

УДК 541.64 : 547.254.6

© 1991 г. Э. А. Майер, С. С. Иванчев

СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА ТИТАН-МАГНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Методами рентгеновской спектроскопии, ГПХ и ДСК исследовали свойства ПП, синтезированного на титан-магниевых катализаторах в жидким мономере при различных условиях. Установлено, что свойства ПП не зависят от типа использованного титан-магниевого катализатора. Наиболее важный показатель — изотактичность ПП определяется в первую очередь типом стереорегулирующей добавки и мольным соотношением сокаталитика и добавки, а также температурой полимеризации. Синтезируемый ПП имеет более низкие значения степени кристалличности, энталпий плавления и кристаллизации по сравнению с полимерами, полученными на промышленном высокоэффективном треххлористом титане.

Разработка отечественных высокоактивных и стереоспецифичных титан-магниевых катализаторов (ТМК) полимеризации пропилена позволяет в настоящее время создавать упрощенные технологические процессы получения ПП, например в жидким мономере. Достигнутая активность катализатора (~ 20 – 30 кг ПП/г катализатора при стереоспецифичности более 96%) делает возможным исключение из технологической схемы стадий отделения атактического ПП, разложения и отмыки остатков катализитического комплекса, что существенно снижает как капитальные вложения, так и эксплуатационные расходы [1]. Имеющаяся информация о данном процессе и свойствах синтезируемого ПП имеет в основном рекламный характер [2, 3]. Однако для практической реализации процесса необходимо исследовать возможность целенаправленного изменения свойств получаемого ПП варьированием условий синтеза с целью обеспечения широкого марочного ассортимента.

В настоящей работе исследовано влияние типа катализатора и условий полимеризации на структуру и свойства ПП.

Образцы получали на установке высокого давления в жидким пропилене при различных температурах и концентрациях сокаталитика (триэтилалюминия) в течение 1–3 ч, используя титан-магниевые катализаторы с узкой гранулометрией состава $MgCl_2/C_6H_5COOC_2H_5\cdot C_6H_5(COOC_4H_9)_2/TiCl_4$.

Образцы катализаторов ТМК-I, ТМК-II и ТМК-III отличались содержанием активного компонента (1,6; 3,0 и 3,4% Ti^{4+}) и имели активность при испытаниях в стандартных условиях 640, 380 и 350 кг ПП/г Ti·ч соответственно. В качестве стереорегулирующей добавки использовали аллоксипроизводные кремния при различном мольном соотношении сокаталитика: стереорегулятор в полимеризационной среде. Полимеризацию обрывали одновременной дегазацией и охлаждением реактора, полимер не подвергали термической или механической обработке. Структурные характеристики ПП рассчитывали по данным рентгенограмм, молекулярно-массовые — определяли на гель-хроматографе «Кнауэг» при 408 К в *o*-дихлорбензоле (обсчет на ЭВМ Т-1200), температуры и энталпии плавления (кристаллизация) — с помощью дифференциального сканирующего калориметра «Perkin – Elmer» (модель DSC-2) при скорости сканирования 20 град/мин. Содержание изотактического полимера определяли по традиционной методике после экстракции кипящим гептаном в течение 12 ч, использованные методики синтеза и анализа детально описаны в работе [4].

В табл. 1 приведены характеристики образцов полипропилена, синтезированных при 343 К на данных ТМК, алюмотермическом δ - $TiCl_3$ и высокоеффективном микросферическом $TiCl_3$.

Таблица 1

Свойства ПП, полученного на различных катализаторах Циглера – Натта

Опыт, №	Катализатор	Изотактичность, %	Степень кристалличности, %	Размер кристаллитов, нм	Коэффициент полидисперсности	ΔH, Дж/г		T, К	
						плавление	кристаллизация	плавление	кристаллизация
1	TMK-I	98,8	35,8	8,5	6,2	67,7	101,2	439	381
2	TMK-II	96,6	32,0	8,9	9,9	65,2	79,8	435	380
3	TMK-III	96,8	30,5	8,6	6,6	55,6	79,4	437	380
4	δ-TiCl ₃	95,0	35,0	11,2	3,6	77,3	85,8	437	377
5	TiCl ₃	96,0	35,4	8,9	4,1	90,9	118,5	438	380

Влияние температуры полимеризации. Влияние температуры полимеризации на свойства полипропилена изучали на TMK-I и TMK-II со стереорегулирующей добавкой PhSi(OEt)₃, при концентрации AlEt₃ 3 и 18 ммол/л соответственно и на TMK-III при использовании в качестве стереорегулятора Ph₂Si(OEt)₂ и концентрации AlEt₃ 3 ммол/л; мольное соотношение Al : Si = 10 для всех опытов.

