

УДК 541.64:539.2:546.821

МОРФОЛОГИЯ ГРАНУЛ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ЕЕ СВЯЗЬ
С ТЕКСТУРОЙ ТРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

Букатов Г. Д., Зайковский В. И., Захаров В. А.,
Крюкова Г. Н., Фенелонов В. Б., Заграфская Р. В.

Морфология гранул полипропилена, образующихся непосредственно в процессе полимеризации, изучена с использованием сканирующей электронной микроскопии, а также адсорбционного и ртутно-порометрического методов. Выделены отдельные структурные элементы, составляющие гранулы полипропилена и установлена взаимосвязь между структурными элементами частиц катализатора и образующимися на них гранулами полипропилена. На основе полученных данных предложен механизм формирования гранул полипропилена на внутренней поверхности пористых частиц катализаторов.

В литературе имеется много работ, посвященных исследованию морфологии ПП, образующегося в процессе синтеза на катализаторах Циглера – Натта (см. [1] и ссылки в этой работе). Однако большая часть этих работ выполнена в отрыве от исследования структуры катализаторов. По этой причине отсутствуют экспериментальные данные о связи между структурными элементами частиц катализатора и гранул образующегося полимера.

Ранее [2] нами была исследована текстура частиц треххлористого титана, полученного восстановлением $TiCl_4$ диэтилалюминийхлоридом и модифицированного обработкой дизоамиловым эфиром. Катализатор, полученный данным методом, имеет повышенную активность и стереоспецифичность при полимеризации пропилена, а также узкий гранулометрический состав и хорошо выделяемые структурные элементы гранул катализатора, что облегчает исследование взаимосвязи между текстурой гранул катализатора и морфологией образующихся на них гранул ПП.

В настоящей работе исследована морфология гранул ПП, образующихся в процессе суспензионной полимеризации пропилена в присутствии твердого катализатора – треххлористого титана, текстура которого изучена в работе [2]. На основании полученных результатов и данных о текстуре катализатора обсуждены механизм формирования гранул ПП и взаимосвязь между структурными элементами и гранулометрическим составом полимера и катализатора.

Методики приготовления треххлористого титана и проведения полимеризации пропилена описаны в работе [2]. Выход полимера в отдельных опытах изменяли за счет времени полимеризации и концентрации мономера. Для удаления катализатора полимер после полимеризации промывали раствором HCl в смеси изопропанол – метанол (1 : 1). Перед определением удельной поверхности образцы ПП экстрагировали кипящим гептаном.

Электронно-микроскопические исследования выполняли на сканирующем микроскопе FSM-35, а также на электронном микроскопе JEM-5У с использованием методики двухступенчатых углерод-желатиновых реплик. Методика получения ультратонких срезов, приготовленных на приборе УМТП-2, описана в работе [3].

Размеры гранул катализатора и полимера определяли на оптическом микроскопе МИМ-7, поверхность полимера методом тепловой десорбции аргона, пористую структуру на ртутном поромете ПА-ЗМ. Для ряда образцов полимеров сняты также изотермы адсорбции аргона.

На рис. 1 показан внешний вид гранул ПП при различных увеличениях. Видно, что поверхность гранулы имеет сложный рельеф. Гранула (200–500 мкм) состоит из субчастиц S' размером 20–40 мкм (рис. 1, а). При большем увеличении (рис. 1, б) на поверхности гранулы видны относительно однородные частицы K' размером 0,4–0,6 мкм. Эти частицы

