тангенциальном и радиальном направлении (оно больше в тангенциальном направлении) и отрицательный знак двойного лучепреломления показывают, что макромолекулы располагаются в тангенциальном направлении. Это соответствует такой ориентации кристаллитов, при которой ось c , совпадающая с направлением оси макромолекул, располагается в тангенциальном направлении. При изучении методом микродифракции рентгеновских лучей [37, с. 165] было подтверждено тангенциальное направление осей макромолекул в сферолите, а также показано, что ось b направлена вдоль радиуса сферолита.

На строение сферолитов существуют различные точки зрения. Так, было предложено [130, с. 29], что выходящие из одного центра и образующие сферолит фибриллярные кристаллиты сворачиваются в плотно упакованные спирали, причем по мере удаления от центра сферолита радиус спирали увеличивается. Каждый последующий кристаллит имеет некоторый наклон на определенный угол по отношению к предыдущему кристаллиту. При этом происходит непрерывное искривление решетки. Центральная часть сферолита имеет обычно снопообразную форму. Зародышем сферолита является, очевидно, единичный кристалл. По другим представлениям, сферолиты образованы ламелярными кристаллитами, которые закручиваются вдоль радиуса сферолита, изменяя свою ориентацию. С. Я. Френкелем высказано предположение, что между лучом в сферолите и фибриллой существует большая разница и что их нельзя отождествлять. Различие между лучом и фибриллой связано с тем, что ось c кристаллитов параллельна оси фибриллы, а в луче ось c перпендикулярна оси луча, т. е. радиусу сферолита.

Характерную фибриллярную структуру имеют растянутые образцы ПЭВД. Существуют различные способы вытяжки, в частности, вытяжка на холоду, вытяжка при повышенной температуре (выше температуры плавления), например методом экструзии с последующим раздувом, которая применяется при промышленном получении пленок из полиэтилена. Исследование структуры таких растянутых пленок, а также волокон методами двойного лучепреломления и рентгеновской дифракции позволило получить ряд важных результатов и сопоставить их с механическими свойствами. Результаты этих исследований показали, что в образцах, растянутых на холоду, как в пленках, так и в волокнах, ось c и, следовательно, оси макромолекул ориентированы преимущественно вдоль направления вытяжки. Оси b и a ориентированы равномерно в перпендикулярной плоскости.

При холодной вытяжке происходит ориентация в направлении вытяжки плоскости с индексами Миллера [100], а затем других плоскостей. Существуют преимущественные плоскости скольжения, причем в процессе вытяжки кристаллит стремится оказаться в наиболее выгодном энергетическом положении по отношению к приложенному напряжению.

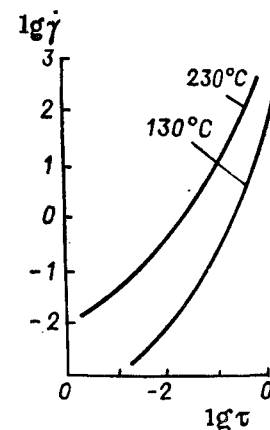
В промышленных экструзионных пленках ориентация кристаллитов имеет более сложный характер и определяется параметрами процесса получения пленки.

7.7. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Важнейшей особенностью течения расплава полиэтилена является накопление больших обратимых деформаций. Поэтому для описания реологических свойств полиэтилена требуется определение как вязкости расплава, характеризующей диссипацию энергии в зависимости от интенсивности деформирования, так и эластичности, характеризующей накопленную энергию и проявляющейся в нормальных напряжениях.

При достаточно низких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ вязкость расплава η ПЭВД не зависит от $\dot{\gamma}$, т. е. является наибольшей ньютоновской вязкостью

Рис. 7.25. Кривые течения ПЭВД при различных температурах



η_0 . Теплота активации вязкого течения в этой области $\Delta H = 460 \div 500$ кДж/моль. Это существенно выше, чем у ПЭНД (290 кДж/моль), что объясняется сильной разветвленностью ПЭВД. Такое малое значение ΔH по сравнению с энергией связи C—C, составляющей 3360 кДж/моль, исключает опасность механодеструкции ПЭВД при больших напряжениях сдвига τ .

С ростом интенсивности деформирования вязкость расплава уменьшается и возникают явления высокоэластичности. При увеличении скорости экструзии через капилляр, начиная с некоторого критического значения напряжения сдвига на стенке капилляра $\tau_{кр}$ или перепада давления ΔP в капилляре, возникает неустойчивое течение, которое проявляется в периодических искажениях поверхности экструдата. Кривые течения расплава ПЭВД при 130 и 230 °C приведены на рис. 7.25.

До настоящего времени связь между η_0 ПЭВД и его молекулярными характеристиками однозначно не описана. Зависимость $\eta_0 - M$ оказалась сложной. Попытки описать η_0 эмпирически в виде уравнения

$$\eta_0 = KM^B$$

или с учетом КЦР в виде:

$$\eta_0 = 3,01 \cdot 10^{-12} M^{3,4} e^{-2,35N} \\ \eta_0 = 3,01 \cdot 10^{-12} M^{3,4} e^{-2,35n_w/12} \quad [131],$$

где N — число CH_3 -групп на 100 углеродных атомов; n_w — число CH_3 -групп в макромолекуле,

а также с учетом ДЦР [132] и с учетом ДЦР и полидисперсности по M к успеху не привели [133–135]. В частности, не нашел отражения тот факт, что η_0 ПЭВД может быть не только ниже, но и выше, чем у ПЭНД [132, 133]. Последние исследователи объясняют существенной ролью ДЦР в создании сетки перехлестов, приводящей к повышению вязкости расплава разветвленного полимера по сравнению с линейным при малых значениях $\dot{\gamma}$ и понижению с увеличением значений $\dot{\gamma}$.

Эффективная вязкость η линейного полиэтилена, характеризующегося отношением $M_w/M_n > 3,6$, может быть описана обобщенной зависимостью:

$$\eta/\eta_0 = f(\lambda_B, \dot{\gamma}).$$

Время релаксации вязкого течения λ_B описывается уравнением:

$$\lambda_B = K(t)\eta_0 M_w f(M_w/M_n).$$

Для ПЭВД зависимость η от $\dot{\gamma}$ осложняется наличием ДЦР. Исследование фракций и нефракционированных образцов ПЭВД, полученных в разных условиях синтеза, показало [135, 136] существование обобщенной зависимости:

$$\eta/\eta_0 = F(\lambda_B, \dot{\gamma}), \quad (7.8)$$

где $\lambda_B = K\eta_0 g_w M_w f(M_w/M_n)$; g – фактор разветвленности (см. раздел 7.3).

При этом было найдено, что форма функции (7.8) зависит от технологии синтеза и ММР полиэтилена только в случае $M_w/M_n < 4$, практически не зависит от ДЦР, а с ростом отношения M_w/M_n она становится сходной с таковой для ПЭНД с широким ММР; значение λ_B уменьшается с увеличением ДЦР [135–137], а с увеличением отношения M_w/M_n увеличивается [136, 138].

Таким образом, метод определения молекулярных характеристик по кривой течения для ПЭВД неприемлем, что и подтверждено в работе [135].

Ярким проявлением высокоэластичности ПЭВД является „разбухание” экструдата при больших скоростях экструзии. Авторы исследований этого явления в опытах с ПЭНД не пришли к единому мнению относительно существования зависимости коэффициента разбухания a от M и полидисперсности.

Данные для ПЭВД тоже противоречивы: в работе [139] отмечен рост a с ДЦР, в работах [135, 137] – снижение. Столь же противоречивы и результаты изучения влияния молекулярных характеристик на напряжение сдвига $\tau_{кр}$ расплава ПЭВД [139–141].

Предпринято описание реологического поведения полиэтилена в зависимости от его молекулярных характеристик с помощью нелинейных моделей вязкоупругости [142–144]. Показана [142] возможность определения для ПЭВД кривой течения из кривых ММР. Прогнозирование реологических свойств ПЭВД рассмотрено в работах [145, 146].

Следует упомянуть о работах, посвященных реологическому поведению низкомолекулярного ПЭВД, макромолекулы которого практически не содержат длинных ветвей. В работах [147, 148] представлены результаты исследования продуктов термической деструкции ПЭВД – восков, характеризующихся отношением $M_w/M_n \approx 2$. Измерения η образцов с $M_n = 400 \div 2000$ при 140°C с помощью капиллярного вискозиметра в интервале значений напряжения сдвига 2,57–5,15 Па позволили получить соотношение [147]: $\eta = 10^{-8} M_n^{3,12}$ мПа · с.

В работе [148] приведены данные по зависимости эффективной вязкости от температуры, режима течения и молекулярной массы, полученные с помощью ротационного вискозиметра в интервале $\dot{\gamma} = 10 \div 1300 \text{ с}^{-1}$ при температуре 140–400 °С для образцов с $M_n = 1400 \div 8000$.

Исследованию свойств ПЭВД посвящено большое число работ, которые систематизированы в ряде обзоров и монографий [3, 37, 58]. В настоящем разделе рассматриваются результаты исследований свойств ПЭВД, полученные в последние годы.

7.8.1. Физико-механические и теплофизические свойства

Ниже приводятся свойства ПЭВД, охватывающие весь диапазон выпускаемых в нашей стране и за рубежом в промышленном масштабе базовых марок [3, с. 25; 149, с. 5]:

Плотность, кг/м ³	910–930
Характеристическая вязкость (ксилол, 85 °С), дл/г	1,5–0,8
Показатель текучести расплава (190 °С, масса груза 2,16 кг), г/10 мин	0,2–70
Степень кристалличности, %	43–34
Предел текучести при растяжении, МПа	16–9
Прочность при разрыве, МПа	17–6
Прочность при изгибе, МПа	20–17
Прочность при срезе, МПа	17–14
Относительное удлинение при разрыве, %	800–150
Стойкость к растрескиванию под напряжением (20%-ный водный раствор ОП-7, 50 °С), ч	От более 100 до 0,25
Твердость по вдавливанию шарика, МПа	17–25
Модуль упругости при изгибе, МПа	260–88
Температура плавления, °С	110–103
Температура хрупкости, °С	от –120 до –45
Теплостойкость по Вика (масса груза 1 кг), °С	105–100
Теплопроводность, Вт/(м · К)	0,33–0,36
Удельная теплоемкость (20–25 °С), Дж/(кг · К)	1,88–2,51
Температурный коэффициент линейного расширения (0–100 °С), °С ⁻¹	$2,1 \cdot 10^{-4}$ – $5,5 \cdot 10^{-4}$
Водопоглощение за 30 сут при 20 °С, %	0,020

Физико-механические свойства полиэтилена определяются его молекулярной и надмолекулярной структурой: молекулярной массой и ММР, ДЦР и КЦР, кристалличностью. Предел текучести, модуль упругости при изгибе, твердость полиэтилена возрастают с уменьшением числа коротких боковых цепей в макромолекуле и с повышением кристалличности и плотности полимера. Прочность при растяжении, относительное удлинение, температура хрупкости, стойкость к растрескиванию под напряжением и ударная вязкость в большей степени определяются молекулярной массой, чем степенью кристалличности.

Модуль упругости – одна из важнейших характеристик механических свойств – является показателем жесткости материала.

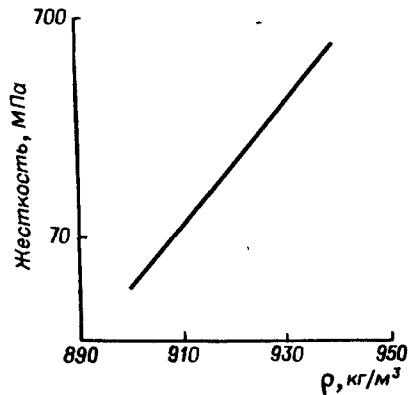


Рис. 7.26. Зависимость жесткости ПЭВД от плотности

Жесткость полиэтилена определяется его плотностью (рис. 7.26) и кристалличностью. Температурная зависимость жесткости ПЭВД с различной степенью разветвленности, а следовательно, и разной плотностью приведена на рис. 7.27. Уменьшение модуля упругости для образцов с высокой степенью разветвленности начинается значительно раньше, чем для линейных, и распространяется на более широкую температурную область [37, с. 271].

Прочность при разрыве ПЭВД зависит от температуры, молекулярной массы и скорости деформации. Повышение температуры от -50 до 20°C снижает прочность при разрыве от 35 до 14 МПа [37, с. 274]. Поскольку в указанном интервале температур кристалличность практически не меняется, это подтверждает малую зависимость прочности от кристалличности.

Зависимость между долговечностью ПЭВД при растяжении, т.е. стойкостью к растрескиванию в условиях ползучести, и молекулярными характеристиками исследована в работе [150]. Для фракционированных образцов долговечность увеличивается с ростом молекулярной массы, причем зависимости от M_n и M_w имеют одинаковый характер, что объясняется узким ММР фракций. Анализ данных по долговечности поли-

дисперсных и фракционированных образцов ПЭВД показывает, что в исследованном интервале молекулярных масс ($M_w = 144\,000 \div 348\,000$) увеличение полидисперсности приводит к значительному (на три порядка) уменьшению длительной прочности, что

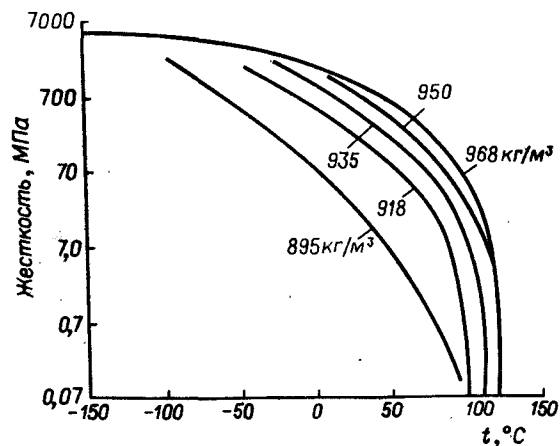


Рис. 7.27. Температурная зависимость жесткости ПЭВД для образцов с различной плотностью

авторы работы [150] объясняют наличием в ПЭВД ДЦР. Этот вывод подтверждается в работе [151] при исследовании влияния молекулярной структуры на стойкость к растрескиванию различных полиэтиленов и сополимера этилена с пропиленом. С увеличением КЦР стойкость к растрескиванию увеличивается, что связано как с уменьшением степени кристалличности, так и с изменением надмолекулярной структуры — длины складок, размеров ламелей и др. В то же время отрицательное влияние ДЦР на стойкость к растрескиванию превалирует над положительным влиянием КЦР.

Деформационные свойства ПЭВД — ползучесть и релаксация напряжений — в зависимости от молекулярной массы изучены в работе [152] на фракционированных образцах. Показано, что с увеличением молекулярной массы ползучесть ϵ и релаксационный модуль E ПЭВД уменьшаются (рис. 7.28).

Влияние молекулярной структуры на относительное удлинение при разрыве и „истинную” прочность исследовалось в работе [153]. Авторы сравнивали образцы ПЭВД, имеющего большое число коротких ветвей при наличии длинных, с образцами промышленного ПЭВД, представляющего собой линейный полимер с незначительным числом коротких ветвей, и сополимера этилена с пропиленом (СЭП), моделирующего линейный полиэтилен, близкий по содержанию коротких ветвей к ПЭВД. ММР образцов сравнительно близки. Это позволило проследить влияние разветвленности на механические свойства.

Изменение относительного удлинения при разрыве в интервале температур от -40 до 100°C характеризуется для ПЭВД максимумом, размытым во всем изучаемом температурном интервале. В области отрицательных температур значение максимума выше, чем у ПЭВД, а в области повышенных температур (более 40°C) — значительно ниже. Таким

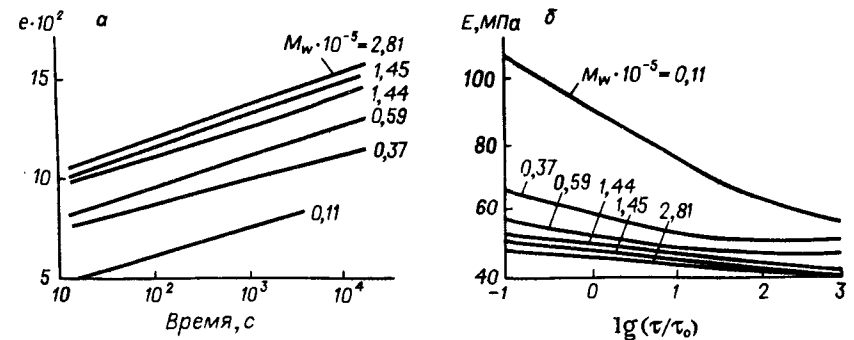


Рис. 7.28. Кривые ползучести (а) и релаксации напряжений (б) (τ — текущее время, с; $\tau_0 = 1$ с)

образом, при близких ММР наличие в полиэтилене КЦР и связанное с этим уменьшение плотности приводит к резкому повышению относительного удлинения при отрицательных температурах по сравнению с ПЭНД.

„Истинная” прочность разветвленного полиэтилена (ПЭВД) с молекулярной массой 180 000 и 250 000 значительно ниже в интервале температур 40–100 °С, чем у СЭП и ПЭНД. Таким образом, ДЦР ПЭВД значительно влияет на его деформируемость при отрицательных температурах, но существенно снижает ее при повышенных температурах. На „истинную” прочность при растяжении при повышенных температурах КЦР не оказывает столь значительного влияния.

7.8.2. Электрические свойства

ПЭВД обладает высокими диэлектрическими свойствами, обусловленными строением его макромолекул. Их сочетание с физико-механическими и химическими свойствами делает ПЭВД высококачественным диэлектриком, имеющим широкое применение.

Для ПЭВД характерно небольшое значение диэлектрической проницаемости, низкие значения диэлектрических потерь, большое удельное электрическое сопротивление и высокая электрическая прочность (см. Приложение, табл. IV.6).