Во всех случаях максимальное количество нерастворимого полимера получается при 343–353 К. При повышении температуры от 303 до 353 К для катализатора TMK-I стереоспецифичность увеличивается от 91,5 до 98,2%, степень кристалличности ПП – от 23,5 до 35% (максимальное значение 35,8% при 343 К), размер кристаллитов – от 6,8 до 9,0 нм, а коэффициент полидисперсности снижается от 9 до 5–6. Энталпии плавления (кристаллизации) изменяются без видимой закономерности, однако абсолютные значения энталпий кристаллизации ΔH_{kp} для всех образцов в 1,5 раза больше энталпий плавления ΔH_{pl} и составляют ~84–98 Дж/г. Температуры плавления изменяются незначительно, а температура неизотермической кристаллизации уменьшается от 383 до 379 К.

В температурной области, представляющей практический интерес вследствие сохранения высокой активности TMK-I (333–353 К), разница в свойствах выражена менее заметно.

В связи с идентичностью кинетических зависимостей от температуры для TMK-II и TMK-III анализировали свойства полимеров, синтезированных в данном температурном диапазоне.

При использовании TMK-II повышение температуры реакции от 333 до 353 К приводит к следующим изменениям в свойствах: стереоспецифичность повышается от 95 до 96,5%, размер кристаллитов – от 8,5 до 9,7 нм; коэффициент полидисперсности уменьшается от 9,5 до 7,9; $\Delta H_{pl} < \Delta H_{kp}$ на 10–15%, температуры плавления близки, однако T_{kp} уменьшается от 384 до 377 К.

Для полимеров, полученных на TMK-III, при температуре 333–353 К также отмечено увеличение степени кристалличности от 26,8 до 32,0%, уменьшение коэффициента полидисперсности от 9,6 до 5,8 и T_{kp} – от 382 до 378 К при повышении температуры полимеризации. Размеры кристаллитов ПП практически не изменяются (8,6–8,9 нм), $\Delta H_{kp}=80–88$ Дж/г, что на 30–50% превышает значения ΔH_{pl} . Стереоспецифичность повышается с 94 до 97% (однако полимеризация при 353 К незначительно снижает стереоспецифичность катализатора).

Некоторые особенности свойств полимеров могут быть объяснены на основе литературных данных. Так, сужение ММР (уменьшение коэффициента полидисперсности), вероятно, определяется существованием различных по термостабильности активных центров, что приводит к дезактивации определенных типов при повышении температуры реакции [5].

Повышение степени кристалличности и размеров кристаллитов связано, возможно, с изменением температурного режима при кристаллизации растущих цепей полимера.

Влияние концентрации сокатализатора. Влияние изменения концентрации триэтилалюминия на свойства синтезируемого ПП изучали на ката-

лизаторе ТМК-II при использовании PhSi(OEt)_3 и PhSi(OMe)_3 в качестве стереорегулирующей добавки (мольное отношение $\text{Al} : \text{Si} = 10$ и температура полимеризации 343 К во всех опытах).

При полимеризации с PhSi(OEt)_3 изменение концентрации AlEt_3 в ряду 2–3–5–10–18 ммоль/л не приводит к заметному изменению изотактичности ПП (значение колеблется от 96,1 до 96,6%), степени кристалличности (30–32%) и размеров кристаллитов (~8,9 нм). Однако повышение концентрации AlEt_3 сопровождается монотонным возрастанием коэффициента полидисперсности (от 2,5 до 9,9) и температуры неизотермической кристаллизации (от 378 до 384 К); температуры плавления полимеров близки, $\Delta H_{\text{пл}} < \Delta H_{\text{кр}}$ на 25–50%.

При применении PhSi(OMe)_3 в качестве модификатора отмеченные особенности сохраняются при повышении концентрации AlEt_3 в исследованном диапазоне от 2 до 10 ммоль/л. Изотактичность ПП 98,8–99,4%, степень кристалличности 31–34%, размер кристаллитов 8,2–8,8 нм; коэффициент полидисперсности увеличивается от 4 до 8,4; температура неизотермической кристаллизации – от 379 до 385 К. Температура плавления полимеров 437–439 К, $\Delta H_{\text{пл}} < \Delta H_{\text{кр}}$ на 25–50%. В данном случае повышение $T_{\text{кр}}$ может быть легко объяснено увеличением остатков каталитического комплекса (продуктов разложения AlEt_3 и кремнийорганических модификаторов) в полимере, способных играть роль нуклеаторов (поскольку полимер не подвергался дополнительной обработке) [6]. Уширение ММР связано, вероятно, с интенсивной передачей цепей на алюминийорганические соединения, как было установлено в работе [7] для ТМК, полученных методом совместного помола компонентов.