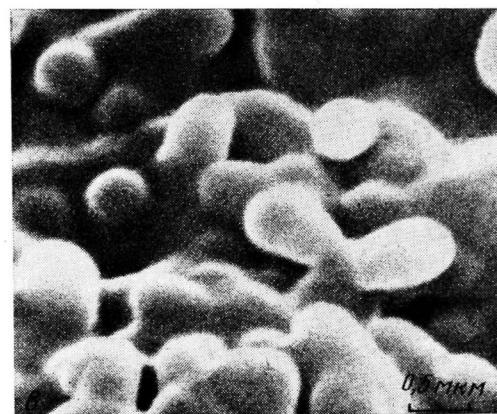
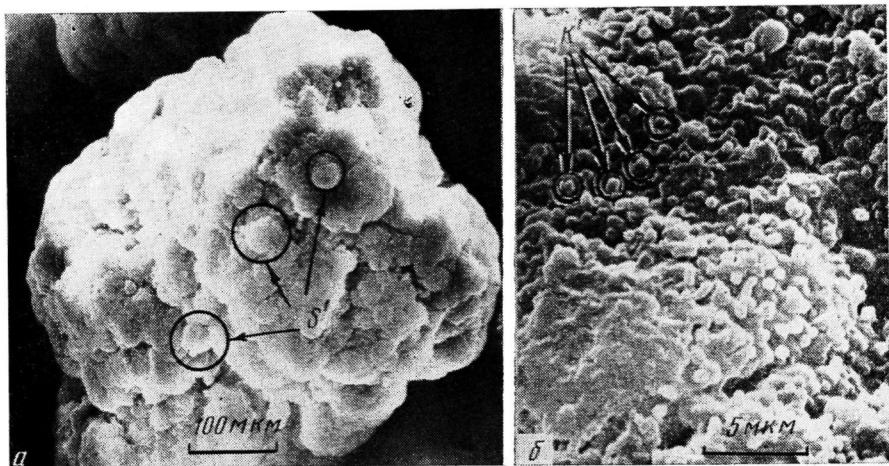


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки гранул ПП, полученные на сканирующем микроскопе при разных увеличениях; выход ПП 1350 г/г катализатора (табл. 1, катализатор 5)

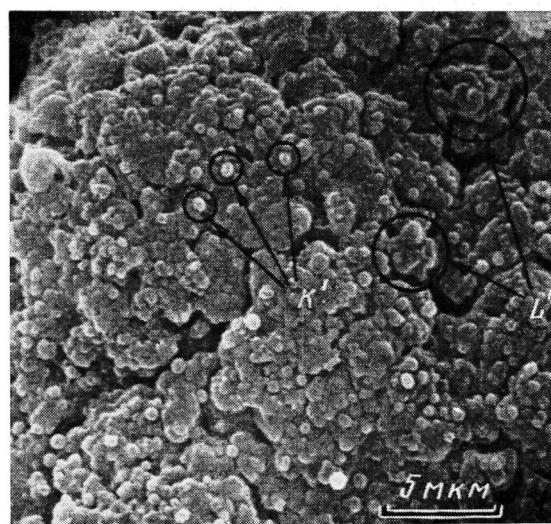


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок ПП, полученного на катализаторе 145 (табл. 1); выход 250 г ПП/г катализатора

имеют форму глобул с гладкой поверхностью, частично сросшихся друг с другом (рис. 1, в).

При определенном увеличении на поверхности субчастиц S' могут быть выделены также полимерные образования размером в несколько микрон — частицы L' ; например, на рис. 2 их размер составляет 1—3 мкм. Эти частицы при больших увеличениях проявляются менее заметно, так как маскируются частицами K' . Образования L' , представляющие собой агломераты частиц K' , сравнительно неоднородны и с увеличением выхода ПП становятся менее заметными.

Таким образом, согласно электронно-микроскопическим данным, на внешней поверхности гранул ПП можно выделить три вида частиц: частицы K' (размер 0,2—0,6 мкм), частицы L' (размер 1—5 мкм), частицы S' (размер 10—40 мкм), составляющие гранулы (размер 100—500 мкм). Эти размеры зависят от выхода ПП. Конкретные размеры частиц K' , L' , S' для ряда образцов ПП приведены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные данные о структуре гранул ПП и рассчитанных размерах частиц катализатора