По диэлектрическим свойствам ПЭВД близок к алкановым углеводородам нормального строения — своим низкомолекулярным аналогам. Однако в отличие от них он имеет боковые ответвления с CH_3 -группами на конце этих ответвлений. О содержании CH_3 -групп, ненасыщенных групп (главным образом винилиденовых 60–70%), а также кислородсодержащих групп —C=O, —O—H и др. (остатки инициаторов и группы, образовавшиеся в результате окисления) можно судить по следующим данным:

CH_3 /100 С	1,5–2,5
—C=C— /1000 С	0,3–0,5
Кислородсодержащие группы, %	10^{-3} – 10^{-4}

Дипольные моменты групп — CH_3 и связей —C=C— невелики, например для связей —C=C— они составляют примерно 0,3D. Дипольные моменты полярных групп значительно больше, например для группы —O—H 1,7D, а для группы —C=O — 2,7D. Содержание полярных групп незначительно, поэтому резонансная и дипольная электрическая поляризуемость макромолекул ПЭВД крайне малы и практически вся поляризуемость его является электронной. В результате этого значения диэлектрической проницаемости ϵ' и квадрата показателя преломления, измеренные при одной и той же частоте, близки в соответствии с уравнением Максвелла. Например, в [58, с. 406] указаны следующие значения этих величин:

$$\epsilon' = 2,28 \pm 0,01; \quad (n_D^{25})^2 = 2,295.$$

Разными авторами приводятся значения ϵ' , не сильно отличающиеся друг от друга.

Величина ϵ' с изменением температуры меняется. Так, при повышении температуры от —50 °С до комнатной значение ϵ' уменьшается с 2,26 до 2,24 (рис. 7.29). Рост температуры от комнатной до 90 °С вызывает дальнейшее снижение ϵ' — до 2,14 [58, с. 407]. Общий вид приведенной на рис. 7.29 зависимости аналогичен виду зависимости плотности ПЭВД от температуры, что вполне закономерно.

Так как поляризуемость ПЭВД практически полностью имеет электронный характер и устанавливается за время порядка 10^{-15} с, диэлектрическая проницаемость не зависит от частоты приложенного электрического поля. Действительно, по данным измерений многих авторов, в широком интервале частот от 10^2 до 10^{10} Гц значение ϵ' практически не меняется [58, с. 406]. Незначительные изменения могут быть объяснены наличием очень небольшого числа полярных групп.

Диэлектрическая проницаемость полиэтилена зависит от плотности, как это следует из уравнения Клаузиуса — Мосотти — Дебая. Эта зависимость имеет линейный характер в широком интервале изменения плотности. На рис. 7.30 представлены экспериментальные данные, из которых к ПЭВД относятся точки, лежащие в интервале значений плотности 918–930 кг/м³ [58, с. 409]. Для ПЭВД с достаточной точностью может быть рассчитана молярная рефракция, входящая в формулу Клаузиуса — Мосотти — Дебая. Для групп — CH_2 — молярная рефракция равна 0,1857. При этом значении из уравнения получается следующая зависимость ϵ' от плотности ρ :

$$\epsilon' = 2,276 + 2,01(\rho - 0,920).$$

На рис. 7.30 эта зависимость нанесена сплошной линией. Видно, что имеется хорошее совпадение с экспериментальными данными (точки на

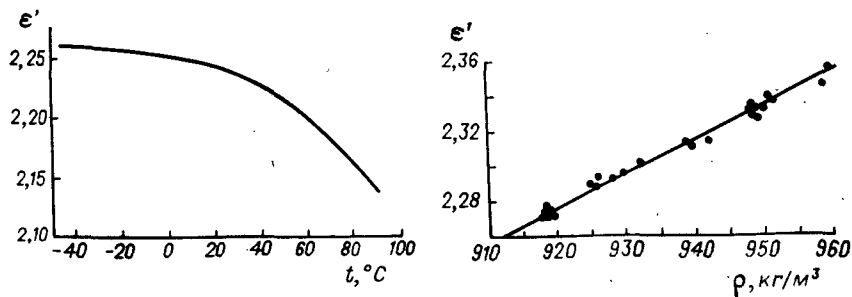


Рис. 7.29. Зависимость диэлектрической проницаемости ПЭВД от температуры

Рис. 7.30. Связь между диэлектрической проницаемостью и плотностью полиэтилена; измерения выполнены при 23 °С, частота 100 кГц

рис. 7.30) в широком интервале изменения значений плотности — от 918 до 960 кг/м³.

Диэлектрическая проницаемость ПЭВД зависит от наличия в нем полярных групп ($-\text{C}=\text{O}$, $-\text{O}-\text{H}$ и др.). Если при малом содержании этих групп некоторая разница в их числе от образца к образцу является причиной небольших различий значений диэлектрической проницаемости, измеренных разными авторами, то при большом содержании полярных групп значения ϵ' могут заметно возрастать. Содержание полярных групп в ПЭВД растет при различных внешних воздействиях в присутствии кислорода: повышении температуры, действии УФ- и ионизирующего излучения, термомеханической обработке и др., а также в результате направленного введения полярных групп при модификации полиэтилена (хлорировании, сульфохлорировании и т.д.). На рис. 7.31 в качестве примера показана кривая роста ϵ' при окислении ПЭВД в процессе вальцевания при 160 °С. Видно, что значение ϵ' возрастает с 2,25 до 3,1 [58, с. 420]. Хлорирование ПЭВД до 25% дает увеличение ϵ' до 4,1 при частоте 100 кГц [58, с. 421].

Аналогичные изменения значения ϵ' имеют место и при введении полярных групп в результате сополимеризации этилена с полярными мономерами (винилацетатом, акрилатами и др.) по методу высокого давления. При этом в широком интервале составов наблюдается линейная зависимость ϵ' от содержания полярных групп [154, с. 34; 155; 156, с. 158].

С появлением и увеличением содержания в ПЭВД полярных групп растет зависимость ϵ' от частоты поля. Введение в полимер антиок-

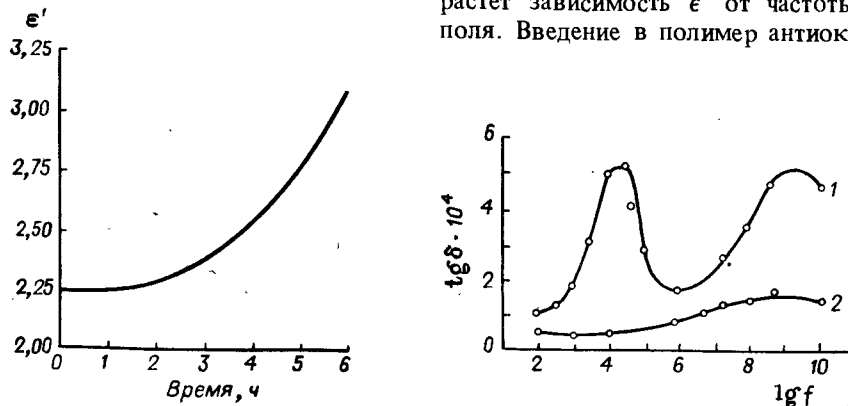


Рис. 7.31. Изменение диэлектрической проницаемости ПЭВД в результате термоокислительной деструкции в процессе вальцевания при 160 °С; измерения выполнены при комнатной температуре, частота 50 МГц

Рис. 7.32. Частотная зависимость $\text{tg } \delta$ ПЭВД, содержащего 0,13% (об.) масла Оритек (компрессорная смазка) (1) и без примеси масла (2)

сидантов предотвращает окисление ПЭВД и тем самым способствует стабилизации ϵ' .

Диэлектрические потери ПЭВД — неполярного диэлектрика — очень низкие. Значение тангенса угла диэлектрических потерь ПЭВД лежит обычно в пределах $2 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-4}$. Эти потери обусловлены наличием небольшого числа полярных групп и в меньшей мере CH_3 -группами и связями $-\text{C}=\text{C}-$, имеющими небольшие значения дипольных моментов. Снизить диэлектрические потери до минимума можно путем тщательной очистки полиэтилена от посторонних примесей и от низкомолекулярной части, обычно имеющей повышенное содержание окисленных групп, CH_3 -групп и связей $-\text{C}=\text{C}-$. Рост диэлектрических потерь предотвращают введением в полиэтилен антиоксидантов. Уменьшение содержания CH_3 -групп и связей $-\text{C}=\text{C}-$ может быть достигнуто путем синтеза полимера при более низкой температуре и более высоком давлении (см. раздел 7.5).

Основной причиной диэлектрических потерь в полиэтилене являются полярные кислородсодержащие группы. В ПЭВД, по данным ИК-спектроскопии, имеются полярные группы различного характера. Так, группы $\text{C}=\text{O}$ могут быть кетонными, альдегидными, сложноэфирными, карбоксильными и другими, — например, они могут входить в перкислотные, перэфирные, перангидридные группы. Они могут находиться в сопряжении с ненасыщенными связями. Могут находиться в ПЭВД также группы $-\text{O}-\text{H}$, $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-$. Метод ИК-спектроскопии позволяет обнаружить эти группы и оценить их содержание.

Каждый тип полярных групп, имеющихся в ПЭВД, вносит свой вклад в диэлектрические потери, которые поэтому являются суммарными. В результате такого сложения слабовыраженных широких максимумов получается картина потерь, относительно мало зависящая от частоты приложенного напряжения.

Значения тангенса угла диэлектрических потерь были определены во многих работах. Различие данных, полученных разными авторами, объясняется тем, что в исследованных образцах различного происхождения соотношение разного типа полярных групп и их общее содержание различно.

Тангенс угла диэлектрических потерь неокисленного ПЭВД проявляет небольшую зависимость от частоты (кривая 2 на рис. 7.32) [157, с. 126]: в весьма широком интервале частот — от 10^2 до 10^{10} Гц $\text{tg } \delta$ изменяется незначительно. Низкие значения $\text{tg } \delta$ объясняются, очевидно, высокой чистотой образца. Таким образом, ПЭВД является высококачественным диэлектриком с низкими потерями в широком диапазоне частот. Диэлектрические потери в области высоких частот связаны с полярными группами. В области средних частот потери связывают с дефектами кристаллической структуры в местах разветвлений цепи. Следует отметить, что в ПЭВД в небольшом количестве может присутствовать

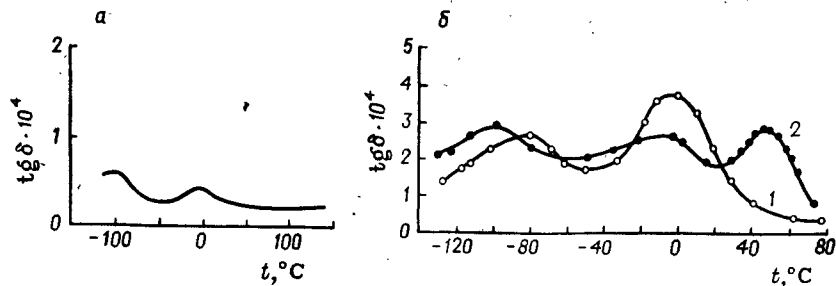


Рис. 7.33. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ ПЭВД при частоте 180 Гц (а) и 1 кГц (б): 1 — закаленный образец; 2 — образец получен медленным охлаждением из расплава

в качестве примеси компрессорная смазка, в частности, масла Оритес, Лапрол, молекулы которых содержат полярные группы. Наличие этих примесей вызывает увеличение $\text{tg } \delta$ (см. рис. 7.32).

Диэлектрические потери ПЭВД обнаруживают заметную зависимость от температуры. На рис. 7.33, а [157, с. 83] показана температурная зависимость $\text{tg } \delta$ при частоте 180 Гц. Наблюдается небольшой максимум примерно при -7°C .

На температурную зависимость $\text{tg } \delta$ влияет степень кристалличности ПЭВД. При закалке полимера степень кристалличности уменьшается на 10–15% по сравнению с незакаленным (отожженным) образцом. Это приводит к снижению $\text{tg } \delta$ в области низкочастотной релаксации и росту в области среднечастотной релаксации. Рис. 7.33, б демонстрирует различие температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для двух таких образцов [158]. Для образца, полученного из расплава медленным охлаждением, $\text{tg } \delta$ имеет максимумы при -100°C ; -7°C и $+45^\circ\text{C}$. В закаленном образце максимумы потерь в области отрицательных температур смещены в сторону более высоких температур: от -100°C к -80°C и от -7°C к -4°C . Максимумы в области 45°C нет.

С увеличением содержания полярных групп в ПЭВД $\text{tg } \delta$ растет практически линейно. Такой характер зависимости для случая окисления ПЭВД показан на рис. 7.34 [58, с. 365]. При больших степенях окисления $\text{tg } \delta$ возрастает значительно — на два и более порядков [рис. 7.35]. При окислении ПЭВД на воздухе скорость изменения $\text{tg } \delta$ возрастает с ростом температуры. При значительном окислении температурная зависи-

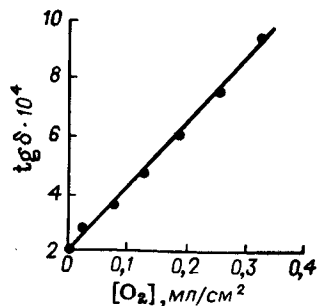


Рис. 7.34. Зависимость $\text{tg } \delta$ ПЭВД от количества поглощенного при окислении кислорода

мость $\text{tg } \delta$ для ПЭВД имеет вид, представленный на рис. 7.36. Наибольший максимум потерь наблюдается при $+16^\circ\text{C}$. С увеличением степени окисления растет интенсивность максимумов потерь, а их положение по частоте не меняется [58, с. 418].

Увеличение $\text{tg } \delta$ может происходить как при окислении в процессе эксплуатации вследствие воздействия различных сред, повышенных температур, УФ- и ионизирующего излучения и т.п., так и при введении различных добавок, а также при направленной модификации. Например, введение атомов хлора в полиэтиленовую цепочку (дипольный момент связи C—Cl составляет $2,05D$) приводит к значительному росту диэлектрических потерь. Так, при массовой доле хлора в ПЭВД 2; 8 и 25% наблюдались максимумы $\text{tg } \delta$ $150 \cdot 10^{-4}$; $400 \cdot 10^{-4}$ и $1300 \cdot 10^{-4}$ при частотах 100; 10 и 1 МГц соответственно [58, с. 421].

Введение в ПЭВД полярных групп методом сополимеризации этилена с полярными мономерами (винилацетатом, акрилатами и др.) также приводит к значительному увеличению $\text{tg } \delta$. Так, при массовой доле винилацетата в сополимере 10% $\text{tg } \delta$ возрастает до $50 \cdot 10^{-4}$ при частоте 10 кГц, до $100 \cdot 10^{-4}$ при частоте 100 кГц и до $200 \cdot 10^{-4}$ при частоте 1 МГц [155; 156, с. 158]. При более высоком содержании винилацетата $\text{tg } \delta$ растет практически линейно. Следует отметить, что сополимеры этилена с полярными мономерами являются моделями при изучении зависимости диэлектрических потерь от строения введенных в полимер полярных групп.

Для защиты ПЭВД от свето- и термостарения в него вводят свето- и термостабилизаторы, которые тормозят процессы окисления. Обычно

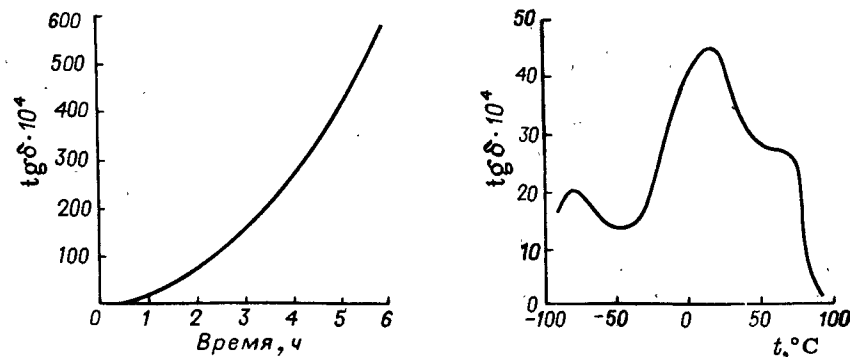


Рис. 7.35. Изменение $\text{tg } \delta$ ПЭВД при термоокислительной деструкции в процессе вальцевания при 160°C ; измерения выполнены при комнатной температуре при частоте 50 МГц

Рис. 7.36. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ окисленного ПЭВД

массовая доля термостабилизаторов составляет 0,05–0,2%, светостабилизаторов 0,5–0,65%. Различные по строению стабилизаторы имеют разные дипольные моменты. В результате введения таких соединений в ПЭВД диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь несколько возрастают, но зато действие стабилизатора, задерживающего процессы окисления, предотвращает значительно более сильный рост диэлектрических потерь вследствие окислительной деструкции полимера (см. рис. 7.35).

По существующим в настоящее время экспериментально обоснованным представлениям, электрическая проводимость в полимерных диэлектриках имеет преимущественно ионный характер [157, с. 45]. Для ПЭВД наблюдается некоторое изменение истинной электрической проводимости с увеличением напряженности поля (рис. 7.37). Из данных этого рисунка видно, например, что в области высоких напряжений величина $\gamma_{ист}$ возрастает примерно в 4 раза при увеличении напряженности поля от $1 \cdot 10^7$ до $12 \cdot 10^7$ В/м [157, с. 50]. Следует отметить, что для ПЭВД значение эффективной электрической проводимости $\gamma_{эф}$ при выдерживании образца под напряжением в течение 40 с практически совпадает со значением $\gamma_{ист}$.

Эффективная электрическая проводимость ПЭВД зависит от толщины исследуемого образца (рис. 7.38). Эта зависимость наиболее сильно выражена при малых толщинах, менее 0,1 мм [157, с. 52].

При рассмотрении данных по поверхностной электрической проводимости следует учитывать, что поверхностный слой ПЭВД, как показывают данные ИК-спектроскопии МНПВО [159], отличается от внутренних слоев полимера. Он содержит больше низкомолекулярной части и, следовательно, больше групп $-CH_3$ и $-C=O$ и связей $-C=C-$. Это, а также наличие различного рода загрязнений и тонкого слоя адсорбированной воды влияет на поверхностную электрическую проводимость.