Влияние типа и количества стереорегулирующей добавки. Известно большое количество экспериментальных данных о влиянии кремнийорганических модификаторов на свойства титан-магниевых катализаторов в полимеризации пропилена. Круг используемых алcoxисоединений кремния достаточно широк, специфика воздействия на свойства синтезируемого ПП не описана (за исключением изотактичности).

В опытах с катализатором ТМК-III исследовали влияние данных модификаторов на примере соединений Si(OEt)_4 , PhSi(OEt)_3 , $\text{Ph}_2\text{Si(OEt)}_2$, $\text{Ph}_3\text{Si(OEt)}$ и PhSi(OMe)_3 . Методика получения и свойства описаны в работе [8], результаты приведены в табл. 2. Как видно, тип алcoxиспроизводного кремния оказывает существенное влияние только на изотактичность синтезируемого в одинаковых условиях ПП. Увеличение содержания стереорегулирующей добавки (при постоянной концентрации AlEt_3) существенно повышает изотактичность ПП, однако требуемые значения (более 96%) не достигаются при использовании $\text{Ph}_3\text{Si(OEt)}$ и Si(OEt)_4 в количествах, обеспечивающих высокую скорость полимеризации. Влияние типа и содержания модификатора на ММР полимера носит индивидуальный характер. Полимеризационная среда также заметно изменяет свойства ПП (опыты 8, 10). Очевидно, что стереорегулирующую способность данных модификаторов невозможно интерпретировать на основе формальных признаков (например, количества алcoxигрупп), поэтому в настоящее время интенсивные исследования направлены на изучение взаимодействия компонентов модифицированных ТМК с целью определения механизма стереорегулирования [9].

Влияние времени полимеризации. Расчет производительности реакторов полимеризации на ТМК по формуле

$$P/V = d/T \cdot f,$$

где d – плотность полипропилена в реакторе, $\text{кг}/\text{м}^3$; P – общая скорость полимеризации, $\text{кг}/\text{ч}$; V – общий объем реактора, м^3 ; f – степень заполнения реактора, показывает, что снижение среднего времени пребывания катализатора в реакторе повышает производительность. Однако из практических соображений, например снижения зольности ПП, уменьшения расхода катализатора, получения частиц контролируемых размеров, производится определение оптимального значения данного параметра, в связи

Таблица 2

Сравнительные свойства III, синтезированного с различными модификаторами
(Условия полимеризации: температура 343 К, время 2 ч)

Опыт, №	Стереорегулирующая добавка D ₂	Мольное соотношение Al : D ₂	Изотактичность, %	Степень кристалличности, %	Размер кристаллитов *, нм	Коэффициент полидисперсности	ΔH, Дж/г		T, К	
							плавление	кристаллизация	плавление	кристаллизация
1	Si(OEt) ₄	10	94,9	33,8	8,9	6,1	75,2	90,7	436	381
2	PhSi(OEt) ₃	10	97,2	29,5	8,9	6,6	64,3	74,8	437	376
3	Ph ₂ Si(OEt) ₂	10	96,8	30,5	8,6	6,6	55,9	79,8	437	380
4	Ph ₃ Si(OEt)	10	83,8	33,5	9,2	5,6	88,2	92,4	436	378
5	PhSi(OMe) ₃	10	99,0	30,0	8,9	4,6	64,3	70,6	439	379
6	PhSi(OEt) ₃	20	95,9	30,0	8,9	9,7	62,2	84,8	437	383
7	Ph ₃ Si(OEt)	5	92,2	33,4	8,9	5,7	61,7	65,9	435	377
8	PhSi(OMe) ₃	20	98,4	29,0	8,9	4,1	66,4	78,1	437	378
9	PhSi(OMe) ₃ **	20	97,6	30,0	8,9	5,3	63,4	66,8	436	376
10	PhSi(OMe) ₃ ***	20	97,5	35,6	8,7	5,7	71,4	76,4	439	381

* Средний размер кристаллитов рассчитывали по формуле Селякова $\bar{L} = \lambda / Bd \cos \theta$, где B — полуширина рефлекса, без учета приборного уширения, поэтому значение \bar{L} незначительно завышены.

** Температура 353 К.

*** Полимеризация в гептане при 343 К, давление C₈H₆ — 0,6 МПа.

Таблица 3

Свойства ПП в зависимости от времени полимеризации

Опыт, №	Время полимеризации, ч	Изотактичность, ПП, %	Степень кристалличности, %	Размер кристаллитов, нм	Коэффициент полидисперсности	ΔH , Дж/г		T, К	
						плавление	кристаллизация	плавление	кристаллизация
1	0,5	97,8	29,3	8,4	6,8	59,6	82,7	438	379
2	1,0	98,4	33,3	8,9	5,6	65,1	84,8	436	378
3	2,0	98,9	34,0	8,9	3,8	85,3	87,8	442	380
4	3,0	99,1	34,0	8,7	3,7	62,2	82,7	440	380
5	0,5	97,0	26,9	8,7	6,0	58,8	80,6	437	376
6	1,0	97,5	31,0	8,9	5,3	58,4	85,7	437	377
7	2,0	98,4	29,0	8,9	4,1	66,4	78,1	437	378
8	3,0	99,7	32,8	8,9	4,1	60,5	80,0	437	378
9	4–5	96,0–97,5	36–40	8,5–9,0	6,0–9,0	90–110	96–120	436–439	377–379

с чем необходимо учитывать и влияние времени полимеризации на определенной катализитической системе на характеристики полимера.

