УДК 544.473:544.478

# СИНТЕЗ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА: ЗАМЕЩЕНИЕ КЕТОНОВ НА ДИБУТИЛФТАЛАТ

© 2020 г. Д. К. Маслов<sup>а</sup>, Г. Д. Букатов<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>ΦГБУН Федеральный исследовательский центр Институт катализа СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия \*e-mail: bukatov@catalvsis.ru

Поступила в редакцию (3.02020 г. После доработки 08.05.2020 г. Принята к публикации 08.05.2020 г.

Синтезированы титанмагниевые катализаторы (ТМК) полимеризации пропилена в присутствии кетонов различного строения в качестве внутреннего донора. Мольное отношение хлорида титана к кетону в ТМК зависит от строения кетона. Состав и каталитические свойства полученных ТМК в полимеризации пропилена значительно отличаются от аналогичных характеристик ТМК, приготовленного без кетона. Синтезированы ТМК замещением кетонов на стереорегулирующий донор – дибутилфталат (ДБФ, ДБФ/Mg = 0.05 моль/моль). Показано, что кетоны замещаются на фталат, размер кристаллитов MgCl<sub>2</sub> (~6.5 нм в направлении 110) не меняется. Данные о мольном отношении Ti/донор = 2 для разных доноров (кетон, фталат) и одних и тех же кристаллитов MgCl<sub>2</sub> согласуются с присутствием в них преимущественно боковых граней 104. Каталитические свойства замещенных катализаторов слабо зависят от типа использованного кетона и близки к показателям для стандартного ТМК, полученного с одним фталатом (ДБФ/Mg = 0.2 моль/моль) на стадии формирования хлорида магния. Следовательно, кетоны участвуют в процессе формирования хлорида магния. Следовательно, кетоны участвуют в процессе формирования хлорида магния свысокими активностью и стереоспецифичностью.

Ключевые слова: катализаторы Циглера-Натта, титанмагниевые катализаторы, замещение внутреннего донора, полимеризация пропилена

DOI: 10.31857/S0453881120060088

### введение

Нанесенные титанмагниевые катализаторы (ТМК) Циглера-Натта являются практически единственными катализаторами для получения изотактического полипропилена (ПП) [1]. Они состоят из тетрахлорида титана и стереорегулирующего электронодонорного соединения (внутренний донор, internal donor, ID) на поверхности кристаллитов MgCl<sub>2</sub> в качестве носителя [2, 3]. При полимеризации пропилена эти ТМК используются в комбинации с алюминийорганическим сокатализатором (обычно, AlEt<sub>3</sub>) и другим стереорегулирующим донором (внешний донор, обычно, алкоксисиланы). Внутренний донор обеспечивает высокую изотактичность ПП, влияет на стереорегулярность полимерных цепей и их молекулярно-массовое распределение (MMP) (см. обзор [4] и ссылки в нем).

Внутренний донор ID также участвует в формировании кристаллитов MgCl<sub>2</sub> при синтезе катализатора [5–11]. В современных катализаторах кристаллиты MgCl<sub>2</sub> образуются при взаимодействии магнийсодержащих соединений с TiCl<sub>4</sub> непосредственно в процессе синтеза TMK. С этой целью часто используются разные этоксисодержащие производные магния, например, Mg(OEt)<sub>2</sub>, MgCl<sub>x</sub>(OEt)<sub>2 – x</sub>, MgCl<sub>2</sub> · *n*EtOH. Их взаимодействие с тетрахлоридом титана дает промежуточные продукты, в частности, этоксихлориды титана TiCl<sub>3</sub>(OEt), которые образуют молекулярные комплексы с MgCl<sub>2</sub> и не дают полностью сформироваться кристаллитам MgCl<sub>2</sub>. Введение внутреннего донора позволяет удалить

Сокращения: ТМК – титанмагниевый катализатор; ДБФ – дибутилфталат; ПП – полипропилен; АПП – атактический полипропилен; ММР – молекулярно-массовое распределение; ID – внутренний донор (internal donor); OEt – этоксигруппа; ДПК – дипропилкетон; БиПК – бутилизопропилкетон; БФК – бутилфенилкетон; ДиПК – диизопропилкетон; иПФК – изопропилкетон; ДФК – ди-фенилкетон; МЭХ – магнийэтоксихлорид; К – кетон; ДЭФ – диэтилфталат; ЭБФ – этилбутилфталат; СНМDMS – циклогексилметилдиметоксисилан; ОКР – область когерентного рассеяния; РФА – рентгенофазовый анализ; <math>XS - доля низкостереорегулярной фракции ПП; XI – изотактичность ПП.

алкоксипроизводные титана и окончательно сформировать кристаллиты MgCl<sub>2</sub> [10, 11].