образец, №	выход полимера, г/г катализатора	объем пор б), см ³ /г	поверхность, м ² /г	Катализатор			Полимер		
				размеры частиц катализатора K , L (нм) и S (мкм)	K	L	S	K'	L'
5	1350	0,3	0,45	25—38 ^в	200—350 ^г	1,5—3,0 ^г	0,4—0,6	3—5	20—40
136	205	—	—	26—40 ^в 20—40 ^д	130—400 ^г 150—450 ^д	3,0 ^г 2—4 ^е	0,22—0,33	1—3	25
137	45	—	—	40—80 ^в 30—80 ^д	330—660 ^г 200—500 ^д	1,7—3,3 ^г 2—4 ^е	0,2—0,4	1,5—3	8—15
145	28	0,8	4,3	45—48 ^в 40—55 ^в	200—370 ^г 250—370 ^г	2,5 ^г —	0,2—0,3 0,35—0,50	0,8—1,5 2—3	10
TiCl ₃ ^а	100	—	2,2	45—180 ^в 100—500 ^ж	—	—	0,3—1,2	—	—

^а Промышленный образец треххлористого титана, полученный восстановлением алюминием с последующей активацией сухим размолом в шаровой мельнице. ^б По данным ртутной порометрии для пор радиусом от 3 нм до 20 мкм. ^в Рассчитано по уравнению (3). ^г Рассчитано по уравнению (5). ^д Определено по данным электронной микроскопии [2]. ^е Определено по данным оптической микроскопии. ^ж Определено по данным электронной микроскопии; для этого катализатора найден только один тип первичных частиц.

При исследовании срезов полимеров установлено, что внутри гранул полимера эти уровни мало различимы. На рис. 3, 4 представлены снимки срезов ПП, полученные в условиях разного выхода полимера. При большом выходе ПП (рис. 3) видно, что поверхность среза не является гладкой, а преимущественно состоит из плотно прилегающих (сросшихся) частиц размером ~0,5 мкм (частицы K'). На срезе полимерной гранулы видны крупные поры размером 3—10 мкм (рис. 3, а, б) и более мелкие размером 0,5—2 мкм (рис. 3, б, в). Эти поры могут соответствовать промежуткам между частицами S' и L' соответственно. Однако эти поры расположены редко и их число невелико, что свидетельствует о плотной компактности частиц, составляющих гранулу.

При очень малом выходе полимера (рис. 4) на срезе видно большое число включений и светлых пятен размером 20—50 нм, являющихся либо отверстиями в тонком срезе, либо лунками. Нужно отметить, что не удалось добиться одновременно хорошей фокусировки изображений лунок и включений. Только перемещение фокуса объективной линзы по толщине среза позволяет сфокусировать поочередно отдельные лунки и включения. Замеченная особенность фокусировки изображения среза позволяет пред-

