

УДК 541.64:542.952:547.313

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И РОСТА ЧАСТИЦ
ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОЛЕФИНОВ НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Мкртчян С. А., Уваров Б. А., Цветкова В. И.,
Товмасян Ю. М., Чистяков С. О., Рачинский Г. Ф.,
Дьячковский Ф. С.

В работе исследованы закономерности формирования и роста полимерных частиц, получаемых при полимеризации пропилена и этилена на $TiCl_3$, нанесенном на поверхность микросферических мезопористых сополимеров стирола и дивинилбензола. Обнаружено, что в ходе полимеризации происходит репликация катализатора, приводящая к образованию полимеров в виде крупных гранул размером 1,5–4,5 мм в диаметре сферической формы, строение которых аналогично строению частиц носителя. Показано, что размер пор носителя и скорость процесса полимеризации оказывают решающее влияние на режим работы нанесенного катализатора. На основании полученных результатов предложена двухстадийная модель роста полимерных частиц. Проведенные исследования открывают возможности эффективного регулирования размера, плотности и морфологии полимерных частиц в ходе их синтеза.

Изучение роста полимеров на гетерогенных катализаторах Циглера — Натта показало, что в процессе полимеризации α -олефинов наблюдается репликация катализатора с образованием полимерных частиц, повторяющих его геометрическую форму [1–5]. Кроме того, было замечено, что исходные частицы катализатора представляют собой агрегаты размером 1–50 мкм, состоящие из более мелких, «первичных» образований размером 100–1000 Å [6–8]. В ходе полимеризации каждая первичная частица катализатора оказывается окруженной собственной полимерной оболочкой. Дальнейшая судьба образованных таким путем микроглобул определяется условиями их роста и зависит от ряда факторов: структуры катализатора, условий полимеризации, скорости полимеризации, диффузии и кристаллизации, температурных режимов на поверхности катализатора и т. д. [5, 6, 9–11].

Использование нанесенных катализитических систем вследствие разнообразия физических свойств носителей позволяет глубже проследить влияние морфологии катализатора на формирование и рост получаемых полимерных частиц. Кроме того, применение нанесенных катализаторов имеет большое практическое значение — направленно изменяя свойства носителя и условия полимеризации, можно эффективно регулировать размер и морфологию полимерных частиц непосредственно в ходе их синтеза [12–17]. Переработка таких полимеров не требует дополнительной энергоемкой стадии грануляции.

В работе рассмотрены закономерности роста частиц ПП и ПЭ, получаемых при полимеризации на $TiCl_3$, нанесенном на поверхность микросферических мезопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с диаметром частиц от 0,03 до 1,0 мм и размером пор от 60 до 250 Å. Нанесенные катализаторы получали восстановлением $TiCl_4$ и Et_2AlCl в порах носителя. Полимеризацию пропилена проводили в среде жидкого мономера, $c_m = 10,4$ моль/л; этилен полимеризовали в присутствии растворителя, $c_m = 0,4$ –1,0 моль/л; температура опытов варьировалась от 30 до 90°. Сокатализаторами служили Et_3Al и Et_2AlCl . Морфологию частиц ПП и ПЭ изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM35C фирмы «Джеол» (Япония). При исследовании внутреннего строения частицы предварительно подвергались низкотемпературному сколу в жидким азоте.