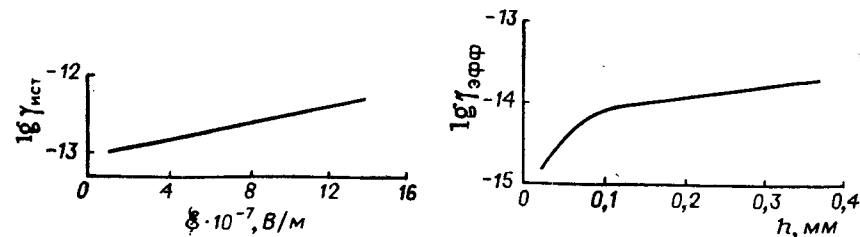
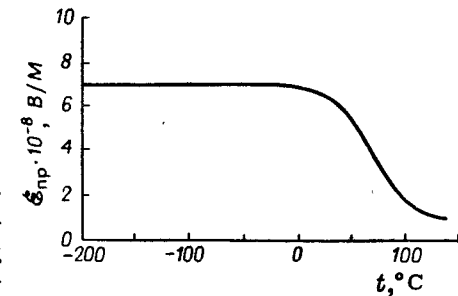


Рис. 7.37. Зависимость истинной электрической проводимости $\gamma_{ист}$ ПЭВД от напряженности поля E при $106^\circ C$

Рис. 7.38. Зависимость эффективной электрической проводимости ПЭВД от толщины образца; измерения проведены при $27^\circ C$, $E_0 = 200$ кВ/мм, $\tau = 360$ с

Рис. 7.39. Влияние температуры на электрическую прочность ПЭВД (пробой при постоянном токе за время 10–30 с; образцы со сферической выемкой)



Для ПЭВД характерно высокое значение электрической прочности. Так, для переменного поля промышленной частоты 50 Гц при толщине образца 1 мм и температуре $25^\circ C$ электрическая прочность составляет 40–

50 кВ/мм. Разными авторами приводятся несколько различные данные, что связано с различным происхождением образцов, их чистотой и точностью соблюдения условий проведения измерений. При температуре ниже $0^\circ C$ в широком интервале изменения температур электрическая прочность практически не изменяется. Заметное снижение начинается при температурах выше комнатной (рис. 7.39) [157, с. 131].

Электрическая прочность зависит от частоты электрического поля. Так, при изменении частоты от 60 Гц до 100 МГц при $25^\circ C$ $E_{пр}$ уменьшается почти на порядок [157, с. 130]. Значения электрической прочности сильно зависят от условий проведения испытаний. Большую роль при этом играют толщина образцов и площадь электродов. Стандартные измерения поэтому строго регламентированы.

Электрическая прочность ПЭВД зависит от надмолекулярной структуры [157, с. 141]. Заметное влияние оказывают размеры сферолитов. Для образцов с мелкосферолитной структурой характерна более высокая электрическая прочность. С увеличением размеров сферолитов электрическая прочность снижается, что, очевидно, связано с ростом дефектности упаковки в межсферолитном пространстве и появлением микротрещин [160]. Повышение степени кристалличности вызывает увеличение электрической прочности [161, 162].

На электрическую прочность ПЭВД оказывает влияние молекулярная масса. С ростом молекулярной массы электрическая прочность ПЭВД возрастает. В области низких температур это влияние незначительно. С повышением температуры до комнатной оно становится заметным. При $80^\circ C$ изменение средней молекулярной массы в 2,4 раза приводит к увеличению электрической прочности ПЭВД в 1,8 раз [157, с. 144]:

Температура, $^\circ C$	-195	20*	20*	80
$E_{пр} \cdot 10^{-8}$, В/м при М/ПТР:				
19 000/200	7,3	5,7	6,9	2,38
28 000/7	6,7	6,3	7,15	2,82

32 000/2
46 000/0,3

—

—

7,24

—

6,5

7,2

4,24

* Данные, полученные разными авторами.

7.8.3. Оптические свойства

Оптические свойства ПЭВД — светопропускание, светорассеяние, отражение от поверхности и показатель преломления, — как и другие свойства ПЭВД, определяются особенностями молекулярной и надмолекулярной структуры. Благодаря отсутствию полярных групп и тому, что более чем на 97% молекулы ПЭВД состоят из групп $-\text{CH}_2-$, ПЭВД является наиболее прозрачным полимером в широком диапазоне длин волн — от УФ- и видимой области спектра вплоть до миллиметрового диапазона.

В видимой области спектра ПЭВД имеет высокое светопропускание. Так, интегральное пропускание в интервале 400–800 нм пленки ПЭВД толщиной 50 мкм составляет примерно 80%. Значение светопропускания ограничено отражением и рассеянием на поверхностях, а также внутренним рассеянием. Коэффициент отражения света от поверхности пленки в значительной мере зависит от ее качества. Сильное рассеяние наблюдается, например, у экструзионных пленок.

Рассеяние света в ПЭВД связано с его оптической неоднородностью, обусловленной наличием аморфной и кристаллической фаз, несколько различающихся по плотности и по показателю преломления. Как указывалось выше, размеры кристаллитов в ПЭВД лежат в пределах 5–50 нм, а размеры сферолитов — в пределах 10^3 – 10^4 нм (1–10 мкм). Поэтому основной вклад в рассеянный свет вносит рассеяние на сферолитах, размеры которых одного порядка с длиной волны видимого света. Интенсивность рассеянного света снижается с уменьшением степени кристалличности полимера, поэтому рассеяние света в ПЭВД заметно ниже, чем в ПЭНД.

В ближней УФ-области спектра в интервале длин волн 200–400 нм интегральное светопропускание ПЭВД составляет около 45%. Оно значительно меньше, чем в видимой области, как за счет увеличения рассеяния, так и за счет поглощения, максимум которого расположен в более коротковолновой части спектра. Некоторое поглощение в этой области вызывают группы $\text{C}=\text{O}$, присутствующие в ПЭВД в незначительном количестве. В образцах, содержащих стабилизаторы или другие добавки, относящиеся к ароматическим соединениям, в этой области наблюдаются характерные полосы поглощения.

В ИК-области спектра ПЭВД является самым прозрачным полимером. На его светопропускании при толщине образцов 0,2 мм и меньше практически не сказывается наличие небольшого числа групп $-\text{CH}_3$, связей $-\text{C}=\text{C}-$, а также групп $\text{C}=\text{O}$ и $-\text{O}-\text{H}$. Имеется всего три интенсивные

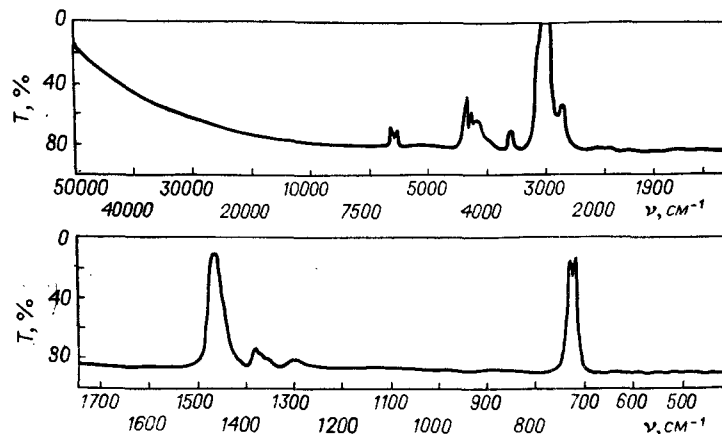


Рис. 7.40. Спектр пропускания ПЭВД в УФ-, видимой и ИК-области

полосы поглощения: $2926/2853 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи $\text{C}-\text{H}$), $1473/1463 \text{ см}^{-1}$ (ножничные колебания связи $\text{C}-\text{H}$) и $730/720 \text{ см}^{-1}$ (маятниковые колебания связи $\text{C}-\text{H}$), а также значительно менее интенсивное поглощение 4170 см^{-1} . На рис. 7.40 показан спектр пропускания пленки ПЭВД толщиной 50 мкм в интервале длин волн 0,2–25 мкм. Интегральное пропускание такой пленки в ИК-области спектра от 2,5 до 25 мкм составляет примерно 80%. С увеличением толщины образца интенсивность указанных выше полос поглощения возрастает, растет также интенсивность и ряда других слабых полос поглощения. Однако и при толщине образца 1 мм „окна прозрачности“ между интенсивными полосами поглощения продолжают сохраняться.

Показатель преломления ПЭВД имеет значение 1,51. Рефракция группы $-\text{CH}_2-$, определенная экспериментально, равна 4,62, рассчитанное значение этой величины равно 4,56. Подробно вопросы оптических свойств полимеров, в частности ПЭВД, рассмотрены в монографии [163].

7.9. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства ПЭВД определяются характером его молекулярного и надмолекулярного строения. Макромолекулы ПЭВД представляют собой длинные цепочки групп $-\text{CH}_2-$. Полимер частично закристаллизован. Доля аморфной части составляет 60–80%. Число CH_3 -групп и соответственно третичных атомов углерода лежит в интервале 1,5–2,5 на 100 С, число связей $-\text{C}=\text{C}-$ главным образом винилиденовых, составляет примерно 0,3–0,5 на 1000 С. В очень небольшом количестве (10^{-3} ÷ 10^{-4} %) в макромолекулах имеются кислородсодержащие группы: $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{O}-\text{H}$, $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Эти детали строения макромолекул

ПЭВД являются причиной определенного отличия его химических свойств от свойств алкановых углеводородов.

При комнатной температуре в отсутствие света ПЭВД обнаруживает достаточно высокую стойкость к действию кислорода воздуха. ПЭВД весьма стоек к таким сильным реагентам, как щелочи и кислоты. Он, например, проявляет высокую стойкость к концентрированным плавиковой и соляной кислотам. Концентрированная серная кислота воздействует на ПЭВД, но при концентрациях ниже 80% ее действие заметно снижается и не проявляется в течение длительного времени. Из сильных кислот только азотная кислота и ее растворы вызывают окисление ПЭВД и, как следствие, падение механических и электрических свойств. Ниже показано, как изменяется масса m образцов ПЭВД (ПТР = 2 г/10 мин) и относительное удлинение при разрыве ϵ после выдержки их в азотной кислоте [58, с. 369]:

	50%-я HNO ₃	80%-я HNO ₃	90%-я HNO ₃
3 мес при 20°C:			
увеличение m , %	0,2	1,9	6,9
снижение ϵ , %	0	40	75
7 сут при 40°C:			
увеличение m , %	0,4	9,7	14,9
снижение ϵ , %	18	100	100
7 сут при 60°C:			
увеличение m , %	4,5	17,1	23,7
снижение ϵ , %	70	100	100

Из этих данных видно, что с повышением температуры и концентрации азотной кислоты ее действие на ПЭВД значительно усиливается.

Высокую стойкость ПЭВД проявляет по отношению к действию щелочей при любой их концентрации. Не оказывают заметного действия на ПЭВД и водные растворы основных, нейтральных и кислых солей. Очень слабо выражено действие таких сильных окислителей, как нитрит калия, перманганат калия и дихромат калия.

Галогены, как газообразные, так и жидкие, оказывают на ПЭВД значительное действие. Хлор вызывает значительное набухание ПЭВД и падение его прочности и относительного удлинения при разрыве [58, с. 371]. Аналогичное влияние на ПЭВД оказывает и фтор. Разбавленные растворы хлора действуют на ПЭВД очень слабо. Более сильное воздействие оказывают бром и иод. Они поглощаются полиэтиленом, замещая водород в макромолекулах, а также диффундируют сквозь пленки и пластины ПЭВД. При этом происходит значительное снижение механических характеристик. Все виды химических реагентов действуют на полиэтилен сильнее, если он находится при этом под механическим напряжением. Так, при механическом напряжении на ПЭВД воздействуют и поверхностно-активные вещества (ПАВ), усиливая процесс растрескивания.

Действие на ПЭВД органических жидкостей в значительной степени зависит от температуры. При комнатной температуре ПЭВД в течение длительного времени не растворяется в большом числе органических растворителей. Происходит диффузия и постепенное набухание. Имеется большой экспериментальный материал по этому вопросу. В приложении V приводятся данные по действию на ПЭВД как органических соединений, так и неорганических веществ при комнатной и при повышенной температуре. Эти данные позволяют судить как о характере, так и об интенсивности воздействия и влиянии на это воздействие повышенной температуры. Степень набухания ПЭВД в различных органических жидкостях различна и увеличивается с повышением температуры. При температуре приблизительно 60°C ПЭВД растворим в ряде растворителей, в первую очередь в галогенуглеводородах, производных алифатических и ароматических углеводородов. Действие ПАВ на ПЭВД используется для испытания полимера на стойкость к растрескиванию под напряжением. На стойкость к растрескиванию влияют молекулярно-массовые характеристики полимера. Так, с увеличением молекулярной массы, а также с сужением ММР стойкость ПЭВД к растрескиванию падает. Присутствие низкомолекулярных фракций, наоборот, способствует росту этого показателя.

Способность ПЭВД, как и других полиолефинов в определенной мере взаимодействовать с различными соединениями используется на практике для направленного изменения свойств — химического модифицирования. Широко изучены процессы хлорирования, сульфохлорирования, фосфонирования, окисления с последующей прививкой различных функциональных групп и созданием привитых сополимеров. Большую роль играют процессы физико-химического модифицирования, сочетающие воздействие химических реагентов с воздействием УФ-излучения, ионизирующего излучения. Вопросы направленного изменения структуры и свойств ПЭВД и других полиолефинов подробно рассмотрены в монографии [154].

7.9.1. Изменение строения ПЭВД в результате внешних воздействий

Среди различных химических соединений, способных воздействовать на полиэтилен, следует выделить кислород, с которым контактирует любой полимер, находящийся на воздухе. С кислородом воздуха ПЭВД контактирует при переработке в изделия, при эксплуатации и при хранении. Как показывают исследования, в отсутствие действия света при комнатной температуре окисление ПЭВД в виде пленок или гранул протекает чрезвычайно медленно. Так, в пленках, хранившихся в течение 15 лет в лабораторных условиях в темноте, окисление практически не наблюдается. Не происходит при этом и падения механических характеристик:

прочности и относительного удлинения при разрыве. Но если при комнатной температуре в темноте окисление протекает крайне медленно, то с повышением температуры скорость его возрастает. Так, при 100 °С заметное по ИК-спектру окисление пленок наблюдается уже через несколько десятков часов. Резкое возрастание скорости окисления происходит при переходе через температуру плавления. Если пленка находится в комнатных условиях не в темноте, а на рассеянном солнечном свете и тем более под действием прямых солнечных лучей, проходящих через оконное стекло, скорость окисления также заметно возрастает. Во много раз быстрее происходит окисление и старение ПЭВД в атмосферных условиях.

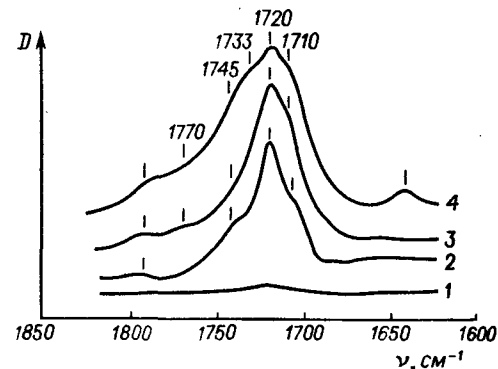
Действие различных видов ионизирующих излучений (γ -лучи, β -лучи, рентгеновское излучение) также приводит к окислению ПЭВД в присутствии кислорода. При всех видах внешних воздействий (теплота, свет и ионизирующие излучения) в присутствии кислорода происходит образование кислородсодержащих групп: $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{O}-\text{H}$, $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, $-\text{O}-\text{O}-\text{C}-$; причем группы $\text{C}=\text{O}$ образуются разных типов: кислотные, кетонные, альдегидные, сложноэфирные, пероксидные, перэфирные. Эти группы имеют характерные полосы поглощения в ИК-спектре:

1705–1715 cm^{-1}	Димеры кислот	$-\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O} \\ \text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O} \end{array} \text{C}-\text{CH}_2-$
1720–1725 cm^{-1}	Кетоны	$-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-$
1730–1735 cm^{-1}	Альдегиды	$-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$
1740–1750 cm^{-1}	Сложные эфиры	$-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$
1760 cm^{-1}	Кислоты	$-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$
1780 cm^{-1}	Перэфиры	$-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-$

В ИК-спектрах ПЭВД поглощение этих групп наблюдается в виде перекрывающихся друг друга полос (рис. 7.41). Разные виды внешних воздействий приводят к образованию этих групп в различных количественных соотношениях. Так, при действии повышенных температур преобладают кетонные группы. Это же имеет место и при действии ионизирующих

Рис. 7.41. ИК-спектр поглощения ПЭВД, подвергнутого внешним воздействиям:

1 – исходный образец; 2 – γ -излучение; 3 – повышенная температура, 100 °С, 250 ч; 4 – УФ-излучение, 175 ч. Толщина образцов: 1, 3, 4 – 0,2 мм; 2 – 0,5 мм



излучений. При действии УФ-излучения преобладают кетонные и альдегидные группы, количество которых примерно одинаково.

При внешних воздействиях наблюдается также изменение содержания в ПЭВД связей $-\text{C}=\text{C}-$. Так, под действием повышенной температуры несколько возрастает содержание *транс*-виниленовых групп. При действии ионизирующих излучений содержание этих групп возрастает значительно. Действие УФ-излучения вызывает значительный рост содержания винильных групп, увеличивается при этом и число *транс*-виниленовых групп. При всех видах воздействий содержание винилиденных групп убывает. Одновременно протекают процессы деструкции макромолекул, приводящие к уменьшению молекулярной массы полимера, а также процессы структурирования, сшивания макромолекул с образованием трехмерной сетки. Соотношение скоростей процессов деструкции и структурирования зависит от характера и условий внешних воздействий.

Происходящие в результате внешних воздействий изменения молекулярного и надмолекулярного строения ПЭВД приводят к ухудшению его физико-механических и диэлектрических свойств. Постепенно теряется эластичность, падают относительное удлинение и прочность при разрыве, появляется и усиливается хрупкость, растут диэлектрические потери, уменьшается электрическое сопротивление, снижается стойкость к действию различных химических соединений. Происходит старение полимера. Для его замедления и ослабления успешно применяются различные стабилизаторы, предназначенные для повышения термостабильности, светостойкости, радиационной стойкости. Изучению процессов старения ПЭВД и его стабилизации посвящено большое число работ [65, 67, 164–167].