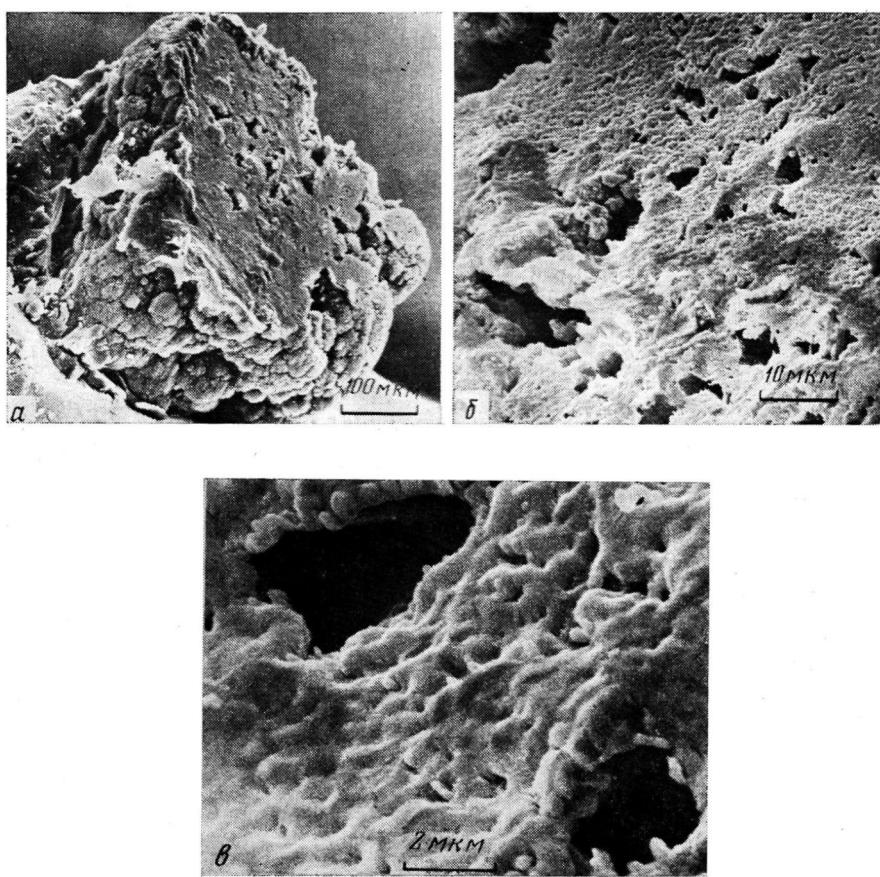


Рис. 3. Срез гранулы ПП при различных увеличениях; выход 1350 г ПП/г катализатора (табл. 1, катализатор 5)

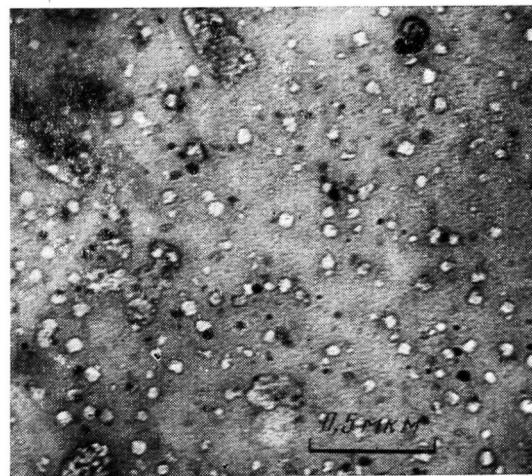


Рис. 4. Тонкий срез образца ПП, полученного в опыте с низким выходом полимера (2 г ПП/г катализатора); толщина среза 100 нм, $\times 50\,000$

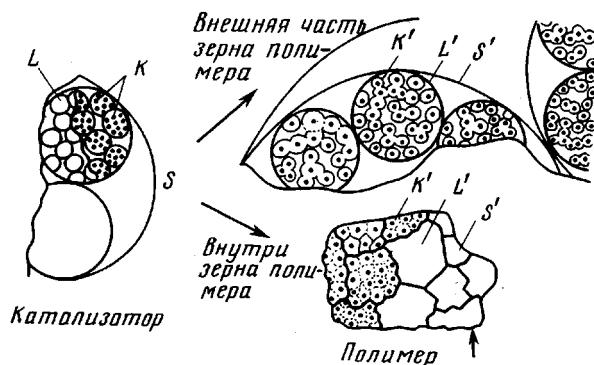
полагать, что часть включений располагается внутри среза полимера. Можно полагать, что обнаруженные включения (лунки) соответствуют частицам или следам частиц катализатора. Можно оценить объемную долю катализатора в единице объема ПП, которая равна

$$i_k = \frac{1}{1 + G \cdot \rho_k / \rho_{pp}}, \quad (1)$$

где G — выход, г ПП/г катализатора, ρ_p и ρ_k — значения истинной плотности полимера и катализатора. Следовательно, для показанного на рис. 4 образца с $G \approx 2$ г ПП/г катализатора величина $i_k \approx 0,15$, что удовлетворительно согласуется с наблюдаемым на снимке соотношением между долей катализатора и полимера.

Таким образом, электронно-микроскопические данные срезов ПП показывают, что в процессе полимеризации катализатор существует в виде частиц размером 20–50 нм. Такие частицы могут быть получены при разрыве пористой гранулы катализатора кристаллическим полимером, обраzuющимся внутри пор.