Таким образом, донор, с одной стороны, контролирует стереоспецифичность катализатора и свойства ПП, а с другой стороны, участвует в синтезе кристаллитов MgCl<sub>2</sub>, обеспечивая высокую активность катализатора. В ряде случаев доноры могут обеспечить требуемые свойства ПП, но быть неэффективны при получении кристаллитов MgCl<sub>2</sub>, приводя к низкой активности катализатора. Поэтому проведение синтеза ТМК в два этапа может быть более целесообразным. Ранее [12] мы синтезировали катализаторы в два этапа. На первом этапе получали катализатор взаимолействием этоксида магния с тетрахлоридом титана в присутствии бутилацетата. Было показано, что происходило образование хлорида магния, на поверхности кристаллитов (на боковых гранях) которого были адсорбированы хлорид титана и бутилацетат. На втором этапе на уже сформированном хлориде магния бутилацетат замещали на стереорегулирующие лоноры ID: фталат. 1.3-лиэфир, диолдибензоат. Полученные образцы сравнивали со стандартными катализаторами, когда хлорид магния образовывался в присутствии ID. Свойства (индекс расплава, ММР) полимеров, полученных на замещенном или стандартном катализаторах с одним и тем же стереорегулирующим донором, были близки.

Представляет интерес использовать для формирования хлорида магния более простые доноры с одним атомом кислорода вместо двух (этилбензоат, простые 1,3-диэфиры) или более (фталат, диолдибензоат, сукцинат) в обычно применяемых стереорегулирующих донорах. В настоящей работе мы использовали кетоны для синтеза хлорида магния на первом этапе синтеза катализатора. На втором этапе мы замещали кетон на уже сформированном хлориде магния на дибутилфталат (как ранее замещали бутилацетат на разные ID [12]) и сравнивали полученные замещенные катализаторы со стандартным TMK, синтезированным с одним дибутилфталатом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Материалы

Гептан, дибутилфталат (ДБФ) и хлорбензол выдерживали над молекулярными ситами. Коммерческие TiCl<sub>4</sub>, пропилен и триэтилалюминий, реактивы ("Aldrich") – дипропилкетон (ДПК), бутилизопропилкетон (БиПК), бутилфенилкетон (БФК), диизопропилкетон (ДиПК), изопропилфенилкетон (иПФК), дифенилкетон (ДФК) и магнийэтоксихлорид (МЭХ) – применяли без дополнительной очистки.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 6 2020

#### Синтез катализаторов с кетонами

Твердый МЭХ состава  $Mg(OEt)_n Cl_{2-n}$  с размером частиц 25 мкм использовали готовым (приготовлен согласно [13]). Катализаторы с кетонами получали через взаимодействие МЭХ с TiCl<sub>4</sub> в присутствии хлорбензола (TiCl<sub>4</sub>/хлорбензол = 1 об./об.). Синтез проводили в три стадии в атмосфере аргона. На первой стадии в реактор загружали TiCl<sub>4</sub> и нагревали до 100°C, затем вводили МЭХ и через 5 мин хлорбензол (TiCl<sub>4</sub>/Mg = 13 моль/моль). Далее температуру поднимали до 110°С, добавляли кетон (К, K/Mg = 0.3 моль/моль) и выдерживали реакционную смесь при 110°С в течение часа. После остановки мешалки и осаждения твердого продукта маточный раствор декантировали. На второй стадии в реактор загружали смесь TiCl<sub>4</sub> и хлорбензола (TiCl<sub>4</sub>/хлорбензол = 1 об./об., TiCl<sub>4</sub>/Mg = 13 моль/моль), реакционную смесь перемешивали при 110°С в течение 30 мин и после осаждения твердого продукта маточный раствор декантировали. Третья стадия повторяла вторую. Полученные катализаторы промывали 4 раза гептаном при постепенном снижении температуры:  $75^{\circ}C-60^{\circ}C-45^{\circ}C-T_{KOMH}$ в общей сложности в течение 40 мин.

### Синтез замещенных катализаторов

Замещенные ТМК синтезировали аналогично катализаторам с кетонами с некоторыми отличиями на первой стадии: в реактор при комнатной температуре загружали смесь  $TiCl_4/x$ лорбензол (1 : 1 об./об.) и вводили ТМК ( $TiCl_4/Mg = 13$  моль/моль) с соответствующим кетоном вместо МЭХ, затем при 110°С добавляли ДБФ (ДБФ/Mg = 0.05 моль/моль). Вторую и третью стадию проводили так же, как и в синтезе ТМК с кетонами.

### Синтез ТМК без донора, а также сравнительного и стандартного катализаторов

ТМК без донора получали подобно ТМК с кетонами, но без добавления кетона. Сравнительный ТМК синтезировали аналогично замещенным ТМК, но вводили ТМК без донора вместо ТМК с кетоном. Стандартный ТМК готовили так же, как и ТМК с кетонами, но с введением фталата (ДБФ/Mg = 0.2 моль/моль) вместо кетона.