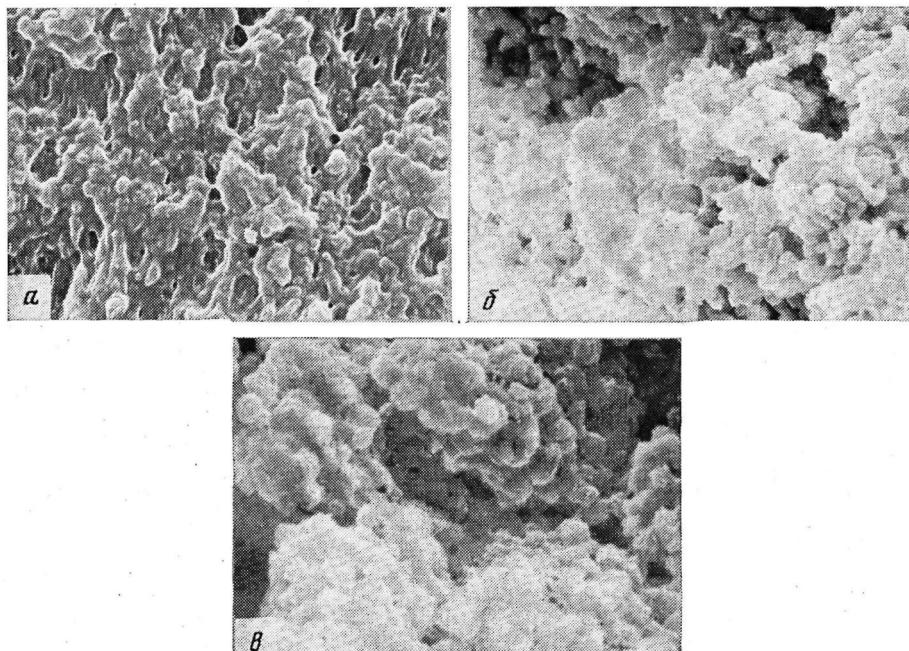


Рис. 1. Микрофотографии внутреннего строения частиц ПП (а) и ПЭ (б, в). Увеличение в 3000 (а), 1100 (б) и 15 000 раз (в)

Использование микросферических мезопористых носителей обеспечивает формирование крупных гранул ПП и ПЭ размером 1,5–4,5 мм в диаметре, повторяющих сферическую форму носителя [12–15]. При этом могут получаться частицы двух типов: с сердцевиной внутри и не содержащие ее. Для выяснения причин, обусловливающих наблюдаемые различия, детально исследовали закономерности формирования и роста полимерных частиц в полимеризации пропилена и этилена на нанесенных катализаторах.

Изучение внутреннего строения частиц носителя показало, что оно имеет глобулярный характер, причем глобулы представляют собой близкие по величине и однородно распределенные по всему объему зерна микросферы, образующие пористую структуру. Размер этих микросфер составляет $\sim 0,1\text{--}0,3$ мкм. Наблюданная глобулярная структура характерна для микросферических мезопористых сополимеров стирола и дивинилбензола [18].

Аналогичная глобулярная картина присуща и внутреннему строению полимерных частиц (рис. 1, а, б); размер микроглобул в ПП составляет 0,5–1,5 мкм, а в ПЭ – 3,0–5,0 мкм. В обоих случаях форма их сферическая или близкая к сферической. В свою очередь они состоят из более мелких, такой же формы частиц (рис. 1, в). Подобные глобулярные структуры ранее были обнаружены при изучении морфологии насcentных ПП и ПЭ, полученных при полимеризации на гетерогенных катализаторах Циглера – Натта [2, 5, 10, 11]. Характерной особенностью внутреннего строения полимерных частиц является агломерирование микроглобул за счет переплетения волокон полимера, происходящего, возможно, вследствие их сокристаллизации [11]. При этом внутренняя структура частиц ПП обладает сплошностью, обусловленной более или менее однородным по всему объему частицы агломерированием (рис. 1, а). В случае же ПЭ агломерирование носит локальный характер (рис. 1, б).

При исследовании морфологии поверхности полимерных частиц выяснилось, что в ПП она также обладает глобулярным характером, причем размер микроглобул составляет $\sim 2\text{--}2,5$ мкм. Агломерированные между собой, они образуют сплошную структуру, подобно структуре внутренней полости зерна (рис. 2, а). На поверхности же частиц ПЭ можно выделить