В табл. 3 показаны свойства ПП, синтезированные на ТМК-II (опыты 1–4) и ТМК-III (опыты 5–8) в течение 0,5–3,0 ч при 343 К, концентрации AlEt₃, 3 ммоль/л и использовании PhSi(OMe)₃ в качестве модификатора, а также типичные характеристики промышленного порошка ПП, получаемого сuspензионной полимеризацией пропилена в гептане на высокоэффективном микросферическом треххлористом титане при температуре 343 К, давлении мономера 0,7 МПа (опыт 9) и среднем времени пребывания катализатора в реакторе 4–5 ч.

Из приведенных данных однозначно следует монотонное повышение стереоспецифичности и снижение степени полидисперсности ПП с увеличением времени полимеризации, что можно объяснить нестабильностью высокоактивных, низкостереоспецифичных катализитических центров, а также пассивацией примесей в реакторе периодического действия с течением времени.

По физико-механическим свойствам ПП, синтезируемый в жидким мономере на ТМК, соответствует требованиям ГОСТ 11260-80, несмотря на повышенную зольность (400–550 м. д.⁻¹) из-за «осаждения» катализитического комплекса на полимер при испарении мономера и отсутствия отмычки. Так, относительное удлинение при разрыве составляет 600–1000%, предел текучести при растяжении 27–35 МПа (в зависимости от показателя текучести расплава), т. е. тождественны свойствам ПП, полученного по промышленной технологии. Порошок полимера имеет насыщенную плотность $\geq 0,4 \text{ г}/\text{см}^3$ и практически не содержит пылевидных фракций (частиц размером менее 100 мкм).

Таким образом, упрощенный процесс получения ПП на ТМК в жидким мономере позволяет нарабатывать полимер требуемого качества с высоким выходом при определенных оптимальных условиях полимеризации. Вследствие более низких значений энталпий плавления ПП возможно снижение энергозатрат на стадии грануляции порошка полимера.

Авторы выражают благодарность С. А. Сергееву и В. К. Дудченко за предоставленные образцы титан-магниевых катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galli P., Milani F., Simonazzi T. // Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 37.
2. Choi K.-Y., Ray H. W. // J. Macromolec. Sci. C. 1985. V. 25. № 1. P. 57.
3. Shah S. I. // Chem. Age India. 1984. V. 35. № 4. P. 229.
4. Майер Э. А., Райдба В. С., Рассказов А. Н., Лабзовский С. Я. // Пласт. массы. 1988. № 4. С. 4.
5. Yanai T., Inoue T., Ikai S., Kai I., Tamura M., Shimizu M. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1986. B. 7. № 7. S. 491.
6. Атанасов А., Недков Е. // Изв. хим. Бълг. АН. 1984. Т. 17. № 63. С. 267.
7. Keii T., Suzuki E., Tamura M., Doi Y. // MMI Internat. Symp. on Transition Metal Catalyzed Polymerization: Unsolved Problems. Midland. 1984. P. 97.
8. Майер Э. А., Букатов Г. Д., Мичурин В. В., Рассказов А. Н., Берзин В. И., Захаров В. А. // Катализаторы и инициаторы для получения полимеризационных пластмасс. Л., 1987. С. 20.
9. Vähäsaari E., Pakkanen T. T., Pakkanen T. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1987. V. 25. № 3. P. 3241.

Производственное объединение
«Томский нефтехимический комбинат»
Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
08.06.90

E. A. Mayer, S. S. Ivanchev

**PROPERTIES OF POLYPROPYLENE SYNTHESIZED
ON THE TITANIUM-MAGNESIUM CATALYST**

S u m m a r y

Properties of PP synthesized on titanium-magnesium catalysts in a liquid monomer in various conditions have been studied by X-ray spectroscopy, GPC and DSC methods. Properties of PP are shown not to depend on the type of used titanium-magnesium catalyst. The most important characteristic of PP – its isotacticity – depends in the first turn on the type of stereoregulating additive and on the molar ratio of cocatalyst and additive and also on temperature of polymerization. Synthesized PP has the lower values of crystallinity, enthalpies of melting and crystallization comparing with polymers obtained on industrial high-effective titanium trichloride.