### Химический анализ

Содержание Ті и Mg определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 4300 DV ("Perkin-Elmer", США) из раствора катализатора в 5%  $H_2SO_4$  водном растворе. Содержание этоксигрупп (в виде этанола) и неароматических доноров измеряли методом газовой хроматографии на приборе Кристалл-2000 ("Хроматэк", Россия)

Кетон	Без кетона	ДПК	БФК	ДФК	БиПК	иПФК	ДиПК
Ti, %	7.8	3.6	3.9	3.8	4.0	4.1	4.2
Mg, %	15.2	17.3	17.6	16.6	16.5	16.8	16.9
K, %	0	6.4	8.6	8.2	5.5	6.1	4.7
OEt, %	4.2	1.5	1.5	0.5	1.5	< 0.1	< 0.1
$MgCl_2 + TiCl_4 + ID^*, \%$	91	90	93	89	87	89	88
Ti/Mg, моль/моль	0.26	0.105	0.112	0.116	0.123	0.124	0.126
К/Mg, моль/моль	0	0.078	0.073	0.066	0.063	0.060	0.059
(Ti + K)/Mg, моль/моль	0.26	0.183	0.185	0.182	0.186	0.184	0.185
Ті/К, моль/моль	—	1.34	1.53	1.76	1.95	2.07	2.16

Таблица 1. Данные о составе ТМК, полученных с разными кетонами

\*Предполагается, что титан и магний содержатся в виде хлоридов.

с пламенно-ионизационным детектором из раствора катализатора в метилцеллозольве на капиллярной колонке Carbowax-20M ( $30 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм}$ ) при 220°C с помощью программы NetChrom v2.0. В качестве внутреннего стандарта использовали дециловый спирт. Содержание ароматических доноров определяли методом жидкостной хроматографии на приборе LC-20 Prominence ("Shimadzu", Япония) с УФ детектором из раствора катализатора в ацетонитриле на колонке RESTEK Pinnacle II C18 5 мкм ( $250 \times 4.6 \text{ мм}$ ) при 40°C. Внутренним стандартом служил диметилфталат.

### Рентгенофазовый анализ

Исследование ТМК методом рентгенофазового анализа (РФА) осуществляли на дифрактометре NEW D8 ADVANCE ("Bruker", Германия) с применением Си $K_{\alpha}$ -излучения ( $\lambda = 1.54184$  Å) в диапазоне  $2\theta = 5^{\circ}-75^{\circ}$ . Размер области когерентного рассеяния (ОКР) в направлении 110 рассчитывали по формуле Шеррера по пику при  $2\theta = 50^{\circ}$ .

#### Полимеризация пропилена

Пропилен полимеризовали в автоклаве в гептане (300 мл) при температуре 70°С и общем давлении 7 бар в течение 1 ч в присутствии водорода (1 об. % в газовой фазе). В качестве сокатализатора использовали триэтилалюминий (4 ммоль AlEt<sub>3</sub>/л), в качестве внешнего донора — циклогексилметилдиметоксисилан (CHMDMS, Al/Si = 20 моль/моль). Навеска катализатора составляла приблизительно 10 мг. Перед полимеризацией проводили предполимеризацию при 30°С и давлении пропилена 1 бар в течение 2 мин. Содержание атактического ПП (АПП) находили как долю фракции ПП, растворимой в полимеризационном гептане.

### Измерение XS

Долю низкостереорегулярной фракции ПП, растворимой в ксилоле (значения *XS*), определяли согласно ASTM D5492.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

## *ТМК, полученные с разными кетонами* в качестве внутреннего донора

В табл. 1 представлены данные о составе катализаторов, синтезированных с разными кетонами в качестве внутренних доноров. Видно, что катализаторы содержат 3.8-4.2% титана, 16.6-17.6% магния, 6.1-8.6% кетона. Полагая, что титан и магний присутствуют в катализаторах в виде хлоридов, можно оценить суммарное содержание MgCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> и ID. Оно составляет от 87 до 93% для разных ТМК, что относительно близко к 100%. ТМК с разными кетонами по составу мало различаются между собой, но существенно отличаются от ТМК, полученного без донора. ТМК без донора содержит 7.8% титана и 4.2% этоксигрупп в виде побочного продукта титанирования TiCl<sub>3</sub>(OEt) [10]. Более низкое содержание титана (4%) и этоксигрупп (0.35-1.5%) в ТМК, синтезированных в присутствии кетонов, указывает, что кетоны удаляют побочный продукт TiCl<sub>3</sub>(OEt) и, тем самым, участвуют в формировании кристаллитов MgCl<sub>2</sub> подобно сложным эфирам.