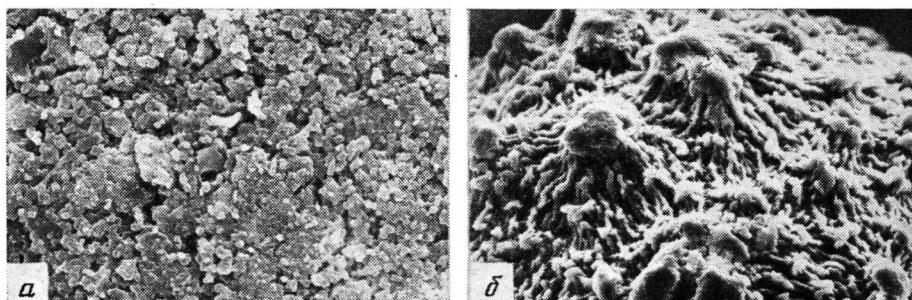


Рис. 2. Микрофотографии поверхности частиц ПП (а, $\times 780$) и ПЭ (б, $\times 130$)

два типа структурных образований, различающихся по размерам: крупные, до нескольких сотен мкм, и мелкие, до нескольких десятков мкм (рис. 2, б). Нетрудно заметить, что эти образования представляют собой агломераты из микроглобул (размер микроглобул порядка 10 мкм). Сочетание агломератов с сетью тонких «нитей» обусловливает формирование так называемой паутинной структуры, нередко встречавшейся при изучении морфологии насcentного ПЭ, синтезированного на дисперсных образцах $TiCl_3$ [5, 10, 16].

Таким образом, установлено, что строение частиц полимеров и носителя имеет глобулярный характер, причем микроглобулы в полимерах находятся в агломерированном состоянии.

В процессе полимеризации можно выделить две последовательные стадии. На начальной стадии А полимеризация протекает внутри пор носителя. Когда объем полимерной фазы превысит некоторое критическое значение, в грануле возникают локальные напряжения. Их возникновение происходит быстрее релаксации, что приводит к разрушению исходной гранулы на фрагменты, величина и однородность которых определяются пористостью и механической прочностью носителя, а также равномерностью нанесения активной фазы. Возможны два варианта фрагментации носителя — полная и частичная, обусловленные режимом протекания полимеризации. При полимеризации в жидком мономере транспорт пропилена к активным центрам осуществляется фильтрационным потоком через систему пор носителя.

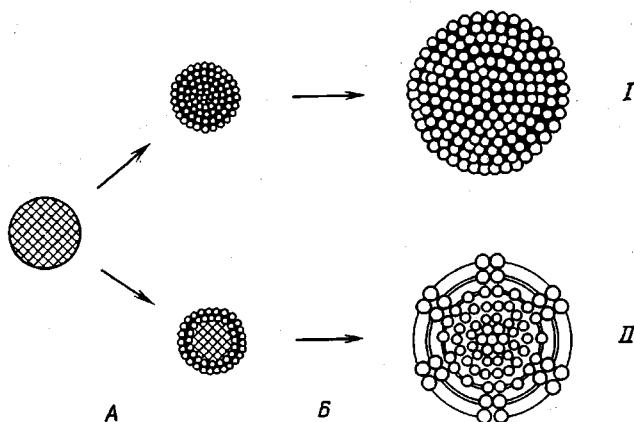
Решением общего уравнения для процессов фильтрации и полимеризации [19] были определены режимы протекания реакции для катализаторов с разными носителями. В начальный момент, когда влиянием образующегося полимера на изменение пористости гранулы катализатора можно пренебречь, время заполнения пор носителя жидким мономером много меньше времени расходования его в процессе полимеризации, вследствие чего реализуется внутрикинетический режим — формирование полимерной фазы происходит во всем объеме гранулы катализатора, что приводит к полной фрагментации носителя. Дальнейшее образование полимера в зерне катализатора вызывает постепенную закупорку его пор, и в зависимости от соотношения скоростей полимеризации и фильтрации может произойти переход из внутрикинетического режима во внутридиффузионный или внешнекинетический. Образование полимерной фазы в этих случаях происходит в слое гранулы катализатора, в результате чего носитель фрагментируется частично. При полимеризации пропилена в присутствии сокатализатора Et_2AlCl в зависимости от размера пор используемых носителей наблюдаются оба варианта фрагментации носителя: полная — при размере пор 140–250 Å и частичная — при размере пор менее 60 Å. В присутствии же сокатализатора Et_2Al во всем исследуемом диапазоне размеров пор происходит частичная фрагментация носителя.