7.9.2. Проницаемость ПЭВД

ПЭВД обнаруживает заметную проницаемость для газов и жидкостей. Для таких газов, как кислород, азот, углекислый газ – основных компонентов воздуха, – проницаемость ПЭВД на 1–2 порядка выше, чем

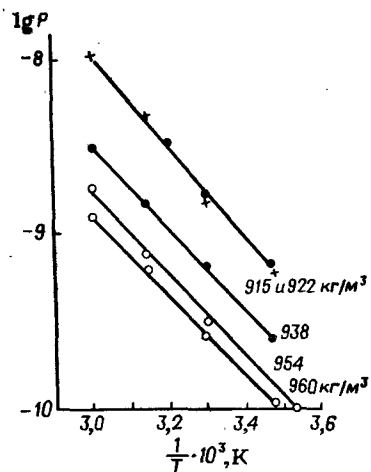


Рис. 7.42. Температурная зависимость коэффициента проницаемости ПЭ различной плотности для азота

проницаемость ряда полимеров — поливинилиденхлорида, нейлона-6, полиэтилентерефталата; гораздо выше, чем проницаемость бутылкаучука, метилкаучука, уретанового каучука; но в несколько раз ниже проницаемости натурального и бутадиенового каучуков [58, с. 379].

Проницаемость аморфной части ПЭВД значительно выше, чем кристаллической. Поэтому коэффициент проницаемости зависит от степени кристалличности с её ростом коэффициент проницаемости снижается. Увеличение плотности ПЭВД (с 922 до 938 кг/м³) приводит к значительному уменьшению проницаемости полиэтилена для азота (рис. 7.42) [58, с. 386]. Для таких газов, как водород, кислород, углекислый газ, гелий, этан, коэффициент проницаемости ПЭВД с плотностью 918 кг/м³ в 3,5–8 раз выше, чем у ПЭВД с плотностью 960 кг/м³ [58, с. 380].

Для ПЭВД характерно низкое значение коэффициента проницаемости для воды и ее паров по сравнению с другими полимерами, например полиметилметакрилатом, полистиролом, поливинилхлоридом. Более низкий коэффициент проницаемости, чем ПЭВД, имеет поливинилиденхлорид.

Рис. 7.43. Температурная зависимость коэффициента проницаемости полиэтилена для ряда растворителей:

1 — вода; 2 — трет-бутиловый спирт; 3 — уксусная кислота; 4 — пропиловый спирт; 5 — муравьиная кислота; 6 — амилацетат; 7 — метилэтилкетон; 8 — ацетон; 9 — декан; 10 — циклогексан; 11 — хлорбензол; 12 — бензол; 13 — пентан

Ниже указан коэффициент проницаемости некоторых полимерных пленок для паров воды, г·мм/(сут·м²·мм рт. ст.) [58, с. 384]:

Этилцеллолоза	13,35	Полистирол	0,62
Ацетат целлюлозы	6,18	Полиметилметакрилат	0,53
Триацетат целлюлозы	5,61	ПЭВД	0,06
Ацетобутират целлюлозы	5,51	Поливинилиденхлорид	0,02
Поливинилхлорид	0,92		

Это свойство ПЭВД является важным для многих областей его применения. Прохождение вещества через полимерную пленку складывается из процессов проникновения его в приповерхностные слои, растворения в полимере, миграции и выходе на противоположной стороне пленки. Коэффициент газопроницаемости P пропорционален коэффициентам диффузии D и растворимости σ :

$$P = D\sigma.$$

Температурная зависимость коэффициента проницаемости имеет экспоненциальный характер:

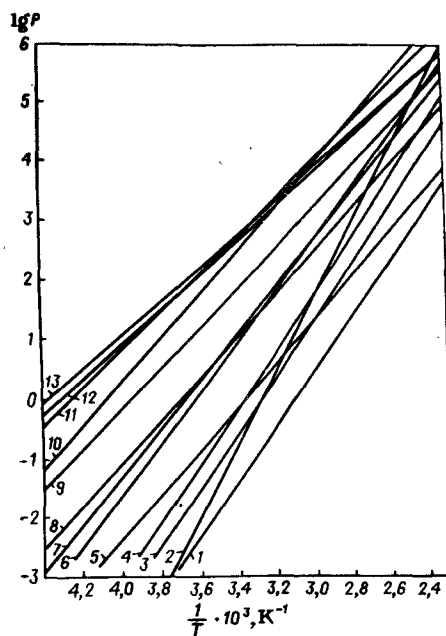
$$P = P_0 \exp(-E/RT).$$

Следовательно, между логарифмом коэффициента проницаемости и обратной температурой имеет место линейная зависимость. На рис. 7.43 представлены экспериментальные результаты по температурной зависимости коэффициента проницаемости ПЭВД для ряда растворителей. Угол наклона прямых позволяет определить значение энергии активации E . Из рис. 7.43 видно, что наименьшее значение коэффициента проницаемости среди исследованных растворителей имеет вода [58, с. 385].

7.10. МАРОЧНЫЙ АССОРТИМЕНТ

ПЭВД в зависимости от типа и конструктивных особенностей реакционных устройств, а также от параметров процесса полимеризации может существенно различаться по молекулярной массе, ММР, параметрам молекулярной и надмолекулярной структуры. Это, в свою очередь, ведет к различиям в потребительских свойствах — реологических, физико-механических, электрических и других, которые важны для переработки и применения полиэтилена.

Для реакторов определенного типа (трубчатых или автоклавных) комплекс потребительских свойств ПЭВД определяется достаточно однозначно двумя показателями — плотностью и показателем текучести расплава. С другой стороны, для каждого реактора обычно хорошо известна количественная зависимость этих показателей от технологических параметров, что (учитывая относительную быстроту и несложность их определения) позволяет использовать эти показатели для управления процессом синтеза полимера.



Эти обстоятельства обусловили использование ПТР и плотности в качестве основы для классификации полиэтилена и формирования марочного ассортимента.

Марочный ассортимент ПЭНД (ГОСТ 16337-77) насчитывает 47 базовых марок*, имеющих плотность в интервале 917-930 кг/м³ и ПТР в интервале 0,2-20 г/10 мин. Из них 17 марок производятся в автоклавных реакторах с перемешивающим устройством, остальные - в трубчатых реакторах. Помимо базовых марок выпускаются также композиции полиэтилена, содержащие добавки: термо- и светостабилизаторы, красители, наполнители и многие другие, которые придают полиэтилену различные специфические свойства, позволяющие существенно расширить области его применения [149]. ПЭВД для изготовления кабельной изоляции выпускается по ГОСТ 16336-77. Он представляет собой преимущественно композиции полиэтилена с термо- и светостабилизаторами. Естественно, к этим композициям предъявляются повышенные требования по электроизоляционным свойствам.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

p - V - T-СВОЙСТВА ЭТИЛЕНА НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ

V' и V'' - удельный объем жидкой и газовой фаз соответственно [168, с. 306-307]

p, МПа	t, °C	V' · 10 ³ , м ³ /кг	V'' · 10 ³ , м ³ /кг	p, МПа	t, °C	V' · 10 ³ , м ³ /кг	V'' · 10 ³ , м ³ /кг
0,04903	-115,16	1,710	923,4	0,9807	-52,37	2,056	55,15
0,05884	-112,44	1,722	779,1	1,177	-46,75	2,103	46,44
0,07845	-107,97	1,742	605,0	1,373	-41,80	2,146	39,69
0,09807	-104,35	1,758	490,4	1,569	-37,35	2,190	34,56
0,1177	-101,14	1,771	414,4	1,765	-33,25	2,232	30,37
0,1471	-97,10	1,790	336,9	1,961	-29,25	2,278	27,16
0,1961	-91,65	1,816	256,3	2,452	-21,10	2,390	21,05
0,2452	-87,20	1,838	210,1	2,942	-13,97	2,516	16,87
0,2942	-83,27	1,858	177,0	2,452	-21,10	2,390	21,05
0,3423	-79,82	1,876	153,4	2,942	-13,97	2,516	16,87
0,3923	-76,74	1,893	135,2	3,423	-7,62	2,654	13,80
0,4903	-71,37	1,925	109,4	3,922	-1,90	2,817	11,24
0,5884	-66,73	1,954	91,86	4,413	3,31	3,026	8,989
0,6865	-62,58	1,981	79,02	4,903	8,10	3,521	6,515
0,7845	-58,86	2,008	69,30	5,098	9,90	4,737	4,737
0,8826	-55,49	2,033	61,84				

ПРИЛОЖЕНИЕ II

УДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ ЭТИЛЕНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ V · 10³, М³/КГ [168, с. 308-320]

t, °C	0,04903 МПа	0,05884 МПа	0,07845 МПа	0,09807 МПа	0,1177 МПа	0,1471 МПа
-100	1029	854,8	636,6	505,6	418,3	1,775
-90	1092	907,5	678,8	538,3	446,0	353,7
-80	1154	959,7	716,5	570,4	473,2	375,8
-70	1216	1012	755,8	602,4	500,0	397,5
-60	1278	1063	794,9	633,9	526,4	419,0
-50	1340	1115	833,7	665,1	552,7	440,2
-40	1401	1166	872,4	696,2	578,8	461,3
-30	1462	1217	910,9	727,2	604,7	482,2
-20	1523	1268	949,3	758,1	630,5	503,0
-10	1584	1319	987,7	788,9	656,3	523,7
0	1645	1370	1026	819,6	681,9	544,4
10	1706	1421	1064	850,1	707,5	564,9
20	1767	1471	1102	880,7	733,0	585,4
40	1888	1573	1178	942,0	784,2	626,5
60	2010	1674	1255	1003	835,2	667,4
80	2131	1775	1331	1064	886,1	708,2
100	2253	1877	1407	1125	936,8	748,9

* Базовые марки - это марки полиэтилена, не содержащие добавок.

Продолжение

$t, ^\circ\text{C}$	0,04903 МПа	0,05884 МПа	0,07845 МПа	0,09807 МПа	0,1177 МПа	0,1471 МПа
120	2374	1978	1483	1186	987,5	789,5
140	2495	2079	1559	1246	1038	830,1
160	2616	2180	1634	1307	1089	870,7
180	2737	2281	1710	1368	1139	911,3
200	2859	2382	1786	1429	1190	951,8
220	2980	2483	1862	1489	1241	992,3
240	3101	2584	1938	1550	1291	1033
260	3222	2684	2013	1610	1342	1073
280	3343	2785	2089	1671	1392	1114
300	3464	2886	2165	1732	1443	1154

$t, ^\circ\text{C}$	0,1961 МПа	0,2452 МПа	0,2942 МПа	0,3423 МПа	0,3923 МПа	0,4903 МПа
-100	1,775	1,775	1,774	1,774	1,733	1,733
-90	261,2	1,822	1,821	1,020	1,819	1,819
-80	278,4	219,9	180,8	1,875	1,873	1,873
-70	295,2	233,6	192,6	163,2	141,2	110,2
-60	311,5	247,0	204,0	173,2	150,2	117,8
-50	327,7	260,2	215,2	183,0	158,9	125,0
-40	343,8	273,2	226,2	192,6	167,4	132,1
-30	359,6	286,1	237,1	202,0	175,8	138,9
-20	375,4	298,9	247,9	211,4	184,0	145,7
-10	391,0	311,6	258,5	220,6	192,2	152,4
0	406,6	324,2	269,1	229,8	200,3	159,0
10	422,2	336,6	279,6	238,9	208,3	165,5
20	437,7	349,1	290,2	247,9	216,3	172,0
40	468,7	374,0	311,0	265,9	232,1	184,8
60	499,5	398,8	331,7	283,8	247,8	197,4
80	530,2	423,5	352,4	301,5	263,4	210,0
100	560,9	448,1	372,9	319,2	278,9	222,6
120	591,5	472,6	393,5	336,8	294,4	235,0
140	622,0	497,2	413,9	354,4	309,9	247,4
160	652,5	521,6	434,3	372,0	325,2	259,8
180	683,0	546,0	454,7	389,5	340,6	272,1
200	713,4	570,4	475,1	407,0	356,0	284,4
220	743,8	594,8	495,5	424,5	371,3	296,7
240	774,2	619,2	515,8	442,0	386,6	309,0
260	804,6	643,5	536,2	459,4	401,9	321,3
280	835,0	667,8	556,4	476,8	417,1	333,5
300	865,3	692,2	576,6	494,2	432,4	345,7

Продолжение

$t, ^\circ\text{C}$	0,5884 МПа	0,6865 МПа	0,7845 МПа	0,8826 МПа	0,9807 МПа	1,177 МПа
-100	1,772	1,771	1,770	1,769	1,768	1,767
-90	1,817	1,816	1,815	1,814	1,813	1,812
-80	1,871	1,870	1,869	1,868	1,867	1,866
-70	1,931	1,929	1,928	1,927	1,927	1,925
-60	96,10	80,57	2,000	1,999	1,998	1,996
-50	102,4	86,19	73,97	64,46	55,77	2,075
-40	108,5	91,59	78,92	68,99	61,03	49,01
-30	114,4	96,82	83,63	73,33	65,05	52,62
-20	120,2	101,9	88,16	77,47	68,89	56,01
-10	125,8	106,8	92,59	81,51	72,63	59,25
0	131,4	111,7	96,93	85,44	76,21	62,36
10	136,9	116,5	101,2	89,27	79,73	65,39
20	142,4	121,3	105,4	93,11	83,24	68,41
40	153,2	130,6	113,8	100,6	90,04	74,22
60	163,8	139,9	121,9	107,9	96,71	79,91
80	174,4	149,0	130,0	115,1	103,3	85,48
100	184,9	158,1	138,0	122,3	109,7	90,93
120	195,4	167,1	145,9	129,4	116,2	96,34
140	205,8	176,1	153,8	136,4	122,5	101,7
160	216,1	185,0	161,6	143,4	128,9	107,0
180	226,5	193,3	169,4	150,4	135,2	112,3
200	236,8	202,7	177,2	157,3	141,4	117,6
220	247,1	211,6	185,0	164,3	147,7	122,8
240	257,3	220,4	192,7	171,2	153,9	128,1
260	267,6	229,2	200,5	178,1	160,2	133,3
280	277,8	238,0	208,2	184,9	166,4	138,5
300	288,0	246,8	215,8	191,8	172,5	143,7

$t, ^\circ\text{C}$	1,373 МПа	1,569 МПа	1,765 МПа	1,961 МПа	2,451 МПа	2,942 МПа
-100	1,766	1,765	1,764	1,763	1,762	1,761
-90	1,811	1,810	1,808	1,806	1,803	1,800
-80	1,864	1,862	1,860	1,858	1,856	1,854
-70	1,923	1,921	1,919	1,917	1,915	1,913
-60	1,994	1,992	1,990	1,987	1,984	1,981
-50	2,073	2,070	2,067	2,064	2,056	2,051
-40	40,29	2,163	2,159	2,155	2,146	2,138
-30	43,60	36,82	314,4	2,270	2,257	2,243
-20	46,73	39,74	34,24	29,76	21,39	2,390
-10	49,67	42,45	36,79	32,22	23,82	17,89
0	52,46	45,00	39,17	34,48	25,93	20,03
10	55,14	47,44	41,42	36,60	27,84	21,92
20	57,81	49,84	43,64	38,67	29,68	23,59
40	62,92	54,46	47,84	42,57	33,03	26,62
60	67,89	58,90	51,89	46,27	36,16	29,54

Продолжение

t, °C	1,373 МПа	1,569 МПа	1,765 МПа	1,961 МПа	2,451 МПа	2,942 МПа
80	72,78	63,23	55,80	49,86	39,16	32,02
100	77,51	67,45	59,59	53,33	42,04	34,52
120	82,22	71,61	63,34	56,76	44,86	36,94
140	86,87	75,72	67,04	60,11	47,63	39,31
160	91,48	79,78	70,69	63,42	50,34	41,62
180	96,06	83,82	74,32	66,71	53,02	43,90
200	100,6	87,83	77,91	69,96	55,68	46,16
220	105,1	91,82	81,47	73,20	58,32	48,38
240	109,6	95,78	85,02	76,40	60,91	50,58
260	114,1	99,74	88,55	79,60	63,49	52,77
280	118,6	103,7	92,07	82,78	66,07	54,94
300	123,1	107,6	95,57	85,95	68,64	57,10

t, °C	3,432 МПа	3,923 МПа	4,413 МПа	4,903 МПа	5,884 МПа	6,865 МПа
-------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

-100	1,760	1,759	1,758	1,757	1,755	1,753
-90	1,797	1,795	1,793	1,791	1,790	1,789
-80	1,852	1,850	1,848	1,846	1,844	1,842
-70	1,911	1,908	1,905	1,903	1,901	1,899
-60	1,977	1,974	1,970	1,965	1,958	1,950
-50	2,045	2,040	2,033	2,025	2,015	2,002
-40	2,130	2,122	2,113	2,103	2,085	2,070
-30	2,230	2,219	2,205	2,193	2,173	2,158
-20	2,370	2,351	2,335	2,319	2,290	2,266
-10	2,586	2,558	2,531	2,503	2,457	2,416
0	15,59	11,81	2,841	2,780	2,677	2,600
10	17,52	14,06	11,09	8,037	3,098	2,905
20	19,18	15,77	13,01	10,66	6,322	3,623
40	22,02	18,54	15,80	13,58	10,14	7,594
60	24,56	20,92	18,07	15,78	12,32	9,839
80	26,91	23,08	20,10	17,71	14,11	11,54
100	29,15	25,10	21,96	19,46	15,70	13,02
120	31,28	27,03	23,74	21,11	17,16	14,35
160	35,40	30,73	27,10	24,20	19,86	16,78
180	37,39	32,51	28,71	25,68	21,15	17,91
200	39,35	34,26	30,30	27,13	22,39	19,02
220	41,29	35,98	31,85	28,55	23,61	20,09
240	43,20	37,68	33,38	29,95	24,81	21,14
260	45,10	39,36	34,90	31,33	25,98	22,18
280	46,99	41,03	36,40	32,70	27,15	23,19
300	48,86	42,69	37,88	34,05	28,30	24,20