Рисунок 1 демонстрирует изменение мольных отношений Ti/Mg, K/Mg и (Ti + K)/Mg (К – кетон) в полученных катализаторах в зависимости от применяемого кетона. Кетоны на рис. 1 (и в табл. 1) расположены в ряд по мере увеличения объема (разветвления у ближайшего к кислороду углеродного атома) заместителей: пропил (бутил) < фенил < изопропил. Видно, что в указанном ряду наблюдается тенденция к небольшому снижению мольного отношения K/Mg (с 0.078 в случае ДПК до 0.059 в случае ДиПК) при одновремен-



Рис. 1. Мольные отношения Ti/Mg (■), K/Mg (●) и (Ti + K)/Mg (▲) для ТМК с кетонами.

ном повышении мольного отношения Ti/Mg (с 0.105 до 0.126 соответственно). Как следствие, мольное отношение Ti/K в этом ряду кетонов заметно возрастает (с 1.3 до 2.2).

Отметим, что суммарное мольное отношение (Ti + K)/Mg для разных катализаторов практически не изменяется и равно 0.182-0.186. Это может указывать на то, что количество хлорных вакансий на боковых гранях образующихся кристаллитов  $MgCl_2$ , на которых адсорбируются  $TiCl_4$  и донор, примерно одинаково. Предполагается, что доноры из-за большего сродства к MgCl<sub>2</sub> по сравнению с TiCl<sub>4</sub> адсорбируются в первую очередь. Оставшиеся доступные хлорные вакансии занимает хлорид титана. Кетоны с более объемными заместителями по стерическим причинам будут адсорбироваться менее плотно (на большем расстоянии между соседними кетонами), что дает возможность для большей адсорбции хлорида титана. Этим можно объяснить наблюдаемые тенденции изменения мольных отношений Ti/Mg, К/Mg и (Ti + K)/Mg на рис. 1.

По данным РФА катализатора, полученного с  $\square \Phi K$  (рис. 2, кривая *1*), размер области когерентного рассеяния (ОКР или размер кристаллитов) MgCl<sub>2</sub>



**Рис. 2.** Спектры РФА для разных ТМК: 1 – с ДФК, 2 – замещенный на ДБФ, 3 – стандартный с ДБФ.

в направлении 110 (вдоль слоя Cl-Mg-Cl) равен 6.4 нм

В табл. 2 и на рис. 3 (зависимость скорости полимеризации от времени) представлены результаты полимеризации пропилена на полученных катализаторах. ТМК с кетонами имеют высокую начальную скорость полимеризации (активность)  $(16-22 \ \kappa \Gamma_{\Pi\Pi} \ \Gamma_{\kappa a \tau}^{-1} \ v^{-1})$ , которая быстро снижается в процессе полимеризации. Средняя активность равна 6.6–9.5 кг<sub>пп</sub> г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>. Изотактичность получаемого ПП в случае разных кетонов составляет в основном 86-87%. Содержание атактической фракции ПП, растворимой в гептане при полимеризации, равно 10-12%.

Отметим, что катализатор, синтезированный без донора, имеет низкие начальную (7.5 кг<sub>ПП</sub>  $\Gamma_{kar}^{-1}$  ч<sup>-1</sup>) и среднюю (1.5 кг<sub>ПП</sub>  $\Gamma_{kar}^{-1}$  ч<sup>-1</sup>) активности, а также меньшую стереоспецифичность (изотактичность ПП составляет 78.8%).

Таким образом, данные о составе и каталитических свойствах ТМК с кетонами указывают, что кетоны участвуют в формировании катализатора (кристаллитов MgCl<sub>2</sub>) и обеспечивают высокую активность ТМК.

			, ,				
Кетон	Без кетона	ДПК	БФК	ДФК	БиПК	иПФК	ДиПК
$A^*$ , кг <sub>ПП</sub> г $_{\text{кат}}^{-1}$ ч $^{-1}$	1.5	7.5	9.5	8.4	6.6	7.3	9.2
$A_0$ , κΓ <sub>ΠΠ</sub> Γ <sup>-1</sup> <sub>κατ</sub> ч <sup>-1</sup>	7.5	22	22	21	17	16	21
АПП, %	18.2	12.6	11.2	11.1	10.1	10.8	11.5
$XI = 100 - XS^{**}, \%$	78.8	84.3	85.7	87.0	86.9	86.6	86.6

Таблица 2. Каталитические показатели для ТМК, полученных с разными кетонами

Примечание. А и А<sub>0</sub> – средняя и начальная скорости полимеризации (активности ТМК) соответственно.

\*Условия полимеризации: 70°С, 1 ч, 7 бар,  $[H_2] = 1$  об. %,  $[AlEt_3] = 4$  ммоль/л,  $AlEt_3/CHMDMS = 20$ . \*\*Изотактичность ПП, определяемая как XI = 100 - XS, где XS -доля фракции ПП, растворимой в ксилоле при 23°С.