Согласно результатам электронной и оптической микроскопии и адсорбционным данным [2], гранула катализатора размером 10–30 мкм состоит из следующих структурных элементов: частиц K (20–100 нм), L (100–500 нм), S (≤ 5 мкм). Сопоставляя строение гранул ПП и катализатора, можно видеть примерно одинаковую иерархию уровней частиц, составляющих гранулы. Это позволяет предположить механизм формирования гранулы ПП, при котором частицы, составляющие гранулу катализатора, переходят в соответствующие полимерные частицы ($K \rightarrow K'$, $L \rightarrow L'$, $S \rightarrow S'$), как это представлено ниже



Такой механизм возможен, если полимеризация происходит на поверхности частиц K катализатора. Образующийся полимер «раздвигает» частицы K , в результате образуются полимерные частицы K' , которые взаимосвязаны, например, силами адгезии. В процессе полимеризации происходит увеличение размеров как гранулы ПП в целом, так и составляющих ее структурных элементов. При этом частицы K' , L' , S' на внешней поверхности гранулы растут практически без каких-либо пространственных ограничений, что позволяет сохранять им форму, близкую к глобулярной (рис. 1). Рост тех же частиц в объеме гранулы происходит в стесненных условиях, в результате чего частицы K' (а далее L' и S'), взаимоприспособливаясь по форме, образуют практически непористое ядро гранулы полимера (рис. 3).

При допущении о равномерном покрытии глобулярной частицы катализатора K глобулярной полимерной частицей K' из обычных геометрических соображений вытекает следующее соотношение:

$$d_{K'} = d_K \sqrt[3]{G \cdot \frac{\rho_k}{\rho_p} + 1}, \quad (2)$$

где $d_{K'}$ и d_K — размеры частиц K' и K соответственно, ρ_k и ρ_p — истинная плотность катализатора и полимера, G — выход ПП (г ПП/г катализатора). При значениях $\rho_k = 2,7$ г/см³, $\rho_p = 0,9$ г/см³ и $G \gg 1$ получим

$$d_{K'} = d_K \cdot 1,44 \sqrt[3]{G} \quad (3)$$

Аналогичным образом выводится общее соотношение между размерами частиц ПП и катализатора на разных иерархических уровнях с учетом

объема пор; это выражение имеет следующий вид:

$$d_{\pi}^i = d_{\kappa}^i \sqrt[3]{G \cdot \frac{\rho_{\kappa}(1+\rho_{\pi}V_{\pi}^i)}{\rho_{\pi}(1+\rho_{\kappa}V_{\kappa}^i)}} + 1, \quad (4)$$

где V_{π}^i и V_{κ}^i – объем пор частиц ПП и катализатора; i – уровень частиц (L , S , гранула).

На уровне гранул при $G \gg 1$ $V_{\pi}^{rp} \approx 0,4 \text{ см}^3/\text{г}$ и $V_{\kappa} \approx 0,17 \text{ см}^3/\text{г}$ [2] получим следующее соотношение размеров гранул полимера и катализатора:

$$d_{\pi}^{rp} = 1,4 d_{\kappa}^{rp} \sqrt[3]{G} \quad (5)$$

Данные адсорбционных исследований свидетельствуют о низкой пористости полимера и малой величине доступной поверхности, причем последняя убывает с увеличением выхода полимера (табл. 1). По данным ртутной порометрии, полимер в основном содержит крупные поры с радиусами 3–10 мкм, которые могут соответствовать промежуткам между частицами S' . Объем пор с радиусами 9–10 нм составляет для образца с выходом $G=28 \text{ г ПП/г катализатора}$ менее $0,05 \text{ см}^3/\text{г}$, образца с $G=250 \text{ г ПП/г катализатора}$ не более $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$ (табл. 1, катализатор 145) и может соответствовать порам, расположенным преимущественно у внешней поверхности гранул. Промежуточные поры с радиусами 10–100 нм, по данным ртутной порометрии, для исследованных образцов ПП практически отсутствуют¹. Общий объем пор, определяемый преимущественно микропорами радиусом более 3 мкм, составляет $0,3$ – $0,8 \text{ см}^3$ и снижается с увеличением выхода ПП (табл. 1). Сравнительный анализ изотерм адсорбции аргона показал, что образцы ПП, синтезированные при 293 К и отмытые от атактической фракции в кипящем n -гексане, имеют только макропоры размером более 1 мкм; объем микропор с радиусом менее 1,5 нм незначителен