Продолжение

t, °C	7,845 МПа	8,826 МПа	9,807 МПа	11,77 МПа	13,73 МПа	15,69 МПа
-20	2,254	2,241	2,224	2,196	2,174	2,144
-10	2,388	2,341	2,318	2,281	2,254	2,227
0	2,547	2,498	2,457	2,395	2,352	2,314
10	2,790	2,708	2,646	2,553	2,481	2,423
20	3,201	3,011	2,892	2,738	2,628	2,549
40	5,688	4,497	3,860	3,301	3,048	2,882
60	7,981	6,578	5,544	4,288	3,667	3,359
80	9,632	8,169	7,040	5,472	4,533	3,975
100	11,02	9,482	8,280	6,553	5,431	4,686
120	12,25	10,64	9,365	7,513	6,267	5,402
140	13,39	11,70	10,35	8,385	7,037	6,079
160	14,47	12,69	11,28	9,194	7,755	6,716
180	15,50	13,64	12,15	9,960	8,432	7,322
200	16,50	14,54	12,99	10,69	9,078	7,898
220	17,46	15,42	13,80	11,39	9,698	8,453
240	18,40	16,28	14,59	12,07	10,30	8,989
260	19,33	17,12	15,36	12,73	10,88	9,510
300	21,13	18,75	16,85	14,01	12,01	10,52

t, °C	17,65 МПа	19,61 МПа	24,52 МПа	29,42 МПа	34,32 МПа	39,22 МПа
-20	2,129	2,108	2,064	2,030	2,003	1,979
-10	2,205	2,180	2,128	2,086	2,048	2,019
0	2,281	2,250	2,187	2,142	2,102	2,067
10	2,381	2,344	2,263	2,203	2,155	2,117
20	2,490	2,442	2,345	2,273	2,217	2,171
40	2,766	2,681	2,529	2,424	2,340	2,274
60	3,145	2,991	2,751	2,603	2,496	2,406
80	3,626	3,386	3,025	2,809	2,662	2,556
100	4,184	3,848	3,327	3,040	2,849	2,715
120	4,786	4,341	3,670	3,296	3,053	2,882
140	5,380	4,858	4,029	3,569	3,498	3,061
160	5,948	5,364	4,403	3,853	3,266	3,250
180	6,489	5,851	4,780	4,144	3,737	3,446
200	7,008	6,320	5,152	4,442	3,977	3,653
220	7,508	6,773	5,515	4,738	4,221	3,856
240	7,993	7,213	5,868	5,029	4,466	4,066
260	8,463	7,641	6,214	5,315	4,708	4,274
280	8,922	8,059	6,552	5,597	4,949	4,484
300	9,371	8,468	6,884	5,874	5,158	4,690

$t, ^\circ\text{C}$	44,13 МПа	49,03 МПа	58,85 МПа	68,64 МПа	78,45 МПа	88,26 МПа
-20	1,956	1,932	1,890	1,856	1,824	1,796
-10	1,994	1,970	1,925	1,891	1,858	1,829
0	2,037	2,009	1,963	1,925	1,889	1,857
10	2,082	2,052	1,999	1,954	1,916	1,883
20	2,131	2,096	2,037	1,989	1,950	1,914
40	2,226	2,189	2,118	2,063	2,016	1,973
60	2,350	2,296	2,207	2,239	2,084	2,035
80	2,472	2,405	2,297	2,221	2,155	2,098
100	2,608	2,525	2,398	2,302	2,230	2,168
120	2,754	2,653	2,503	2,392	2,252	2,236
140	2,907	2,787	2,608	2,480	2,383	2,305
160	3,068	2,928	2,721	2,576	2,464	2,379
180	3,234	3,072	2,836	2,671	2,546	2,448
200	3,408	3,220	2,954	2,771	2,634	2,528
220	3,586	3,374	3,072	2,869	2,720	2,604
240	3,768	3,535	3,198	2,972	2,805	2,678
260	3,952	3,698	3,327	3,075	2,894	2,756
280	4,135	3,862	3,459	3,182	2,984	2,833
300	4,314	4,026	3,595	3,290	3,074	2,913

$t, ^\circ\text{C}$	98,06 МПа	117,68 МПа	137,29 МПа	156,90 МПа	176,51 МПа	196,13 МПа
-20	1,768	1,711	-	-	-	-
-10	1,804	1,756	1,712	-	-	-
0	1,833	1,784	1,744	1,708	1,676	1,644
10	1,858	1,809	1,769	1,733	1,702	1,671
20	1,886	1,833	1,789	1,755	1,723	1,693
40	1,940	1,880	1,834	1,794	1,759	1,728
60	1,997	1,930	1,878	1,834	1,795	1,761
80	2,053	1,981	1,922	1,873	1,833	1,794
100	2,116	2,034	1,966	1,916	1,869	1,830
120	2,177	2,086	2,012	1,956	1,905	1,865
140	2,243	2,140	2,061	1,996	1,945	1,899
160	2,308	2,192	2,107	2,040	1,982	1,935
180	2,373	2,248	2,156	2,083	2,022	1,970
200	2,440	2,305	2,206	2,126	2,060	2,006
220	2,508	2,363	2,254	2,168	2,100	2,041
240	2,577	2,420	2,304	2,213	2,140	2,076
260	2,646	2,478	2,355	2,257	2,180	2,113
280	2,714	2,536	2,404	2,302	2,220	2,149
300	2,785	2,594	2,455	2,346	2,260	2,184

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ – ПАР В СИСТЕМЕ ЭТИЛЕН – ПОЛИЭТИЛЕН
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ [27–29]

C_1', C_1'' – массовая доля полиэтилена в жидкой и газовой фазе соответственно;
 V_1', V_1'' – удельный объем жидкой и газовой фазы соответственно.

Таблица III.1. Система этилен – полиэтилен с молекулярной массой 740

$p, \text{МПа}$	C_1'	C_1''	$V_1', \text{м}^3/\text{кг}$	$V_1'', \text{м}^3/\text{кг}$	C_1'	C_1''	$V_1', \text{м}^3/\text{кг}$	$V_1'', \text{м}^3/\text{кг}$	
Температура 120 $^\circ\text{C}$					Температура 140 $^\circ\text{C}$				
0,49	-	-	0,007285	0,2350	-	-	0,001306	0,2474	
4,903	0,955	-	0,00133	0,02111	0,955	-	0,001360	0,02268	
9,806	0,915	-	0,001372	0,009365	0,915	-	0,00140	0,01035	
14,71	0,885	-	0,001402	0,005834	0,882	-	0,00144	0,00656	
19,61	0,855	-	0,001430	0,004341	0,850	0,005	0,00148	0,00486	
24,52	0,825	0,005	0,00146	0,004070	0,815	0,010	0,00152	0,00403	
29,42	0,790	0,015	0,001495	0,00355	0,780	0,025	0,00156	0,00367	
34,32	0,755	0,035	0,001528	0,00300	0,745	0,040	0,00159	0,00327	
39,22	0,720	0,053	0,001565	0,00280	0,705	0,065	0,00165	0,00306	
44,18	0,675	0,077	0,00161	0,00264	0,655	0,091	0,00170	0,00291	
49,03	0,630	0,110	0,001665	0,00249	0,605	0,125	0,00175	0,00279	
Температура 160 $^\circ\text{C}$					Температура 180 $^\circ\text{C}$				
0,49	-	-	0,00133	0,2598	-	-	0,001349	0,2721	
4,903	0,955	-	0,001381	0,02420	0,955	-	0,00141	0,02568	
9,806	0,915	-	0,001430	0,01128	0,915	-	0,00147	0,01215	
14,71	0,875	-	0,001478	0,007235	0,873	-	0,00153	0,00788	
19,11	0,840	0,010	0,001518	0,00555	0,830	0,012	0,00158	0,00585	
24,52	0,805	0,015	0,001560	0,00500	0,795	0,020	0,00163	0,00478	
29,42	0,770	0,035	0,001600	0,00360	0,755	0,040	0,00168	0,00414	
34,32	0,735	0,050	0,001645	0,00337	0,720	0,058	0,00173	0,00374	
39,22	0,690	0,075	0,00170	0,00309	0,673	0,085	0,00179	0,00345	
Температура 200 $^\circ\text{C}$					Температура 220 $^\circ\text{C}$				
0,49	-	-	0,001375	0,2844	-	-	0,001397	0,2967	
4,903	0,955	-	0,001440	0,02713	0,955	-	0,00147	0,02855	
9,806	0,915	-	0,001495	0,01299	0,910	-	0,00155	0,0138	
14,71	0,870	0,005	0,001560	0,00900	0,867	0,007	0,00161	0,00908	
19,61	0,825	0,015	0,001625	0,00720	0,815	0,017	0,00169	0,00677	
24,52	0,780	0,030	0,001690	0,00480	0,770	0,035	0,00175	0,00552	
29,42	0,740	0,045	0,001750	0,00410	0,730	0,052	0,00181	0,004738	
34,32	0,700	0,065	0,001805	0,00370	0,690	0,075	0,00188	0,00422	
39,22	0,655	0,095	0,001870	0,00329	0,640	0,105	0,00195	0,00386	
Температура 240 $^\circ\text{C}$									
0,49	-	-	0,001420	0,3090	-	-	-	-	
4,903	0,955	-	0,001500	0,02995	-	-	-	-	
9,806	0,910	-	0,00159	0,01459	-	-	-	-	
14,71	0,865	0,010	0,00166	0,0109	-	-	-	-	
19,61	0,805	0,022	0,00174	0,00806	-	-	-	-	
24,52	0,760	0,040	0,00181	0,00587	-	-	-	-	
29,42	0,720	0,060	0,00188	0,00503	-	-	-	-	
34,32	0,680	0,082	0,00195	0,00447	-	-	-	-	
39,22	0,625	0,115	0,00204	0,00407	-	-	-	-	

Таблица III.2. Система этилен – полиэтилен с молекулярной массой 1570

p , МПа	C_1'	C_1''	V' , м ³ /кг	V'' , м ³ /кг	C_1'	C_1''	V' , м ³ /кг	V'' , м ³ /кг
Температура 120°С				Температура 140°С				
0,49	—	—	0,001269	0,2350	—	—	0,001289	0,2474
4,903	0,958	—	0,001305	0,02111	0,958	—	0,001330	0,02263
9,806	0,920	—	0,001340	0,009365	0,920	—	0,001365	0,01035
19,61	0,865	—	0,001385	0,004341	0,860	—	0,001420	0,00486
29,42	0,825	—	0,001420	0,003296	0,811	—	0,001460	0,00357
39,22	0,770	—	0,001465	0,002882	0,758	—	0,001510	0,00306
49,03	0,720	—	0,001505	0,002653	0,705	—	0,001555	0,00279
58,84	0,655	—	0,001560	0,002503	0,637	—	0,001620	0,00261
68,64	0,585	—	0,001620	0,002392	0,566	—	0,001685	0,00248
78,45	0,500	—	0,001690	0,002302	0,480	—	0,001760	0,00238
88,25	0,405	—	0,001770	0,002236	0,378	—	0,001850	0,00231
98,06	0,295	—	0,001865	0,002177	0,263	—	0,001960	0,00224
Температура 160°С				Температура 180°С				
0,49	—	—	0,00131	0,2598	—	—	0,00133	0,2721
4,903	0,958	—	0,001355	0,02420	0,958	—	0,001375	0,02568
9,806	0,920	—	0,001390	0,01126	0,920	—	0,001410	0,01215
19,61	0,855	—	0,001455	0,005364	0,852	—	0,001485	0,00585
29,42	0,800	—	0,001505	0,003853	0,790	—	0,001545	0,00414
39,22	0,745	—	0,001560	0,003250	0,732	—	0,001605	0,00345
49,03	0,690	—	0,001615	0,002928	0,673	—	0,001665	0,00307
58,84	0,620	—	0,001675	0,002721	0,601	—	0,001740	0,00284
68,64	0,545	—	0,001750	0,002576	0,525	—	0,001815	0,00267
78,45	0,455	—	0,001835	0,002464	0,432	—	0,001910	0,00255
88,25	0,355	—	0,001930	0,002370	0,325	—	0,00202	0,00245
Температура 200°С				Температура 220°С				
0,49	—	—	0,001350	0,2844	—	—	0,001370	0,2967
4,903	0,958	—	0,001400	0,02713	0,958	—	0,001425	0,02355
9,806	0,920	—	0,001440	0,01299	0,920	—	0,001465	0,0138
19,61	0,850	—	0,001525	0,00632	0,347	—	0,001560	0,00677
29,42	0,780	—	0,001595	0,004442	0,777	—	0,001640	0,00474
39,22	0,720	—	0,001660	0,003653	0,710	—	0,001705	0,00386
49,03	0,655	—	0,001730	0,00322	0,640	—	0,001785	0,00337
58,84	0,585	—	0,001805	0,002954	0,570	—	0,001865	0,00307
68,64	0,505	—	0,001895	0,002771	0,487	—	0,001960	0,00287
78,45	0,410	—	0,001995	0,002634	0,388	—	0,00207	0,00272
Температура 240°С								
0,49	—	—	0,001390	0,3090				
4,903	0,958	—	0,001445	0,02995				
9,806	0,920	—	0,001490	0,01459				
19,61	0,845	—	0,001590	0,00721				
29,42	0,775	—	0,001680	0,00503				
39,22	0,700	—	0,001750	0,00407				
49,03	0,627	—	0,001840	0,00354				
58,84	0,550	—	0,001930	0,00320				
68,64	0,467	—	0,002030	0,00297				
78,45	0,365	—	0,002155	0,00280				

Таблица III.3. Система этилен – полиэтилен с молекулярной массой 3610

p , МПа	C_1'	C_1''	V' , м ³ /кг	V'' , м ³ /кг	C_1'	C_1''	V' , м ³ /кг	V'' , м ³ /кг
Температура 120°С				Температура 140°С				
0,49	—	—	0,001261	0,2350	—	—	0,001279	0,2474
4,9	0,958	—	0,001295	0,02111	0,958	—	0,001315	0,02268
9,8	0,920	—	0,001320	0,009365	0,920	—	0,001345	0,01035
19,61	0,870	—	0,001360	0,004341	0,867	—	0,001385	0,00486
29,42	0,835	—	0,001385	0,003296	0,829	—	0,001415	0,00357
39,22	0,795	—	0,001415	0,002882	0,788	—	0,001445	0,00306
49,03	0,755	—	0,001445	0,002653	0,745	—	0,001480	0,00279
58,84	0,715	—	0,001475	0,002503	0,702	—	0,001515	0,00261
18,54	0,665	—	0,001515	0,002392	0,648	—	0,001560	0,00248
78,45	0,605	—	0,001560	0,002302	0,584	—	0,001505	0,00238
88,25	0,535	—	0,001610	0,002236	0,510	—	0,001665	0,00231
98,06	0,455	—	0,001680	0,002177	0,427	—	0,001735	0,00224
107,87	0,365	—	0,001740	0,002131	0,335	—	0,001805	0,00214
117,67	0,270	—	0,001815	0,002086				
Температура 160°С				Температура 180°С				
0,49	—	—	0,001297	0,2598	—	—	0,001316	0,2721
4,903	0,958	—	0,001335	0,0242	0,958	—	0,001355	0,02568
9,806	0,920	—	0,001365	0,01128	0,920	—	0,001385	0,01215
19,61	0,865	—	0,001410	0,005364	0,860	—	0,001435	0,00585
29,42	0,820	—	0,001450	0,003853	0,812	—	0,001475	0,00414
39,22	0,780	—	0,001480	0,003250	0,771	—	0,001510	0,00345
49,03	0,735	—	0,001515	0,002928	0,722	—	0,001550	0,00307
58,84	0,690	—	0,001550	0,002721	0,670	—	0,001595	0,002836
68,64	0,630	—	0,001600	0,002576	0,607	—	0,001650	0,002671
78,45	0,560	—	0,001660	0,002464	0,536	—	0,001710	0,002946
88,25	0,485	—	0,001720	0,002379	0,460	—	0,001775	0,002448
98,06	0,395	—	0,001795	0,002308	0,370	—	0,001850	0,002373
107,87	0,300	—	0,001870	0,002250	0,275	—	0,001935	—
Температура 200°С				Температура 220°С				
0,49	—	—	0,001336	0,2844	—	—	0,001354	0,2967
4,903	0,958	—	0,001375	0,02713	0,958	—	0,001395	0,02855
9,806	0,920	—	0,001405	0,01299	0,920	—	0,001430	0,0138
19,61	0,855	—	0,001465	0,00632	0,851	—	0,001495	0,00677
29,42	0,805	—	0,001510	0,004442	0,800	—	0,001535	0,00474
39,22	0,765	—	0,001545	0,003653	0,749	—	0,001580	0,00386
49,03	0,710	—	0,001595	0,00322	0,695	—	0,001630	0,00337
58,84	0,655	—	0,001640	0,002954	0,635	—	0,001685	0,00307
68,64	0,585	—	0,001700	0,002771	0,562	—	0,001755	0,00287
78,45	0,510	—	0,001770	0,002634	0,490	—	0,004820	0,00272
88,25	0,430	—	0,001840	0,002528	0,405	—	0,001900	0,00260
98,06	0,345	—	0,001915	0,00244	0,319	—	0,001825	0,00251
Температура 240°С								
0,49	—	—	0,001372	0,3090				
4,903	0,958	—	0,001415	0,02995				
9,806	0,920	—	0,001450	0,01459				
19,61	0,848	—	0,001515	0,00721				
29,42	0,790	—	0,001570	0,00503				
39,22	0,735	—	0,001620	0,00407				
49,03	0,680	—	0,001675	0,00354				
58,84	0,615	—	0,001735	0,00320				
68,64	0,540	—	0,001805	0,00297				
78,45	0,465	—	0,001875	0,00280				
88,25	0,380	—	0,001955	0,00268				
98,06	0,290	—	0,002040	0,00258				