### ТМК, полученные замещением кетонов на дибутилфталат

В табл. 3 приведены сведения о составе катализаторов, синтезированных замещением кетонов на дибутилфталат при мольном отношении  $\square F \Phi / Mg = 0.05$ . Они содержат 2.9–3.2% титана, 16.1-17.2% магния и 6.9-8.6% ДБФ. Видно, что фталат практически полностью замещает алифатические кетоны. Содержание ароматических кетонов в составе замещенных ТМК незначительно: 0.25, 0.4 и 1.2% для иПФК, БФК и ДФК соответственно. Отличие ароматических кетонов от алифатических. по-видимому, связано с увеличением донорных свойств атома кислорода в них из-за влияния мезомерного эффекта бензольного кольца. Полагая, что титан и магний присутствуют в катализаторах в виде хлоридов, можно вычислить суммарное содержание MgCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> и ID. которое составляет 85-89% для разных ТМК.

По данным РФА для замещенного катализатора (рис. 2, кривая 2) размер ОКР (кристаллитов) MgCl<sub>2</sub> в направлении 110 равен 6.6 нм, что близко к 6.4 нм для катализатора до замещения доноров (рис. 2, кривая 1). Это указывает, что сформированные в присутствии кетона кристаллиты MgCl<sub>2</sub> сохраняются на стадии замещения доноров. Ранее аналогичные данные были получены нами при замещении бутилацетата на стереорегулирующие внутренние доноры [12].

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что активность замещенных ТМК является высокой и находится в основном в интервале 11.6—13.8 кг<sub>ПП</sub>  $\Gamma_{kar}^{-1}$  ч<sup>-1</sup> (10.2 кг<sub>ПП</sub>  $\Gamma_{kar}^{-1}$  ч<sup>-1</sup> с в случае БиПК). Они стабильнее, чем ТМК с кетонами, и демонстрируют бо-



Рис. 3. Скорость полимеризации от времени для ТМК, полученных с разными кетонами и без кетона.

лее высокую скорость полимеризации (рис. 4 vs. рис. 3) и стереоспецифичность (0.7-1.3 vs. 10-12% АПП, изотактичность полимера 93.6-96 vs. 86-87%).

Таким образом, введение фталата с мольным отношением  $\square F \Phi / Mg = 0.05$  значительно изменяет состав и каталитические свойства TMK.

## Сравнение замещенных ТМК с катализаторами, полученными с одним ДБФ

В табл. 4 для сравнения приведены данные для катализаторов, полученных по стандартной методике с одним ДБФ (без кетона) при мольном отношении ДБФ/Mg = 0.05 (сравнительный ТМК) и 0.2 (стандартный ТМК).

ТМК	Замещенные							Сравнит.
Кетон	ДПК	БФК	ДФК	БиПК	иПФК	ДиПК	без кетона	без кетона
ДБФ/ Mg, моль/моль	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.2	0.05
Ti, %	3.0	3.0	2.9	3.2	2.9	3.0	2.6	3.9
Mg, %	17.2	17.3	16.1	17.1	16.8	17.0	17.2	15.6
ДБФ, %	7.3	6.9	7.7	8.4	8.3	8.6	9.5 (1.9)*	7.6
K, %	н.о.***	0.4	1.2	н.о.	0.25	н.о.	0	0
$MgCl_2 + TiCl_4 + ID^{**}, \%$	87	88	85	89	87	87	90	85
Ti/Mg, моль/моль	0.088	0.088	0.091	0.095	0.087	0.089	0.077	0.13
ДБФ/Мg, моль/моль	0.037	0.035	0.042	0.043	0.043	0.044	0.059	0.043
$(Ti + 2ДБ\Phi + K)/Mg$ , моль/моль	0.162	0.161	0.185	0.181	0.175	0.177	0.195	0.216
Ті/ДБФ, моль/моль	2.4	2.5	2.2	2.2	2.0	2.0	1.3	3.0

Таблица 3. Состав стандартного, сравнительного и замещенных (для разных кетонов) ТМК

\*Содержание диэтилфталата (ДЭФ) и этилбутилфталата (ЭБФ), образующихся *in situ* при синтезе ТМК.

\*\*Предполагается, что титан и магний содержатся в виде хлоридов.

\*\*\* н.о. – не определялось.

### СИНТЕЗ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

ТМК		Стандарт.	Сравнит.					
Кетон	ДПК	БФК	ДФК	БиПК	иПФК	ДиПК	без кетона	без кетона
ДБФ/Мg, моль/моль	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.2	0.05
$A^*$ , кг <sub>ПП</sub> г <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup>	11.7	11.6	13.1	10.2	13.8	12.7	12.9	3.3
АПП, %	0.7	0.7	1.0	0.8	0.7	1.3	0.4	3.9
$XI = 100 - XS^{**}, \%$	95.4	96.0	94.4	94.3	95.1	93.6	97.4	91.2

Таблица 4. Каталитические свойства стандартного, сравнительного и замещенных (для разных кетонов) ТМК

\*Условия полимеризации: 70°С, 1 ч, 7 бар, [H<sub>2</sub>] = 1 об. %, [AlEt<sub>3</sub>] = 4 ммоль/л, AlEt<sub>3</sub>/CHMDMS = 20.