При полимеризации этилена в растворителе транспорт мономера к активным центрам катализатора осуществляется диффузией. Для изучаемых нанесенных катализаторов значения модулей Тиле превышают 1,0, что свидетельствует о наличии в системе диффузионных эффектов

[19–21]. В результате уже на начальной стадии *A* полимеризация этилена протекает во внутридиффузионном режиме, что приводит к формированию полимерной фазы в слое гранулы катализатора и обуславливает частичную фрагментацию носителя.

На следующей стадии *B* полимеризация продолжается на образовавшихся фрагментах исходной гранулы катализатора, причем механизм роста частицы полимера на этой стадии может быть существенно различным. При частичной фрагментации носителя растущая частица полимера представляет собой зерно с сердцевиной. По мере разбивания образующимся полимером концентрация $TiCl_3$ в нем убывает, и в процесс вовлекаются более глубокие слои исходной гранулы – рост частицы происходит по «послойному» механизму. В зависимости от первоначального размера частиц носителя, количества нанесенного $TiCl_3$ и продолжительности процесса сердцевина внутри гранулы полимера может полностью исчезнуть. Обнаружение остатков носителя лишь по ИК-спектрам в толстых пленках подтверждает это. При полной фрагментации носителя полимерная частица представляет собой плотное зерно без сердцевины – рост такой полимерной гранулы происходит по механизму «расширяющейся» частицы. В обоих случаях формирование полимера на фрагментах разрушенного носителя обуславливает глобулярный характер его строения. Размер и распределение по размерам полимерных микроглобул определяются исходными размером и распределением по размерам микроглобул в структуре носителя, а также выходом образующегося полимера и однородностью нанесения активной фазы в зерне катализатора. Вероятно, именно так происходит репликация катализатора «на макроуровне». Агломерирование микроглобул внутри и на поверхности полимерных частиц обеспечивает прочность последних и предохраняет их от раз渲ала в процессе роста. По-видимому, благодаря этому реализуется явление репликации катализатора на макроуровне – растущая частица полимера сохраняет геометрическую форму носителя в течение всего процесса полимеризации.

Ниже приведена общая модель роста частиц ПП и ПЭ при полимеризации на катализаторах, нанесенных на микросферические мезопористые носители.



Модель отображает последовательность основных стадий процесса: фрагментацию носителя (стадия *A*) и рост полимера на образовавшихся фрагментах (стадия *B*). Причем протекание обеих стадий показано в рамках двух рассмотренных механизмов роста, влияющих на формирование внутреннего строения и морфологии поверхности получаемых полимерных частиц. Так, механизм расширяющейся частицы приводит к образованию однородных по своему строению, плотных полимерных гранул с гладкой поверхностью (*I*). В результате же «послойного» механизма образуются полимерные частицы с резкой неоднородностью плотности во всем объеме и достаточно открытой поверхностной структурой (*II*).

Наблюдаемые различия в плотностях полимерных гранул и морфологиях их поверхности могут быть связаны с различиями в скоростях полимеризации и предыстории роста частицы. В случае высоких скоростей возникающие в полимерной грануле напряжения не успевают релаксировать, что вызывает ее разрыхление и локализацию агломерированных микроглобул внутри частицы. В свою очередь протекание полимеризации в поверхностном слое зерна катализатора вследствие частичной фрагментации носителя, происшедшей на стадии *A*, в сочетании с высокими скоростями приводят к формированию полимерной корки, которая в процессе развития послойного механизма подвергается статистическому разрушению под действием сил, обусловленных давлением образующегося в грануле полимера. Именно так, по-видимому, формируются частицы ПЭ с низкой плотностью и паутинной структурой поверхности (ПП), агломераты из микроглобул которой представляют собой осколки разрушенной полимерной корки, а тонкие нити – следствие холодной вытяжки образовавшегося полимера [10]. Наоборот, низкие скорости полимеризации в сочетании с полной фрагментацией носителя, имевшей место на стадии *A*, обеспечивают формирование плотно упакованных полимерных гранул без видимых структурных дефектов поверхности. Такие частицы могут получаться при полимеризации пропилена с сокатализатором Et_2AlCl (I). Частицы ПП, синтезированные в присутствии сокатализатора Et_3Al , обеспечивающего почти на порядок большие по сравнению с Et_2AlCl , но значительно меньшие, чем в полимеризации этилена, скорости, очевидно, занимают промежуточное положение в рассматриваемых случаях.