Таблица III.4. Система этилен – полиэтилен с молекулярной массой 4940

$P, \text{ МПа}$	C_1'	C_1''	$V', \text{ м}^3/\text{кг}$	$V'', \text{ м}^3/\text{кг}$	C_1'	C_1''	$V', \text{ м}^3/\text{кг}$	$V'', \text{ м}^3/\text{кг}$
Температура 120 °С				Температура 140 °С				
0,49	—	—	0,001215	0,2350	—	—	0,001270	0,2474
4,903	0,958	—	0,001285	0,02111	0,958	—	0,001305	0,02268
9,806	0,920	—	0,001315	0,009365	0,920	—	0,001335	0,01035
19,61	0,870	—	0,001350	0,004341	0,868	—	0,001375	0,00486
29,42	0,835	—	0,001375	0,003296	0,830	—	0,001405	0,00357
39,22	0,800	—	0,001400	0,002882	0,791	—	0,001435	0,00306
49,03	0,765	—	0,001425	0,002653	0,755	—	0,001460	0,00279
58,54	0,725	—	0,001455	0,002503	0,710	—	0,001495	0,00261
68,64	0,685	—	0,001485	0,002392	0,665	—	0,001525	0,00248
78,45	0,640	—	0,001515	0,002302	0,619	—	0,001560	0,00238
88,25	0,585	—	0,001555	0,002236	0,560	—	0,001610	0,00231
98,06	0,525	—	0,001600	0,002177	0,500	—	0,001655	0,00224
117,67	0,380	—	0,001710	0,002131	0,340	—	0,001775	0,00214
Температура 160 °С				Температура 180 °С				
0,49	—	—	0,001289	0,2598	—	—	0,001308	0,2721
4,903	0,958	—	0,001320	0,0242	0,958	—	0,001345	0,02568
9,806	0,920	—	0,001350	0,01128	0,920	—	0,001375	0,01215
19,61	0,865	—	0,001395	0,005364	0,862	—	0,001420	0,00585
29,42	0,825	—	0,001425	0,003853	0,820	—	0,001455	0,00414
39,22	0,785	—	0,001460	0,003250	0,775	—	0,001490	0,00345
49,03	0,745	—	0,001490	0,002928	0,730	—	0,001525	0,00307
58,54	0,700	—	0,001525	0,002721	0,682	—	0,001565	0,002836
68,64	0,655	—	0,001560	0,002576	0,628	—	0,001605	0,002671
78,45	0,600	—	0,001605	0,002464	0,570	—	0,001655	0,002546
88,25	0,540	—	0,001650	0,002379	0,510	—	0,001700	0,002448
98,06	0,475	—	0,001700	0,002308	0,445	—	0,001755	0,002373
117,67	0,305	—	0,001835	0,002250	0,255	—	0,001905	0,002248
Температура 200 °С				Температура 220 °С				
0,49	—	—	0,001328	0,2844	—	—	0,001348	0,2967
4,903	0,958	—	0,001365	0,02713	0,958	—	0,001385	0,02855
9,806	0,920	—	0,001395	0,01299	0,920	—	0,001420	0,0138
19,61	0,860	—	0,001445	0,00632	0,857	—	0,001470	0,00677
29,42	0,815	—	0,001480	0,004442	0,810	—	0,001510	0,004738
39,22	0,765	—	0,001520	0,003653	0,758	—	0,001555	0,00386
49,03	0,715	—	0,001565	0,00322	0,705	—	0,001600	0,00337
58,54	0,660	—	0,001610	0,002954	0,645	—	0,001650	0,00307
68,64	0,605	—	0,001655	0,002771	0,590	—	0,001700	0,00287
78,45	0,545	—	0,001705	0,002634	0,522	—	0,001755	0,00272
88,25	0,485	—	0,001755	0,002528	0,460	—	0,001805	0,00260
98,06	0,415	—	0,001810	0,00244	0,390	—	0,001865	0,00251
117,67	0,200	—	0,001990	0,145	—	—	0,00208	0,00236
Температура 240 °С								
0,49	—	—	0,001368	0,3090	—	—	—	—
4,903	0,958	—	0,001405	0,02995	—	—	—	—
9,806	0,920	—	0,001435	0,01459	—	—	—	—
19,61	0,853	—	0,001495	0,00721	—	—	—	—
29,42	0,805	—	0,001530	0,00503	—	—	—	—
39,22	0,750	—	0,001580	0,00407	—	—	—	—
49,03	0,691	—	0,001635	0,00354	—	—	—	—
58,54	0,630	—	0,001685	0,00320	—	—	—	—
68,64	0,570	—	0,001735	0,00297	—	—	—	—
78,45	0,500	—	0,001800	0,00280	—	—	—	—
88,25	0,435	—	0,001855	0,00268	—	—	—	—
98,06	0,362	—	0,001915	0,00258	—	—	—	—
117,67	0,085	—	0,002170	0,00242	—	—	—	—

СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

В приложении приведены марки полиэтилена, выпускаемого в СССР в промышленных условиях при высоком давлении, сведения о видах поставки, свойствах, методах испытаний, назначении и методах переработки.

Вид выпускаемой продукции

ПЭВД выпускают в виде гранул без добавок (базовые марки) и в виде композиций на основе базовых марок со стабилизаторами и другими добавками, в окрашенном или неокрашенном виде — по ГОСТ 16337-77*. Базовые марки ПЭВД выпускают также в виде порошка по ТУ 6-05-1866-78.

Композиции ПЭВД для кабельной промышленности выпускают по ГОСТ 16336-77.

Обозначение марок

Обозначение базовых марок ПЭВД состоит из названия материала „полиэтилен” и восьми цифр.

Первая цифра обозначает способ получения: 1 — процесс полимеризации при высоком давлении с применением инициаторов радикального типа.

Вторая и третья цифры обозначают порядковый номер базовой марки. Базовые марки ПЭВД, получаемого в автоклавных реакторах, обозначают порядковыми номерами от 00 до 49, получаемого в трубчатых реакторах, — от 50 до 99.

Четвертая цифра обозначает способ гомогенизации: 0 — усреднение холодным смешением; 1 — гомогенизация в расплаве.

Пятая цифра — условное обозначение интервала плотности (по номинальному значению для марки, в кг/м³):

1-900÷909	4-922÷926
2-910÷916	5-927÷930
3-917÷921	6-931÷939

Три цифры, стоящие после дефиса, обозначают увеличенное в 10 раз номинальное значение показателя текучести расплава (ПТР) для марки.

Обозначение марок композиций состоит из наименования материала, трех первых цифр обозначения базовой марки и написанного через дефис номера, указывающего рецептуру добавки.

Для окрашенных композиций добавляется цвет и трехзначное число, обозначающее номер рецептуры окраски.

* Марка ПЭВД 12203-320 выпускается по ТУ 6-05-211-81.

Таблица IV.1. Перечень базовых марок ПЭВД в соответствии с ГОСТ 16337-77, получаемого в реакторах автоклавиного и трубчатого типа

Марки ПЭВД, помеченные *, выпускаются в промышленности в настоящее время

Автоклавиный реактор		Трубчатый реактор	
10204-003*	12003-200*	15003-002	16204-020
10404-003*	12103-200*	15105-002	18003-030
10604-007*	12203-320*	15303-003*	18103-035*
12603-010	12402-700	15404-003	16904-040
10703-020*	12502-2000	15705-003	16705-040
10803-020*		15503-004*	18203-055*
11003-020		16305-005	16803-070*
11203-022		17603-006*	17204-070
11304-040		17504-006*	17305-070
11503-070*		16005-008	18303-120*
11603-070*		17703-010*	17403-200
11803-070		16603-011	18404-200
		17803-015*	18705-200
		15803-020*	

Таблица IV.2. Перечень рецептур добавок для композиций

Композиции с добавками, помеченными *, выпускаются в промышленности в настоящее время

Номера рецептур добавок	ГОСТ, ТУ, предусматривающие выпуск композиции
01*, 02*, 03, 04*, 05, 06, 07, 08*, 09, 10*	ГОСТ 16337-77
12, 14*, 79*, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100	
01K*, 02K*, 04K*, 05K, 09K, 10K*, 61K*, 62K	ГОСТ 16336-77
63K, 93K, 94K, 95K, 96K, 97K, 100K	
295*	ТУ 6-05-1409-79
15*, 16*	ТУ 6-05-1168-75
117*, 126*	ТУ 6-05-05-84-77
171*, 172*	ТУ 6-05-05-195-80
73*, 84*, 85*, 86*	ТУ 6-05-041-731-80
76*, 78*, 79*	ТУ 6-05-1525-77
143Г*	ТУ 6-05-05-72-79
157А*, 156*, 157*	ТУ 6-05-05-159-80
70*	ТУ 6-05-05-171-81
132*	ТУ 6-05-1858-78
82*	ТУ 6-05-1627-78
П2ЭС-5*, П2ЭС-9*	ТУ 6-05-1137-78
П2ЭС-12*	ТУ 6-05-05-122-83
163*	ТУ 6-05-041-711-81
194*	ТУ 6-05-05-217-83

Таблица IV.3. Характеристика рецептур добавок для композиций

Номер рецептуры добавки	Базовая марка	Вид добавок	Свойства композиции
01	Любая рекомендуемая для данного назначения	Термостабилизатор	Стойкая к термоокислительному старению, не рекомендуется к окрашиванию
02, 03, 04, 05	То же	То же	Стойкая к термоокислительному старению
06, 07	”	Термо- и светостабилизатор	Стойкая к фотоокислительному и термоокислительному старению
08	Любая, рекомендуемая для данного назначения	Светостабилизатор	Стойкая к фотоокислительному старению
09	То же	Термо- и светостабилизатор	Стойкая к термоокислительному и фотоокислительному старению, черного цвета
10	Любая, рекомендуемая для данного назначения	Термо- и светостабилизатор	Стойкая к термоокислительному и фотоокислительному старению, черного цвета
12	То же	То же	То же
14	”	Светостабилизатор	Стойкая к фотоокислительному старению, черного цвета
79	10803-020	Скользкая добавка	Пониженный коэффициент трения
93, 94, 95	Любая, рекомендуемая для данного назначения	Термостабилизатор	Стойкая к термоокислительному старению
96, 97, 98, 99, 100	То же	Термо- и светостабилизатор	Стойкая к термоокислительному и фотоокислительному старению
29Б	11503-070, 16803-070	Наполнитель, стабилизатор, краситель	Повышенная грибостойкость, жесткость, твердость, адгезия к металлу
61К	10703-020	Антипирены, термостабилизатор	Стойкая к термоокислительному старению, самозатухающая

Продолжение

Номер рецептуры добавки	Базовая марка	Вид добавок	Свойства композиции
117, 126	10204-003 15303-003	Антипирены, термо- и светостабилизатор, полимерная добавка	Самозатухающая, стойкая к термоокислительному и фотоокислительному старению
171, 172	15303-003	Антипирены, термостабилизатор, светостабилизатор	То же
73, 84, 85, 86	10703-020	Антипирены, сшивающие добавки, полимерная добавка, стабилизатор	Самозатухающая, сшивающаяся
76	10604-007 10803-020	Наполнитель, скользящая добавка	Пленочная композиция
78	10803-020	Наполнитель, стабилизатор	Пленочная композиция
79	11503-070	Скользящая добавка	То же
143Г	10803-020, 15803-020	Наполнитель, антислипающие добавки, стабилизаторы	" "
157А	10204-003, 15303-003	Термо- и светостабилизатор	Стойкая к термоокислительному и фотоокислительному старению
156, 157, 70	10803-020 10803-020 15803-020	То же	То же
132	16204-020, 17504-006	Антислипающие и скользящие добавки	Пленочная композиция
82	10204-003, 10703-020, 10803-020, 15803-020	Светостабилизатор, скользящая добавка, антистатическая добавка	То же
15,16	10204-003	Стабилизатор, полимерная добавка	Стойкая к растрескиванию

Продолжение

Номер рецептуры добавки	Базовая марка	Вид добавок	Свойства композиции
163	16803-070	Наполнитель, полимерная добавка, краситель	Композиция для покрытия фотобумаги
194	10204-003 15303-003	Полимерная добавка	Композиция для высокоскоростной экструзии
П2ЭС-5	Марки с ПТР	—	Электропроводящая композиция
П2ЭС-9	1,0—2,5	—	То же
П2ЭС-12	Марки с ПТР 2,0—2,5	—	То же

Таблица IV.4. Методы определения свойств ПЭВД

Определяемый показатель	Стандарт
Плотность	ГОСТ 15139-69, ГОСТ 16337-77 (раздел 3)
Показатель текучести расплава (ПТР)	ГОСТ 11645-73, ГОСТ 16337-77 (раздел 3)
Механические свойства при растяжении (прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве, предел текучести при растяжении)	ГОСТ 11262-76, ГОСТ 16337-77 (раздел 3)
Стойкость к растрескиванию	ГОСТ 13518-68
Твердость по вдавливанию шарика	ГОСТ 4670-77
Модуль упругости при изгибе	ГОСТ 9550-71
Степень кристалличности	—
Температура хрупкости	ГОСТ 16782-71
Температура плавления	ГОСТ 21553-76
Теплостойкость по Вика	ГОСТ 15088-69
Удельная теплоемкость	—
Теплопроводность	—
Удельное электрическое сопротивление (объемное и поверхностное)	ГОСТ 6433.3-71
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	ГОСТ 22372-77, ГОСТ 16337-77
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	ГОСТ 22372-77, ГОСТ 16337-77 (раздел 3)
Электрическая прочность при 50 Гц	ГОСТ 6433.3-71, ГОСТ 16337-77 (раздел 3)

Характеристика базовых марок ПЭВД

Таблица IV.5. Физико-механические свойства базовых марок ПЭВД

Базовая марка	Плотность (номинальное значение), кг/м ³	Показатель текучести расплава (номинальное значение) при 190 °С и массе груза 2,16 кг, г/10 мин	Степень кристалличности, %	Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	Прочность при разрыве, МПа, не менее	Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	Стойкость к растрескиванию под напряжением, ч, не менее	Твердость по вдавлению шарика, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа, не менее
10204-003,	923	0,3	43-38	11,3	14,7	600	500	22-33	127
10404-003									
10604-007	923,5	0,7	43-38	10,8	14,2	550	5,0	22-33	127
12603-010	919	1,0	40-35	9,8	12,2	600	4,0	18-19	98
10703-020	918,5	2,0	40-35	9,3	12,2	550	2,5	18-19	98
10803-020	918,5	2,0	40-35	9,3	12,2	550	2,0	20-21	98
11003-020	921	2,0	41-37	10,8	12,2	600	1,0	20-21	110
11203-022	921	2,2	41-37	10,8	12,2	500	1,0	22-21	110
11304-040	924	4,0	43-38	11,8	10,8	500	-	22-23	127
11504-070,	918	7,0	40-35	9,3	9,8	450	0,6	18-19	98
11604-070									
11803-070	918	7,0	40-35	9,3	9,8	450	-	18-19	98
12003-200	917	20,0	39-34	8,8	8,8	250	0,5	17	88
12103-200	921	20,0	41-37	11,8	11,8	150	0,5	20-21	98
12103-320	918	32,0	38-35	8,8	8,8	150	0,5	18-19	88
12402-700	916	70,0	37-34	7,8	7,8	50	-	17	18
15003-002	916	0,2	41-35	9,8	13,7	600	500	19-20	107
15105-002	928,5	0,2	43-40	12,2	14,2	600	30	20-22	150
15303-003	920,5	0,3	41-35	9,8	13,7	600	500	19-20	107
15503-004	919	0,4	41-35	9,8	13,7	600	10	18-19	98
16305-005	928,5	0,5	43-40	12,2	13,2	600	1,0	20-22	130
17603-006	919	0,6	41-35	9,8	13,7	600	1,0	18-19	98
17504-006	925	0,6	41-35	11,8	14,2	600	1,0	19-20	127
16005-008	927	0,8	42-38	12,7	12,7	600	1,0	20-22	130
17703-010	919	1,0	40-35	9,8	12,2	600	2,0	18-19	98
16603-011	919	1,1	40-35	9,3	12,2	600	2,5	18-19	98
17803-015	919	1,5	40-35	9,3	11,8	600	1,5	18-19	98
15803-020	919	2,0	40-35	9,3	11,3	600	1,5	18-19	98
16204-020	923	2,0	42-38	10,8	11,3	600	0,75	19-20	127
18003-030	918	3,0	40-35	9,3	10,8	600	1,0	18-19	98
18103-035	918,5	3,5	40-35	9,3	10,8	600	1,0	18-19	98
16904-040	924	4,0	42-38	10,8	10,3	500	-	19-20	127
16705-040	928,5	4,0	43-40	12,7	10,3	500	-	22-20	150
18203-055	918	5,5	40-35	8,8	8,8	450	0,5	18-19	98
16803-070	918	7,0	40-35	8,8	8,8	450	0,45	18-19	127
14204-070	925	7,0	43-38	11,8	8,8	400	-	19-20	130
17305-070	929	7,0	43-40	12,7	8,8	150	-	19-20	130
18303-120	917	12,0	39-34	9,8	6,9	350	0,25	17	90
17403-200	919	20,0	39-34	6,9	6,9	300	-	17	90
18404-200	923	20,0	39-36	10,8	6,9	150	-	18-19	98
18705-200	929	20,0	39-36	12,7	6,9	150	-	18-19	98

Таблица IV.6. Электрические свойства базовых марок ПЭВД и композиций

Показатель	Базовые марки	Композиции с добавками по рецептура		
		01, 02, 05, 93, 94, 95	04	09, 96, 99
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	$1 \cdot 10^{15}$	—	—	—
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · см	$1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17}$	—	—	—
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	2,2–2,3	2,3	2,3	2,4
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	$2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Электрическая прочность при переменном напряжении 50 Гц и толщине образца 1 мм, МВ/м	40–50	40–50	40–50	40–50

Характеристика композиций ПЭВД

Таблица IV.7. Свойства композиций с минеральными наполнителями

Показатель	Марка	
	115-295	168-295
Плотность, кг/м ³	1050–1100	1050–1100
Насыпная плотность, кг/м ³	550	550
Массовая доля наполнителя, %	20 ± 1,5	20 ± 1,5
Показатель текучести расплава при 190 °С и массе груза 2,16 кг, г/10 мин	5,5–7,2	3,2–7,2
Предел текучести при растяжении, МПа	7,3	6,9
Относительное удлинение при разрыве, %	10–50	10–50
Модуль упругости при изгибе, МПа	290–340	290–340
Твердость по вдавливаю шарика, МПа	210	210
Теплостойкость по Вика (при массе груза 1 кг), °С	85–90	85–90

Таблица IV.8. Свойства самозатухающих композиций

Показатель	Марка			
	107-61К	102-117, 153-117	102-126, 153-126	153-171, 153-172
Плотность, кг/м ³	960–980			1000
Показатель текучести расплава при 190 °С и массе груза 2,16 кг, г/10 мин	2,0–3,0	0,3–0,8	0,3–0,9	0,3–0,8
Предел текучести при растяжении, МПа	—	8	8	8
Прочность при разрыве, МПа	11	12	12	12
Относительное удлинение при разрыве, %	500	400	500	400
Стойкость к растрескиванию, ч	3	—	—	500
Стойкость к термоокислительному старению, ч	8	8	8	8
Стойкость к фотоокислительному старению, ч	—	600	600	600
Термостабильность, ч	0,5	—	—	—
Температура хрупкости, °С	—	—	—	55
Горючесть	Затухает при вынесении из пламени			
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · см	—	—	—	$3 \cdot 10^6$
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	2,6	—	—	—
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	$3 \cdot 10^{-3}$	—	—	$7 \cdot 10^{-3}$
Электрическая прочность при переменном напряжении 50 Гц и толщине образца 1 мм, МВ/м	35	—	—	—