Таблица 2
Данные о размерах гранул катализатора и ПП

образец	Катализатор		Полипропилен				
	размер гранул основной массы катализатора, мкм	размер преобладающих гранул, мкм	выход полимера, г/г катализатора	размер гранул основной массы полимера, мкм	размер преобладающих гранул, мкм	размер преобладающих гранул, мкм	вычисленный по уравнению (5) размер преобладающих гранул, мкм
5	10–25	15–20	55	50–110	70–100	75–100	
9	20–50	25–35	1350	220–420	250–350	220–290	
112–1	20–35	25–30	335	150–350	200–300	230–320	
			760	340–430	340–430	300–420	
			190	140–280	150–210	180–230	
TiCl ₃ *	7–70	7–70	470	170–420	250–340	250–300	
			100	40–450	40–450 **	40–420	

* См. примечание к табл. 1.

** По данным оптической микроскопии невозможно выделить более узкий преобладающий размер гранул вследствие широкого гранулометрического состава ПП.

($\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$). В качестве эталона сравнения в этих опытах использовали образец ПП, прогретый в вакууме при 373 К в течение 3 ч.

Таким образом, результаты адсорбционных и ртутно-порометрических исследований и данные, полученные при электронно-микроскопическом изучении срезов полимеров, позволяют считать, что внутри полимерной гранулы частицы K' , L' и S' плотно прилегают друг к другу и внутренняя часть полимерной гранулы имеет малую пористость.

¹ В ходе порометрических измерений возможно уплотнение полимера, которое может влиять на форму кривой распределения пор, но, по-видимому, сравнительно мало на их суммарный объем.

По уравнению (3) и размеру полимерных частиц K' можно оценить размер соответствующих частиц катализатора K . Аналогично по размерам L' и S' и уравнению (4) были рассчитаны размеры L и S частиц катализатора (табл. 1). Вычисленные размеры частиц катализатора удовлетворительно согласуются с размерами, полученными экспериментально при исследовании текстуры катализатора и приведенными в табл. 1.

Для образцов ПП, полученных на одном катализаторе и отличающихся только выходом ПП (табл. 1, образец 145), следует ожидать, в соответствии с уравнением (3), отлиния в 2 раза в размере полимерных частиц K' и в то же время близкие расчетные значения частиц K катализатора. Это согласуется с экспериментальными данными (табл. 1).

Согласно предложенному механизму образования полимерных частиц, между размерами гранул ПП и катализатора должно выполняться соотношение (5). В табл. 2 приведены данные оптической микроскопии о размерах гранул полимера, полученных на катализаторах, имеющих разный размер гранул и при разных выходах ПП. Для сравнения приведены данные для промышленного образца $TiCl_3$, с широкой гранулометрией, для которого ПП, следя катализатору, также имеет широкий гранулометрический состав. Во всех случаях между найденными и вычисленными по уравнению (5) размерами гранул ПП наблюдали хорошее соответствие независимо от выхода полимера и размера гранул катализатора.

Таким образом, предложенный на основании полученных экспериментальных данных механизм формирования полимерной гранулы позволяет связать структуру полимерной гранулы со структурой гранулы катализатора и установить количественные соотношения между отдельными структурными элементами этих частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wristers I. J. Polymer Sci.*, 1973, v. 11, № 8.
2. *Вермель Е. Е., Захаров В. А., Фенелонов В. Б., Зайковский В. И., Заграфская Р. В., Мороз Э. М., Букатов Г. Д. Кинетика и катализ*, 1981, т. 22, № 2, с. 480.
3. *Лукьянович В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях*. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 116.

Институт катализа
СО АН СССР

Поступила в редакцию
12.XI.1980

MORPHOLOGY OF POLYPROPYLENE GRANULAE AND ITS RELATION WITH TEXTURE OF TITANIUM TRICHLORIDE

*Bukatov G. D., Zaitkovskii V. I., Zakharov V. A.,
Kryukova G. N., Fenelonov V. B., Zagrafskaya R. V.*

Summary

The morphology of nascent PP granulae being formed immediately in the process of polymerization has been studied using scanning electron microscopy and adsorption mercury-porometric methods. Some structural elements of PP granula were determined and the mutual relation between structural elements of catalyst particles and PP granulae formed on them was found. On the basis of data obtained the mechanism of the formation of PP granulae on the internal surface of catalyst porous particle was proposed.