\*\*Изотактичность ПП, определяемая как XI = 100 - XS, где XS - доля фракции ПП, растворимой в ксилоле при 23°С.

Сравнительный ТМК (ДБФ/Мg = 0.05) содержит в своем составе 3.9% титана, 15.6% магния и 7.6% ДБФ.

Он обладает низкой активностью (3.3 кг<sub>ПП</sub>  $\Gamma_{kar}^{-1}$  ч<sup>-1</sup>) и невысокой стереспецифичностью (изотактичность ПП равна 91.8%).

В состав стандартного ТМК (ДБФ/Mg = 0.2) входит меньше титана (2.6%) и больше фталата: 9.5% ДБФ, а также 1.4% диэтилфталата (ДЭФ) и 0.5% этилбутилфталата (ЭБФ), которые образуются при обмене между ОВи- и ОЕt-группами из-за побочного взаимодействия ДБФ с TiCl<sub>3</sub>OEt при синтезе катализатора. Активность стандартного ТМК (12.9 кг<sub>ПП</sub>  $\Gamma_{кат}^{-1}$  ч<sup>-1</sup>) и изотактичность полученного полимера (97.4%) являются высокими.

В табл. 5 и на рис. 5 сопоставлены данные о составе, активности и стереоспецифичности для сравнительного, стандартного и замещенных ТМК. Видно, что замещенные ТМК по составу ближе к стандартному, чем к сравнительному катализатору. Также они имеют значительно бо́льшую активность и стереоспецифичность, чем сравнительный ТМК, и по этим показателям также



Рис. 4. Скорость полимеризации от времени для стандартного, сравнительного и замещенных (для разных кетонов) катализаторов.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 6 2020

близки к стандартному ТМК. По всей видимости, введения одного фталата в количестве ДБФ/Mg=0.05 недостаточно для формирования кристаллитов MgCl<sub>2</sub> и образования стереоспецифических активных центров. В то же время добавление такого же количества фталата (ДБ $\Phi/Mg = 0.05$ ) к уже сформированному в присутствии кетонов хлориду магния позволяет получить высокоактивные и высокостереоспецифические катализаторы. Следовательно, кетоны участвуют в формировании кристаллитов MgCl<sub>2</sub>, а затем замещаются на фталат с образованием стереоспецифических активных центров. Можно заключить, что на стадии формирования кристаллитов MgCl<sub>2</sub> кетоны действуют аналогично сложным эфирам, например, как бутилацетат [12] или фталат [10, 11].

В табл. 5 также приведены данные о размере ОКР (кристаллитов) MgCl<sub>2</sub> в направлении 110, полученные методом РФА (рис. 2) для стандартного и замещенного катализаторов. Они равны 7.9 и 6.6 нм соответственно. Следовательно, при использовании кетонов на стадии формирования кристаллитов MgCl<sub>2</sub> можно получать TMK с кристаллитами меньшего размера, что важно для синтеза катализаторов с высокой активностью.



**Рис. 5.** Каталитические свойства стандартного, сравнительного и замещенных (для разных кетонов) ТМК. Линиями показаны средние значения скорости полимеризации (сплошная) и изотактичности ПП (пунктирная) для замещенных ТМК.

ТМК	Сравнительный	Замещенные	Стандартный	
К/Мд, моль/моль	Без кетона	0.3	Без кетона	
ДБФ/Mg, моль/моль	0.05	0.05	0.2	
Ti, %	3.9	>2.9-3.2	≥2.6	
Mg, %	15.6	<16.1-17.3	≤17.2	
ДБФ, %	7.6	~6.9-8.6	≤9.5	
A, кг <sub>ПП</sub> г <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup>	3.3	<10.2-13.8	≤12.9	
Изотактичность ПП (XI), %	91.2	<93.6-96.0	<97.4	
<i>d</i> <sub>110</sub> , нм	н.о.*	6.6	<7.9	

Таблица 5. Сравнение ТМК, приготовленных разными методами

\*н.о. – не определялось.

### O распределении донора и TiCl<sub>4</sub> на $MgCl_2$

Известно, что хлорид титана и донор в ТМК адсорбируются на боковых гранях кристаллитов  $MgCl_2$ , так как на этих гранях ионы магния имеют хлорные вакансии. Доля таких ионов магния тем выше, тем меньше размер кристаллитов  $MgCl_2$  в направлении 110 (вдоль слоя хлорида магния). Ее можно оценить исходя из состава катализатора как мольное отношение (Ti + K)/Mg. Из данных табл. 1 видно, что это отношение для различных кетонов имеет сходные значения, равные 0.182–0.186. Можно полагать, что размеры кристалли-тов  $MgCl_2$ , образующихся в присутствии разных кетонов, также близки.