Особого внимания заслуживает тот факт, что для частиц ПЭ характерна тенденция к развалу: паутинная структура поверхности частицы как бы запечатлела в себе статическую картину («стоп-кадр») находящегося в развитии процесса разрушения ранее сформировавшейся полимерной гранулы. Это вызвало необходимость проведения серии опытов, заключающихся в том, что на одном и том же нанесенном катализаторе в течение первых нескольких минут полимеризовали в присутствии сокатализатора Et_2AlCl пропилен, затем последний удаляли, реактор вакуумировали и только потом загружали раствор Et_3Al и вводили этилен. Синтезированные таким образом полимерные частицы сферической формы содержат от 1 до 20 вес.% ПП. Внешне идентичные гранулам ПП, своим внутренним строением, характеризующимся локальным агломерированием микроглобул, они напоминают частицы ПЭ. Наблюдаемые особенности в морфологии полученных частиц можно легко объяснить исходя из предложенной модели роста.

Проведение предварительной полимеризации пропилена приводит к полной фрагментации носителя на стадии *A*. Размер микроглобул в полимерной частице, полученной через 2 мин после начала полимеризации, значительно превышает таковой для микроглобул частиц носителя, что свидетельствует о начавшейся стадии *B*. Перед введением этилена зерно катализатора оказывается полностью фрагментированным, а фрагменты носителя закапсулированными в полипропиленовую оболочку. Введенный в такую искусственно открытую частицу этилен легко диффундирует к ее внутренним слоям. В результате полимеризация этилена протекает не в слое зерна катализатора, а сразу же во всем объеме. Это приводит к переходу режима процесса из внутридиффузионного во внутрикинетический, что сопровождается резким возрастанием скорости полимеризации этилена внутри гранулы катализатора (более чем на порядок). Указанные особенности роста полимерной частицы определенным образом отражаются на формировании ее морфологии. Во-первых, полная фрагментация носителя на стадии *A* обуславливает рост полимерной гранулы по механизму расширяющейся частицы, и образующиеся полимерные гранулы не содержат сердцевины. Во-вторых, вследствие равномерного расширения всего объема растущей частицы полимерная корка «не успевает» сформироваться на ее поверхности. Именно поэтому последняя характеризуется отсутствием паутинной структуры, как в

частицах ПП. В-третьих, быстрое образование полимера из-за высоких скоростей полимеризации этилена, связанных с реализацией внутрикристаллического режима, приводит к сильному разрыхлению структуры внутренней полости частицы, препятствуя сплошному агломерированию микроглобул. Полученные полимерные гранулы, кажущиеся на первый взгляд довольно плотными, легко истираются в порошок уже при трении друг о друга.

На основании полученных результатов можно сделать важный вывод об общности механизмов формирования морфологии насcentных полимеров, получаемых полимеризацией α -олефинов на нанесенных и на дисперсных катализитических системах Циглера – Натта в условиях репликации катализатора. В обоих случаях в зерне пористого катализатора протекают два последовательных процесса (соответственно стадии A и B в модели роста), обусловливающих сложное явление репликации: дробление исходных частиц катализатора до мелких, первичных образований и рост полимера на поверхности этих образований, приводящий к формированию агломерирующихся в процессе роста микроглобул. В результате в исследуемых полимерах наблюдается своеобразная иерархическая система строения с различными уровнями организации морфологии – от заключенных в собственную полимерную оболочку первичных частиц в виде микроглобул (репликация на микроуровне) до крупных гранул, представляющих собой макроскопический агломерат глобулярной структуры (репликация на макроуровне).