Таблица IV.9. Свойства самозатухающих композиций со сшивающими добавкам

Показатель	Марка			
	107-73	107-84	107-85	107-86
Массовая доля сшитой фракции в ПЭВД, %	75	70	75	70
Прочность при разрыве, МПа	13,8	13,8	13,8	11,8
Относительное удлинение при разрыве, %	400	170	400	300
Сохранение относительного удлинения после воздействия температуры (150±5) °С в течение 120 ч, %	95	90	90	85
Горючесть	Не определяется		Должна затухать в течение 45 с после вынесения из пламени	
Стойкость к деформации при продавливании под нагрузкой 4,8 Н при 200 °С, %	50	То же	50	60
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · см	1 · 10 ¹⁴	—	1 · 10 ¹⁴	1 · 10 ¹³
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,5	Не определяется	2,5	2,8
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ , Гц	1 · 10 ⁻³	То же	1 · 10 ⁻³	8 · 10 ⁻³

Таблица IV.10. Свойства электропроводящих композиций

Показатель	Марка		
	ПЭЭС-5	ПЭЭС-9	ПЭЭС-12
Показатель текучести расплава при 190 °С и массе груза 2,16 кг, г/10 мин	0,04	0,8	0,04–0,5
Прочность при разрыве, МПа	7	8	8,8
Относительное удлинение при разрыве, %	80	100	120
Технологическая проба на получение прутка с помощью прибора ИИРТ	Выдерживает		
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · см	5 · 10 ⁵	5 · 10 ⁵	1 · 10 ⁴

Таблица IV.11. Свойства пленочных композиций

Марка композиции	Плотность, кг/м ³	Показатель текучести расплава при 190 °С и массе груза 2,16 кг, г/10 мин	Предел текучести при растяжении, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Коэффициент трения статический	Технологическая проба на внешний вид пленки*	Фоторазрушаемость, ч	Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом
108-76	—	1,7–2,3	8,8	11,8	500	0,1–0,3	+	—	—
106-76	—	0,6–0,9	9,8	13,3	500	0,1–0,3	+	—	—
108-79	—	1,7–2,3	9,5	12,2	550	0,1–0,3	+	—	—
115-78	—	6,0–8,0	9,3	9,8	500	0,1–0,3	+	—	—
108-78	—	1,7–2,3	8,8	11,8	450	—	—	—	—
108-143Г	940	1,6–2,8	—	10,7	350	—	—	—	—
158-143Г	—	1,6–2,4	—	9,8	350	—	—	—	—
108-156	—	1,6–2,4	—	9,8	350	—	—	—	—
108-157	—	0,2–0,6	—	13,7	450	—	—	—	—
102-157А	—	—	—	—	—	—	—	—	—
153-157А	—	2,0	—	12,2	550	—	+	50	—
108-70	—	2,0	—	11,3	600	—	+	50	—
158-70	—	2,0	—	11,3	600	—	+	—	—
162-132	923	2,0	9,8	11,3	600	—	+	—	—
175-132	925	0,6	11,0	14,2	600	—	+	—	—
107-82,	—	2,0	9,3	9,8	470	—	+	—	1 · 10 ¹³
108-82,	—	—	—	—	—	—	—	—	—
158-82	—	0,3	9,8	12,3	500	—	—	—	1 · 10 ¹³
102-82	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* + соответствует виду В и С по ГОСТ 16337–77.

Таблица IV.12. Свойства композиций, стойких к растрескиванию

Показатель	Марки 102-15, 102-16
Плотность, кг/м ³	920-930
Показатель текучести расплава при 190 °С и массе груза 2,16 кг, г/10 мин	0,2-0,5
Предел текучести при растяжении, МПа	8,8
Прочность при разрыве, МПа	10,8
Относительное удлинение при разрыве, %	500
Стойкость к растрескиванию, ч	500
Стойкость к термическому старению, ч	8
Температура хрупкости, °С	-70
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,4
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	7 · 10 ⁻⁴
Электрическая прочность при напряжении 50 Гц и толщине образца 1 мм, МВ/м	40

Таблица IV.13. Свойства композиции для покрытия фотобумаги

Показатели	Марка 168-163
Насыпная плотность, кг/м ³	550
Показатель текучести расплава при 190 °С и массе груза 2,16 кг, г/10 мин	4,0-9,0
Разброс значений ПТР в пределах партии, %	± 12
Массовая доля золы, %	10,0 ± 1,5
Прочность при разрыве, МПа	7,8
Относительное удлинение при разрыве, %	350
Белизна, %	80

Таблица IV.14. Свойства композиций для высокоскоростной экструзии

Показатели	Марки 102-194, 153-194
Плотность, кг/м ³	920-925
Показатель текучести расплава при 190 °С и массе груза 2,16 кг, г/10 мин	0,2-0,5
Предел текучести при растяжении, МПа	10,8
Прочность при разрыве, МПа	11,7
Относительное удлинение при разрыве, %	500
Стойкость к растрескиванию, ч	500
Стойкость к термоокислительному старению, ч	8
Температура хрупкости, °С	-50
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,3
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц для марки 102-194	3 · 10 ⁻⁴
для марки 153-194	4 · 10 ⁻⁴
Электрическая прочность при переменном напряжении 50 Гц и толщине образца 1 мм, МВ/м	40

ПРИЛОЖЕНИЕ V

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ [58, с. 376]

+ означает, что при выдерживании образцов в среде σ_p и ϵ не изменяются ($\sigma_p > 14,0$ МПа, $\epsilon > 400\%$); □ — небольшое снижение σ_p и ϵ ($\sigma_p = 13,4 \div 14,0$ МПа, $\epsilon = 200 \div 400\%$); △ — значительное снижение σ_p и ϵ ($\sigma_p = 10,5 \div 13,4$ МПа, $\epsilon = 200\%$); 0 — полная потеря σ_p и ϵ ($\sigma_p < 10,5$ МПа, $\epsilon \rightarrow 0$).

Данные получены при длительном хранении жидкостей в полиэтиленовых флаконах.

Среда	21 °С			74 °С		
	прочность при разрыве σ_p	относительное удлинение при разрыве ϵ	коэффициент проницаемости $P \cdot 10^5$, г · см / (см ² · сут)	прочность при разрыве σ_p	относительное удлинение при разрыве ϵ	коэффициент проницаемости $P \cdot 10^5$, г · см / (см ² · сут)

Неорганические соединения

Кислоты

Серная, 36%-й раствор	+	+	-0,244	-	-	-
Серная, 93%-й раствор	□	□	+0,015	0	0	-0,248
Азотная, 20%-й раствор	+	+	-0,063	0	0	-5,807
Азотная, 67%-й раствор	0	□	-0,067	0	0	-
Фосфорная	+	+	+0,025	□	+	-0,609
Соляная, 20%-й раствор	+	+	-0,048	+	+	-4,409
Соляная, 36%-й раствор	+	+	-0,336	-	-	-
Фтороводородная	+	+	-0,084	+	+	-9,75
Борфтороводородная	+	+	-	+	+	-2,620

Щелочи

Едкий натр, твердый	+	+	+0,035	+	+	+0,055
Едкий натр, 40%-й раствор	+	+	-	□	+	-2,567
Аммиак, 10%-й раствор	+	+	-0,244	-	-	-
Аммиак, 28%-й раствор	+	+	-0,823	-	-	-

Водные растворы

Вода	+	+	-0,109	+	+	-7,24
Хлорид аммония	+	+	-	+	+	-0,009
Гипохлорит натрия (5% активного хлора)	+	+	-1,37	△	△	-7,95
Пероксид водорода, 30%-й раствор	+	+	-0,687	-	-	-

Среда	21 °С			74 °С		
	прочность при разрыве σ_p	относительное удлинение при разрыве ϵ	коэффициент проницаемости $P \cdot 10^5$, г·см/(см ² ·сут)	прочность при разрыве σ_p	относительное удлинение при разрыве ϵ	коэффициент проницаемости $P \cdot 10^5$, г·см/(см ² ·сут)
Органические соединения						
<i>Алканы и алкены</i>						
Пентан	+	+	-207,0	-	-	-
Изопентан	+	+	-106,3	-	-	-
Гептан	+	+	-106,0	+	+	-3212,6
Декал	+	+	-28,0	+	+	-1622,0
Тетрадекан	+	+	-5,7	-	-	-
Циклогексан	+	+	-98,8	+	o	-
Пентен-2	+	+	-273,6	-	-	-
Дипентен	+	+	-50,6	Δ	+	-3153,5
<i>Спирты</i>						
Метилловый	+	+	-0,48	-	-	-
Пропиловый	+	+	-0,197	+	+	-66,14
Аллиловый	+	+	-0,451	+	+	-54,25
n-Бутиловый	+	+	-0,182	+	+	-58,86
втор-Бутиловый	+	+	-0,243	+	o	-109,4
трет-Бутиловый	+	+	-0,102	+	+	-92,32
Октиловый	+	+	-0,196	+	+	-71,46
Этиленгликоль	+	+	+0,028	+	+	-0,498
Глицерин	+	+	+0,002	Δ	Δ	-0,638
Диэтиленгликоль	+	+	+0,031	+	+	-0,300
<i>Альдегиды и кетоны</i>						
Формальдегид	+	+	-0,210	-	-	-
Масляный альдегид	+	+	-3,99	-	-	-
Ацетон	+	+	-2,66	-	-	-
Метилэтилкетон	+	+	-4,6	+	+	-409,8
Диацетоновый спирт	+	+	-0,160	0	0	-36,4
<i>Эфиры</i>						
Дибутиловый	+	+	-33,7	+	+	-1236,2
Монобутиловый эфир этиленгликоля	+	+	-0,262	+	+	-71,00
<i>Кислоты и их производные</i>						
Муравьиная	+	+	-0,262	+	+	-20,3
Уксусная, 56%-й раствор	+	+	-0,24	+	o	-19,9
Уксусная, ледяная	+	+	-1,21	Δ	Δ	-119,7
Щавелевая	+	+	+0,033	+	+	-0,089
Монохлоруксусная	+	+	-0,122	+	+	-23,6
Этилацетат	+	+	-6,52	+	+	-670,5

Среда	21 °С			74 °С		
	прочность при разрыве σ_p	относительное удлинение при разрыве ϵ	коэффициент проницаемости $P \cdot 10^5$, г·см/(см ² ·сут)	прочность при разрыве σ_p	относительное удлинение при разрыве ϵ	коэффициент проницаемости $P \cdot 10^5$, г·см/(см ² ·сут)
Амилацетат	+	+	-3,03	+	+	-431,1
Уксусный ангидрид	+	+	-0,311	0	Δ	-83,1
Формаид	+	+	+0,013	-	-	-
<i>Ароматические соединения</i>						
Бензол	+	+	-173,2	o	+	-5381,1
Хлорбензол	+	+	-179,1	Δ	+	-8327,0
Фенол	+	+	-0,191	+	+	-46,8
Бензальдегид	+	+	-2,28	+	+	-417,3
Нитробензол	+	+	-1,55	-	-	-
Анилин	+	+	-0,674	+	+	-115,8
Ацетанилид	+	+	-	+	+	-1,34
Дибутилфталат	+	+	-	+	+	-10,93
o-Ксилол	+	+	-101,0	0	Δ	-6535,4
n-Ксилол	+	+	-191,3	Δ	o	-6425,2
<i>Другие соединения</i>						
Терпентиновое масло	+	+	-18,5	Δ	o	-3476,3
Смазочные масла	+	+	+0,08	Δ	+	-177,5
Силиконовое масло	+	+	-	+	+	-0,055
Камфора	+	+	-0,155	o	+	-63,8

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Wolter H. I. // Kunststoffe. 1986. Bd. 76, № 10, S. 838.
2. Poljakow S. N., Rätzsch M., Poljakow A. W., Nitzsche R. // Plast. und Kautsch. 1975. Sonderausgabe. S. 9.
3. Новикова З. Я., Васильева Е. М., Калинин Т. Е., Коваль В. И. Процессы производства и ассортимент марок полиэтилена высокого давления. Обзор. инф. М.: НИИТЭХИМ, 1981. 30 с.
4. Plast. mod. et. elast. 1987. V. 39, № 2. P. 40.
5. Ing. Chimie. 1986. № 278. P. 197.
6. Bett K. E., Grossland B., Ford M., Gardner A. R. Polyethylenes 1933-83 / Golden Jubilee Conference, London, 1983. P. B.1.1.
7. Голосов А. П., Динцес А. И. Технология производства полиэтилена и полипропилена. М.: Химия, 1978. 216 с.
8. Seidl H., Luft G. // J. Macromol. Sci. - Chem. 1981. V. A15, № 1. P. 10.
9. Иванчев С. С. Радиальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. 280 с.
10. Cavada X. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979. 312 с.
11. Gemassmer A. M. // High Temperature - High Pressures. 1977. V. 9. P. 507.
12. Steiner R. // Chem. Ing. Techn. 1976. Bd. 48. № 6. S. 533.
13. Luft G. // Chem. Ing. Techn. 1979. Bd. 51. № 10. S. 960.

14. Кондратьев Ю. Н. Исследование и оптимизация процесса полимеризации этилена в грубчатых реакторах: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.13.07. М.: МИХМ. 1972. 13 с.
15. Solvik R. S., Kirch W. Polyethylenes 1933-83 / Golden Jubilee Conference, London. 1983. P. B.2.3.1.
16. Distmar A. // *Plastverarbeiter*, 1981. Bd. 32. № 7. S. 811.
17. Кобяков В. М., Кондратьев Ю. Н., Кикоть В. В. и др. // *Пласт. массы*. 1984. № 3. С. 9.
18. Поляков З. Н. Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1979. Т. 24, № 4. С. 347.
19. Takahashi N., Katoh T. // *Hitachi Review*. 1979. V. 28, № 3. P. 147.
20. Jasuhara K., Kita S., Nike F. // *Chem. Eng. Progr.* 1977. V. 73. № 12. P. 40.
21. Этилен. Физико-химические свойства / Под ред. С. А. Миллера. Пер. с англ. М.: Химия, 1977. 168 с.
22. Мейсон Э., Сперлинг Г. Виральное уравнение состояния. Пер. с англ. / Под ред. В. В. Сычева. М.: Мир, 1972. 280 с.
23. Michels A., Geldermans M. // *Physica*. 1942. V. 9. P. 967.
24. Ehrlich P. // *J. Pol. Sci.* 1965. V. A3. № 1. P. 131-136.
25. Koningsveld R., Diepen G. A. M., Chermin M. A. G. // *Rec. Trav. Chim.* 1966. V. 85. № 5. P. 504-516.
26. Bogdanović V., Dorđević B., Tasić A. // *Hemijiska industrija*. 1977. № 9. S. 480.
27. Кобяков В. М., Коган В. Б., Зернов В. С. // *ЖПХ*. 1982. № 5. С. 1034-1041.
28. Кобяков В. М., Коган В. Б., Зернов В. С. // *ЖПХ*, 1987. № 1. С. 81-86.
29. Кобяков В. М. Фазовые равновесия и объемные соотношения систем мономер-полимер в процессе синтеза полиэтилена: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.06 и 02.0004. Л.: ОНПО „Пластполимер“, 1982. 22 с.
30. Рэтч М., Кобяков В. М., Коган В. Б. и др. // *Пласт. массы*, 1979. № 8. С. 53-54.
31. Кобяков В. М., Зернов В. С. // *Синтез, свойства, переработка полиолефинов*. Л.: ОНПО „Пластполимер“, 1984. С. 60.
32. Кобяков В. М., Зернов В. С., Кикоть В. В. и др. // *Пласт. массы*, 1984. № 3. С. 9-10.
33. Кобяков В. М., Зернов В. С., Кикоть В. В., Московский С. П. // *Полиолефины*. Л.: ОНПО „Пластполимер“, 1980. С. 25.
34. Ehrlich P., Woodbrey J. C. // *J. Appl. Pol. Sci.* 1969. V. 13. P. 117.
35. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 298 с.
36. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений: Пер. с англ. М.: Издательство, 1961. 348 с.
37. Кристаллические полиолефины / Под ред. Раффа Р. А. и Дака К. В.: Пер. с англ. Т. 1. М.: Химия, 1970. 360 с.
38. Ehrlich P., Mortimer G. A. // *Adv. Polymer Sci.* 1970. V. 7. P. 386-448.
39. Gurth V. // *Angew. Makromol. Chem.*, 1970. Bd. 12. S. 9.
40. Buback M. *Makromol. Chem.* 1980. V. 181. P. 373.
41. Laird R. K., Morrell A. G., Seed L. // *Disc. Farad. Soc.* 1956. V. 22. P. 126.
42. Kodama S., Matsushima J., Uneyoshi A. e. a. // *J. Polym. Sci.* 1959. V. 41. P. 83.
43. Gilchrist A. // *The Physics and Chemistry of high Pressure: Papers Symp. London*, 1963. P. 219-228.
44. Любецкий С. Г., Долгопосок Г. А., Ерусалимский Б. Л. // *Высокомоле. соед.* 1962. Т. 4. С. 533.
45. Stoiljkovich D., Jovanovich S. // *J. Polym. Sci.-Chem.* 1981. V. 19. P. 741.
46. Stoiljkovich D., Jovanovich S. // *Angew. Makromol. Chem.* 1982. V. 106. P. 195.
47. Luft G., Lim P. C. // *Makromol. Chem.* 1983. Bd. 184 (4). S. 849-859.
48. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М.-Л. Наука, 1965. 510 с.
49. Семенов Н. Н. Цепные реакции. М.: Госхимтехиздат, 1934. 556 с.
50. Тумаркин Н. Я., Ерусалимский Б. Л., Литвинова М. А. // *ДАН СССР*. 1969. Т. 184. № 3. С. 654.
51. Henrici-Olive G., Olive S. // *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* 1961. Bd. 2. S. 496.
52. Домарева Н. М., Гольденберг А. Л., Тумаркин Н. Я., Челурко Л. А. // *Пласт. массы*, 1975. № 2. С. 34.
53. Luft G., Kämpf R., Seidl H. // *Angew. Makromol. Chem.* 1982. Bd. 108. S. 203-217.
54. Woodbrey J. C., Ehrlich P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. V. 85. P. 1580.
55. Stoiljkovich D., Jovanovich S. // *Makromol. Chem.* 1981. Bd. 182. S. 2811-2820.
56. Коган С. И., Тумаркин Н. Я., Домарева Н. И. и др. // *Синтез, свойства, переработка полиолефинов*. Л.: ОНПО „Пластполимер“, 1984. С. 83-87.
57. Савада Х. Термодинамика полимеризации: Пер. с англ. М.: Химия, 1979. 312 с.
58. Полиэтилен и другие полиолефины: Пер. с англ. / Под ред. П. В. Козлова. М.: Мир, 1964. 594 с.
59. Luft G. // *Chem. Ing. Techn.* 1976. Bd. 48. № 6. S. 529.
60. Грасси П. Химия процессов деструкции полимеров: Пер. с англ. М.: Изд. ин. лит., 1959. 252 с.
61. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
62. Гладышев Г. П., Ершов Ю. А., Шустова О. А. Стабилизация термостойких полимеров. М.: Химия, 1979. 272 с.
63. Радо Р. // *Высокомоле. соед.* 1962. Т. 4. № 11. С. 1746-1751.
64. Eckhardt G., Brauer E., Meinke H. J. // *Plast. und Kautsch.* 1985. № 9. S. 334-336.
65. Stivala S. S., Kimura I., Gabbay S. M. // *Degrad. and Stab. Polyolefins* / Ed. by Allen Norman S. London, 1983. P. 105.
66. Блинов Г. В., Куприянов Н. К. // *Пласт. массы*. 1976. № 1. С. 65.
67. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. М. Б. Неймана. М.: Наука, 1964. 332 с.
68. Макарова Г. П., Сотникова Л. К., Цветкова А. И. и др. // *Полиолефины*. Л.: ОНПО „Пластполимер“, 1980. С. 144-146.
69. Эйдельмант М. А., Сажин Б. И., Лобанов А. М. и др. // *Тез. докл. Всес. научн. конф. „Физика диэлектриков и новые области их применения“*. Караганда, 1978. С. 96-97.
70. Ганичева Е. Н., Софиев А. Э., Вольтер Б. В. // *Пласт. массы*. 1977. № 3. С. 28.
71. Вольтер Б. В., Сальников И. Е., Софиев А. Э. // *Исследование математической модели реактора полимеризации этилена при высоком давлении*. Труды Всесоюзной конференции по химическим реакторам. Новосибирск: Наука, 1965. С. 5-11.
72. Софиев А. Э., Заев А. В., Кирик А. Ф., Цирулин А. М. // *Вопросы пром. кибернетики*. 1979. № 60. С. 16-20.
73. Лапин А. А., Заев А. В., Софиев А. Э. // *ТОХТ*. 1974. Т. VIII, № 3. С. 387-393.
74. Софиев А. Э. // *Вопросы пром. кибернетики*. 1978. № 55. С. 15-17.
75. Вольтер Б. В. // *Комплексная автоматизация химических производств*: Тр. МИХМ. Т. XXV. М. 1963. С. 25-27.
76. Муравьева А. И., Софиев А. Э., Шатхан Ф. А. // *Вопросы пром. кибернетики*. 1971. № 32. С. 35-40.
77. Вольфсон С. А. Основы создания технологического процесса получения полимеров. М.: Химия, 1987. 262 с.
78. Вольфсон С. А., Ениколопан Н. С. Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов. М.: Химия, 1980. 312 с.
79. Вольтер Б. В., Софиев А. Э., Савельев А. М. и др. // *ТОХТ*, 1980. Т. XIV. № 6. С. 894-902.
80. Софиев А. Э., Шатхан Ф. А. // *Вопросы пром. кибернетики*. 1972. № 34. С. 16-20.