Вместе с тем мольные отношения Ti/Mg и K/Mg зависят от используемого кетона. В частности, с увеличением объема (разветвленности) алкильных групп наблюдается некоторое снижение мольного отношения K/Mg с 0.078 до 0.059 с одновременным повышением мольного отношения Ti/Mg с 0.105 до 0.126 (рис. 1). В результате мольное отношение Ti/K, характеризующее распределение донора и хлорида титана вдоль боковой грани, возрастает в этом ряду кетонов более заметно (с 1.34 до 2.16).

Логично полагать, что кетон, имея один атом кислорода, образует комплекс с одним ионом магния. Если считать, что на боковой грани 104 (с расстоянием между ионами магния 0.36 нм) кетон по стерическим причинам в исследованных условиях не может занимать соседние ионы магния (в противном случае не было бы возможности для адсорбции TiCl<sub>4</sub> на MgCl<sub>2</sub>), то соседние с кетоном ионы магния будет занимать TiCl<sub>4</sub>. Полагается, что TiCl<sub>4</sub> адсорбируется на ионах магния в мономерной или димерной форме [14, 15 и ссылки в ней]. Тогда в первом случае TiCl<sub>4</sub> и кетон на боковой грани MgCl<sub>2</sub> будут чередоваться как ...КТіКТіКТіКТі..., и мольное отношение Ti/K = 1. В случае образования димеров  $TiCl_4$ между кетонами их распределение будет

...КТіТіКТіТіКТіТі..., а мольное отношение Ті/К = 2. По-видимому, с увеличением объема алкилов кетона прочность комплексов кетона с ионами магния снижается и уступает таковой для димерных комплексов TiCl<sub>4</sub>. В результате мольное отношение Ti/K будет повышаться от 1 к 2. Таким образом, наблюдаемое возрастание мольного отношения Ti/K в ряду исследуемых кетонов, по-видимому, связано с увеличением доли димеров TiCl<sub>4</sub> по сравнению с мономерной формой TiCl<sub>4</sub>.

В замещенных катализаторах мольные отношения Ті/Мд и донор/Мд (табл. 3) ниже, чем в исходных катализаторах, синтезированных в присутствии кетонов (табл. 1). Это можно объяснить тем, что фталат образует комплексы с двумя ионами магния, а кетон – с одним ионом магния. Тогла долю ионов магния с хлорными вакансиями в случае замещенных катализаторов можно оценить как (Ti + 2ДБ $\Phi$ )/Mg (или (Ti + 2ДБ $\Phi$  + K)/Mg в случае ароматических кетонов). Из данных табл. 3 видно, что для четырех замещенных ТМК это отношение составляет 0.175-0.185, что близко к значениям (Ti + K)/Mg = 0.182-0.186 для катализаторов, полученных с кетонами (табл. 1). Для этих же замещенных ТМК мольное отношение Ті/ДБФ равно 2-2.2, что указывает на распределение димерных комплексов TiCl<sub>4</sub> между фталатами ...ДБФТіТіДБФТіТіДБФТіТі... . Отметим, что в данном случае для образования комплексов димера TiCl<sub>4</sub> и донора требуются 4 иона магния, а не три, как при аналогичном распределении в случае кетонов. Поэтому при замещении кетонов на фталат можно ожидать снижения мольных отношений Ті/Мg и донор/Мg в пропорции 4 : 3, т.е. в 1.33 раза. Это соответствует отмеченному выше изменению содержания титана в ТМК с кетонами и в замещенных ТМК (~4 vs. ~3%). Надо полагать, что на стадии замещения кетона на фталат должна происходить полная перестройка поверхностных комплексов, включая десорбцию кетона и димеров TiCl<sub>4</sub> между кетонами с последующей адсорбцией фталата и новых димеров TiCl<sub>4</sub> между фталатами.

Для двух замещенных катализаторов наблюдаются более высокие значения  $Ti/ДБ\Phi = 2.4-$ 2.5 из-за пониженного мольного отношения ДБФ/Mg = 0.35-0.37 (против 0.042-0.044 для других катализаторов) (табл. 3). Возможно, в синтезах этих замещенных катализаторов было введено несколько меньшее количество фталата, что и привело к снижению значения ДБФ/Мg. Присутствия заметных остатков кетона при этом не наблюдается, по-видимому, из-за более низкой концентрации кетонов в маточном растворе: K/Mg = 0.073 - 0.078 (количество кетона в составе ТМК) на стадии замещения по сравнению с K/Mg = 0.3 при синтезе катализатора с кетоном. В случае использования малых количеств фталата (ДБФ/Мд ниже 0.05) ионы магния между титанами частично будут оставаться с незаполненной хлорной вакансией, т.к. фталата недостаточно, а TiCl<sub>4</sub> не способен занимать подряд все ионы магния (на грани 104 с расстоянием Mg-Mg 0.36 нм). В результате мольное отношение Ті/донор может быть выше двух.

Отметим, что распределение  $TiCl_4$  и доноров не обсуждается применительно к боковой грани 110 MgCl<sub>2</sub> по следующим причинам.