Проведенные исследования показали, что в зависимости от размера пор применяемых носителей и значений скоростей полимеризации в грануле катализатора могут реализовываться различные режимы его работы, что отражается на морфологии получаемых частиц ПП и ПЭ [15]. Это открывает возможности направленного синтеза полимеров с заданными размерами, плотностью и морфологией частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mackie P. M., Berger M. M., Grieveson B. M., Lawson D. J. J. Polymer Sci. B, 1967, v. 5, №6, p. 493.
2. Blais P., Manlay R. St. J. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 2, p. 291.
3. Baker R. T. K., Harris P. S., Waite R. J. Polymer Letters, 1973, v. 11, № 1, p. 45.
4. Вермель Е. Е., Захаров Б. 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.
5. Chanzy H. D., Revol J. F., Marchessault R. H., Lamande A. Kolloid Z. und Z. für Polymer, 1973, B. 251, № 8, S. 563.
6. Hock C. W. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 12, p. 3055.
7. Buls V. W., Higgins T. L. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 5, p. 1037.
8. Wristers J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 8, p. 1619.
9. Guttman J. Y., Gulett J. E. Macromolecules, 1968, v. 1, № 4, p. 461; 1970, v. 3, № 4, p. 470.
10. Graff R. J. F., Kortleve G., Vonk C. G. Polymer Letters, 1970, v. 8, № 10, p. 735.
11. Fisa B., Revol J. F., Marchessault R. H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 11, p. 2309.
12. Уваров Б. А., Цветкова В. И., Дьячковский Ф. С., Звягин О. М., Коновалов В. П., Уварова Э. А., Люстгартен Е. И., Новокшонова Л. А., Кудинова О. И., Маклакова Т. А. А. с. 597201 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1986, № 10.
13. Уваров Б. А., Цветкова В. И., Дьячковский Ф. С. В кн.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1977, с. 147.
14. Уваров Б. А., Цветкова В. И., Дьячковский Ф. С. В кн.: Комплексные металлогорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1978, ч. 7, с. 7.
15. Мкртчян С. А., Уваров Б. А., Цветкова В. И., Товмасян Ю. М., Дьячковский Ф. С. Докл. АН СССР, 1985, т. 283, № 4, с. 880.
16. Мюррей Р. В кн.: Методы исследования катализаторов. М.: Мир, 1983, с. 115.
17. Copriani C., Trischman C. A. Chem. Engng, 1982, v. 89, № 10, p. 66.
18. Sederer W. L., De Jong G. J. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 9, p. 2835.
19. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982, с. 174.
20. Fisa B., Marchessault R. H. Polymer Letters, 1974, v. 12, № 10, p. 561.
21. Саттерфилд Ч. Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976, с. 137.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18.II.1985

**REGULARITIES OF FORMATION AND GROWTH OF POLYPROPYLENE AND
POLYETHYLENE PARTICLES DURING POLYMERIZATION ON SUPPORTED
CATALYSTS**

**Mkrteyan S. A., Uvarov B. A., Tsvetkova V. I., Tovmasyan Yu. M.,
Chistyakov S. O., Rachinskii G. F., D'yachkovskii F. S.**

S u m m a r y

The regularities of formation and growth of polymer particles during polymerization of propylene and ethylene catalysed by $TiCl_3$ on microspheric mesoporous styrene-divinylbenzene copolymers as carriers have been studied. The replication of the catalyst during polymerization is shown to proceed resulting in formation of a polymer as large spheric granules of the 1.5-4.5 mm diameter having the structure analogous to the structure of carrier particles. The size of carrier pores and the rate of polymerization affect essentially the regime of the work of the supported catalyst. Basing on obtained results the two-stage model of the growth of polymer particles is proposed. The performed studies permit to regulate effectively the size, density and morphology of polymer particles during their synthesis.