81. Вольтер Б. В., Дахно А. М., Софиев А. Э., Тихолаз И. И. // Ж. ТОХТ, 1978. Т. XII. № 3. С. 362–368.
82. Браверман Э. М. // Автоматика и телемеханика. 1970. № 1. С. 123–132.
83. Свиридов В. Н., Софиев А. Э., Гончаренко М. В., Вольтер Б. В. // Математические проблемы химии. Ч. II. Новосибирск. 1973. С. 103–112.
84. Kockle V., Billmeyer F. W., Muus L. T., Newitt E. J. // J. Polymer Sci. 1962. V. 62. № 173. P. 251.
85. Thompson H. W., Torkington P. // Proc. Roy. Soc. 1945. V. A184. P. 3.
86. Willbourn A. H. // J. Polymer Sci. 1959. V. 34. P. 569.
87. Tirpak G. A. // J. Polymer Sci. 1966. V. B4. P. 111.
88. Harlen F., Simpson W., Waddington F. B. e. a. // J. Polymer Sci. 1955. V. 18. P. 589.
89. Boyle D. A., Simpson W., Waldron J. D. // J. Polymer Sci. 1961. V. 2. P. 335.
90. Tirpak G. A. // J. Polymer Sci. 1965. V. B3. P. 371.
91. Casey K., Elston C., Phibbs M. // J. Polymer Sci. 1964. V. B2. P. 1053.
92. Bovey F. A., Schilling F. C., Starness W. H. // Am. Chem. Soc.: Polymer Prepr. 1979. V. 20. P. 235.
93. Cudby M. E. A., Bunn A. // Polymer. 1976. V. 17. P. 345.
94. Culter D. J., Hendra P. J., Gudby M. E. A., Willis H. A. // Polymer. 1977. V. 18. P. 1005.
95. Hoffmann W. D., Eckhardt G., Brauer E., Keller F. // Acta Polymerica. 1980. V. 30. P. 233.
96. Randall J. C. // Am. Chem. Soc.: Polymer Prepr. 1979. V. 20. P. 160.
97. Usami T., Tokayama S. // Polymer J. 1984. V. 16. P. 731.
98. Stoilkovich D., Jovanovich S. // Brit. Polymer J. 1984. V. 16. P. 291.
99. Гольденберг А. Л., Любецкий С. Г. // Высокомоле. соед. 1963. Т. 5. С. 905.
100. Вавилова И. Н., Гольденберг А. Л., Карандашова Н. П. и др. // Синтез, свойства, переработка полиолефинов. Л.: ОНПО „Пластполимер“, 1984. С. 72.
101. Zimm B. H., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 1301.
102. Kurata M., Fukatsu M. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 2934.
103. Домарева Н. М., Будтов В. П., Земскова А. П. // Структура и эксплуатационные свойства полимеров. Л.: ОНПО „Пластполимер“, 1977. С. 13.
104. Коган С. И. Моделирование кинетики процесса получения и структуры хаотически разветвленных макромолекул: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.19. Л.: ИВС АН СССР, 1986.
105. Mulliken R. V., Mortimer C. A. // J. Macromol. Sci. 1970. V. A4. № 7. P. 1495; 1972. V. A6. № 7. P. 1301.
106. Small P. A. // Polymer. 1972. V. 13. № 11. P. 536; 1973. V. 14. № 10. P. 524.
107. Yamamoto K. // J. Macromol. Sci. 1982. V. A11. № 3. P. 415.
108. Домарева Н. М., Коган С. И., Тумаркин Н. Я. // Высокомоле. соед. 1988. Т. А30. № 2. С. 384.
109. Коган С. И., Гандельсман М. И., Будтов В. П. // Высокомоле. соед. 1984. Т. А26. № 2. С. 418; 1985. Б27. № 3. С. 166.
110. Drott E. E., Mendelson R. A. // J. Polymer Sci. 1970. V. A-2,8. P. 1361.
111. Otsuka E. P., Roe R. J., Hellman M. Y., Muglia P. M. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 4. P. 507.
112. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.; Л.: Наука, 1965. 268 с.
113. Nicolas L. // J. Chin. Phys. 1958. V. 55. P. 185.
114. Thiles V. // Chimia. 1974. V. 28. № 8. S. 377.
115. Гутин Б. Л. // Высокомоле. соед. 1978. Т. А20. № 3. С. 620.
116. Yamamoto K., Sigimoto M. // J. Macromol. Sci. 1979. V. A13. № 8. P. 1068.
117. Домарева Н. М., Арефьева В. В. Л.; 1974. Деп. в НИИТЭХИМ, Черкассы, 1974, № 204/74 деп.; РЖФиз. 1974. № 10. Реф. 10Е276.
118. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука. 1978. 328 с.
119. Домарева Н. М. // Моделирование структуры и свойств полимеров. Л.: ОНПО „Пластполимер“, 1981. С. 36.
120. Machi S., Tamure T., Hagivara M. a. e. // J. Polymer Sci. 1966. A-1. V. 4. P. 283.
121. Домарева Н. М., Тумаркин Н. Я., Гольденберг А. Л. и др. // Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики полимеров. Л.: ОНПО „Пластполимер“, 1982. С. 143.
122. Kuhn R., Krömer H., Roßmann G. // Angew. Makromol. Chem. 1974. Bd. 40/41. № 586. S. 361.
123. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. 96 с.
124. Holland R. F., Nielsen J. R. // J. Molec. Spectr. 1962. V. 8. P. 383.
125. Charman D. // J. Chem. Soc. 1957. P. 4489.
126. Reding F. P., Lovell C. M. // J. Polymer Sci. 1956. V. 21. P. 157.
127. Сирота А. Г., Рябиков Е. П., Гольденберг А. Л. и др. // Пласт. массы. 1966. № 8. С. 58.
128. Гольденберг А. Л., Заплетняк В. М., Ильченко П. А. // Спектроскопия полимеров. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 195.
129. Walter E. R., Reding F. P. // J. Polymer Sci. 1956. V. 21. P. 561.
130. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
131. Peticolas W. L. // J. Polymer Sci. 1962. V. 58. P. 1405.
132. Mendelson R. A., Bowles W. A., Finger F. L. // J. Polymer Sci. 1970. A-2. V. 8. P. 127.
133. Wild L., Ranganath R., Ryle T. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. V. 9. P. 2137.
134. Бриедис И. П., Алкне В. И. // Мех. композиц. материалов, 1981. № 2. С. 291.
135. Wild L., Ranganath R., Knobloch D. C. // Pol. Eng. Sci. 1976. V. 16. P. 811.
136. Mendelson P. A., Bowles W. A., Finger F. L. // J. Polymer Sci. 1970. A-2. V. 8. P. 105.
137. Ramanini D., Savori A., Gienotti G. // Polymer. 1980. V. 20. P. 1092.
138. Saeda S., Yotsuyanagi J., Jamaguchi K. G. // J. Appl. Pol. Sci. 1971. V. 15. P. 277.
139. Stark R., Lindberg J. J. // Angew. Makromol. Chem. 1979. V. 75. S. 1.
140. Борисенкова Е. К., Белов Г. П., Ярыков Б. В. // Реология полимерных и дисперсных систем и реофизика. 1975. Минск. Ч. 1. С. 102.
141. Vlachopolos J., Alan H. // Pol. Eng. Sci. 1972. V. 12. P. 184.
142. Shroff R. N., Shida M. // Pol. Eng. Sci. 1971. V. 11. P. 200.
143. Файтельсон Л. А., Якобсон Э. Э. // Мех. композиц. материалов. 1981. № 2. С. 277.
144. Шульман З. П., Алейников С. М., Хусид Б. М., Якобсон Э. Э. // Реологические уравнения состояния текучих полимеров. Минск, 1981. Препринт № 3. 46 с.
145. Sah B. H., Darby R. // Pol. Eng. Sci. 1976. V. 16. P. 579.
146. Pedersen S., Ram A. // Pol. Eng. Sci. 1978. V. 18. P. 990.
147. Арефьева В. В., Сульженко Л. Л., Шалун И. М. и др. Л.; 1973. Деп. в НИИТЭХИМ, Черкассы, 1973. № 28/73 деп.; РЖХим. № 18. Реф. 18С191.
148. Чиженко Д. Н., Зернов В. С., Митрофанова Н. А. ЖПХ, 1979. Т. 52. № 6. С. 1330.
149. Полиолефины: Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1985. 32 с.
150. Гольдман А. Я., Матвеев В. В., Вильде Г. и др. // Пласт. массы. 1979. № 8. С. 30.
151. Карасев А. Н., Домарева Н. М., Андреева И. Н. и др. // Пласт. массы. 1981. № 1. С. 31.
152. Шербак В. В., Гольдман А. Я., Вебер Г. // Пласт. массы. 1979. № 8. С. 17.
153. Карасев А. Н., Андреева И. Н., Карасева М. Г. и др. // Пласт. массы. 1979. № 4. С. 30.

154. *Сирота А. Г.* Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1986. 152 с.
155. *Kosaka J.* // *Nippon Gomu Kyokaishi*, 1978. V. 51. P. 702.
156. Сополимеры этилена. Л.: Химия, 1983. 224 с.
157. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. Л.: Химия, 1986. 224 с.
158. *Михайлов Г. П., Кабин С. П., Крылов Т. А.* // *Ж. техн. физ.* 1957. Т. 27. С. 2052.
159. *Веттегрень В. И., Новак И. И., Чмель А.* // *Высокомолекул. соед.* 1973. Т. А15. № 8. С. 1909.
160. *Kolesov S. N.* // *IEEE Trans. Elect. Insulat.* 1980. V. EI-15. P. 382.
161. *Nitta Y., Funayama M.* // *IEEE Trans. Elect. Insulat.* 1978. V. EI-13, № 2. P. 130.
162. *Fukuda T., Irie S., Asada Y. e. a.* // *IEEE Trans. Elect. Insulat.* 1982. V. EI-17. № 5. P. 386.
163. *Сперанская Т. Я., Тарутина Л. И.* Оптические свойства полимеров. Л.: Химия, 1976. 136 с.
164. *Фойгт И.* Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Пер. с нем. / Под ред. Б. М. Коварской. Л.: Химия, 1972. 544 с.
165. *Эмануэль Н. И., Бучаченко А. Л.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.
166. *Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П.* Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. 256 с.
167. *Reich L., Stivala S.* // *Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins. Kinetics and mechanisms.* N. Y.: Dekker, 1969.
168. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1963. 708 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. История развития и современное состояние промышленного производства полиэтилена	7
Глава 2. Технологи́я производства полиэтилена высокого давления	13
2.1. Технологические схемы	13
2.2. Особенности отдельных стадий технологического процесса	17
2.2.1. Компримирование	17
2.2.2. Дозирование инициаторов	18
2.2.3. Полимеризация этилена в трубчатых и автоклавных реакторах	22
2.2.4. Разделение полиэтилена и непрореагировавшего этилена	32
2.2.5. Первичная грануляция	35
2.2.6. Очистка и охлаждение возвратного этилена	36
2.2.7. Дозирование модификаторов	37
2.3. Основные принципы безопасной эксплуатации производств ПЭВД	37
Глава 3. Физико-химические свойства исходных веществ и реакционных смесей	41
3.1. Краткие сведения об исходных продуктах, применяемых при синтезе ПЭВД	41
3.1.1. Этилен	41
3.1.2. Модификаторы – агенты передачи цепи	43
3.1.3. Инициаторы	44
3.2. Равновесие жидкость – пар в системе этилен – полиэтилен	46
3.3. Растворимость этилена в полиэтилене	49
3.4. Сжимаемость растворов этилена в полиэтилене в гомогенной области	50
3.5. Вязкость растворов этилена в полиэтилене	52
Глава 4. Механизм и кинетика полимеризации	52
4.1. Иницирование	54
4.2. Рост цепи	59
4.3. Обрыв цепи	62
4.4. Передача цепи	63
4.4.1. Передача цепи на мономер	64
4.4.2. Передача цепи на растворитель	64
4.4.3. Передача цепи на полимер	66
4.4.4. Внутримолекулярная передача цепи	67
4.4.5. Ненасыщенность в полиэтилене	69
4.5. Термодинамика полимеризации этилена	70
4.6. Побочные реакции при полимеризации этилена	72
4.6.1. Реакции разложения	73
4.6.2. Реакции деструкции – сшивания	75
4.6.3. Окисленность в полиэтилене	77

Глава 5. Математическое моделирование реакторов полимеризации этилена	78
5.1. Общая структура модели реактора полимеризации	79
5.2. Математическое моделирование реактора смешения	80
5.2.1. Состояние равновесия системы	82
5.2.2. Исследование устойчивости системы и определение областей различных режимов работы	84
5.3. Математическое моделирование трубчатого реактора	87
5.3.1. Однозонный трубчатый реактор	87
5.3.2. Многозонный трубчатый реактор	93
5.3.3. Математическая модель процесса получения полиэтилена с учетом параметров молекулярной структуры полимера	98
Глава 6. Управление процессом полимеризации этилена	103
6.1. Основные принципы построения АСУ установок по производству полиэтилена	103
6.2. Основные функции системы	104
6.2.1. Пусковой комплекс системы	105
6.2.2. Функции второй очереди	109
6.3. Техническая структура и принципы организации программного обеспечения системы	113
Глава 7. Структура и свойства полиэтилена высокого давления	114
7.1. Короткоцепная разветвленность	115
7.2. Ненасыщенные группы	120
7.3. Длинноцепная разветвленность	123
7.3.1. Методы определения длинноцепной разветвленности	124
7.3.2. Тип длинноцепной разветвленности ПЭВД	126
7.3.3. Описание функции $g_{\eta}(m)$	129
7.4. Молекулярно-массовое распределение	132
7.5. Зависимость молекулярных характеристик от условий синтеза	136
7.6. Надмолекулярная структура	142
7.7. Реологические свойства	146
7.8. Физические свойства	149
7.8.1. Физико-механические и теплофизические свойства	149
7.8.2. Электрические свойства	152
7.8.3. Оптические свойства	160
7.9. Химические свойства	161
7.9.1. Изменение строения ПЭВД в результате внешних воздействий	163
7.9.2. Проницаемость ПЭВД	165
7.10. Марочный ассортимент	167
<i>Приложение I</i> $p - V - T$ -Свойства этилена на линии насыщения	169
<i>Приложение II.</i> Удельные объемы этилена при различных температурах и давлениях	169
<i>Приложение III.</i> Равновесие жидкость – пар в системе этилен – полиэтилен при различных температурах	175
<i>Приложение IV.</i> Свойства, методы испытаний, области применения и методы переработки полиэтилена высокого давления	179
<i>Приложение V.</i> Химическая стойкость полиэтилена высокого давления	191
Библиографический список	193