1. Известно, что боковая грань 110, которая содержит 4-х координированные ионы магния с двумя хлорными вакансиями, термодинамически менее стабильна, чем боковая грань 104, содержащая 5-ти координированные ионы магния с одной хлорной вакансией. В работе [6] было показано, что комплексы MgCl<sub>2</sub> · *n*EtOH · *m*ID образуют кристаллиты с углами 90° и 120° (боковые грани 110 и 104), когда в качестве ID используются этилбензоат или фталат, и кристаллиты с углами только 120° (боковая грань 110, по мнению авторов [6]), когда в качестве ID применяется 1,3-диэфир. Авторы предположили, что в последнем случае бидентатный донор 1,3-диэфир стабилизирует преимущественное образование менее стабильной боковой грани 110 по сравнению с гранью 104. В нашем случае формирование боковых граней кристаллитов MgCl<sub>2</sub> происходит в присутствии кетона – донора с одним атомом кислорода. Поэтому, в отличие от синтеза с 1,3-диэфиром, нет оснований ожидать преимущественного формирования нестабильной боковой грани 110.

2. Мольное отношение Ti/K = 2 для ряда TMK, полученных с кетонами (табл. 1), указывает на распределение TiCl<sub>4</sub> на боковой грани кристаллитов MgCl<sub>2</sub> в виде димеров между кетонами. Согласно данным многих работ (см. [2–4] и ссылки там) на боковой грани 110 с расстоянием между ионами магния 0.63 нм образуются изолированные комплексы  $TiCl_4$ . Если на этой грани рядом с комплексом  $TiCl_4$  снова может сформироваться комплекс  $TiCl_4$  (в соответствии с Ti/K = 2), то тогда возможно также появление комплексов  $TiCl_4$ в виде тримеров и более длинных цепочек. В этом случае для TMK с большой долей боковых граней 110 мольное отношение Ti/K должно быть значительно выше 2. Если же в этих TMK на грани 110 образуются преимущественно комплексы с кетоном (вместо комплексов с  $TiCl_4$ ), то Ti/K должно быть существенно ниже 2.

3. Мольное отношение Ті/ДБФ = 2 для ряда замещенных ТМК (табл. 3) также указывает на распределение TiCl<sub>4</sub> в виде димеров между комплексами с ДБФ. На боковой грани 110 из-за большого расстояния между ионами магния (0.63 нм) комплексы ионов магния с ДБФ могут располагаться подряд и препятствовать образованию комплексов с TiCl<sub>4</sub>. Но тогда для ТМК с большой долей боковых граней 110 мольное отношение Ti/ДБФ должно быть значительно ниже, чем полученное мольное отношение Ti/ДБФ = 2 (табл. 3).

Таким образом, найденные данные о мольном отношении Ti/K = 2 и  $Ti/ДБ\Phi = 2$  для двух сильно отличающихся доноров и одних и тех же кристаллитов  $MgCl_2$  лучше согласуются с присутствием в синтезированных TMK кристаллитов  $MgCl_2$  с боковыми гранями 104 и незначительной долей граней 110.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены ТМК с разными кетонами в качестве внутреннего донора и без донора. ТМК с кетонами содержат значительно меньше титана и этокси-групп по сравнению с катализатором, приготовленным без донора. Следовательно, кетоны удаляют продукты взаимодействия магнийсодержащего соединения с TiCl<sub>4</sub> (в частности, этоксихлориды титана) и участвуют в формировании кристаллитов хлорида магния. В синтезированных катализаторах с увеличением объема заместителей кетона (разветвления у ближайшего к кислороду углеродного атома) наблюдается небольшое снижение мольного отношения К/Мg (с 0.078 до 0.059) при одновременном увеличении мольного отношения Ti/Mg (с 0.105 до 0.126 соответственно). Как следствие, мольное отношение Ті/К в этом ряду кетонов заметно возрастает (с 1.3 до 2.2), что может быть связано с повышением доли димерных комплексов TiCl<sub>4</sub> по сравнению с мономерными комплексами TiCl<sub>4</sub>, образующимися между кетонами на боковых гранях кристаллитов MgCl<sub>2</sub>.

При полимеризации пропилена ТМК с кетонами, если сравнивать их с ТМК без кетона, имеют высокую начальную (16–22 vs. 7.5 кг<sub>ПП</sub>  $\Gamma_{кат}^{-1}$  ч<sup>-1</sup>) и среднюю (6.6–9.5 vs. 1.5 кг<sub>ПП</sub>  $\Gamma_{кат}^{-1}$  ч<sup>-1</sup>) активность и бо́льшую стереоспецифичность. Таким образом, данные о составе и каталитических свойствах ТМК с кетонами указывают, что кетоны участвуют в формировании кристаллитов MgCl<sub>2</sub> и обеспечивают высокую активность ТМК.

Синтезированы ТМК замещением кетонов на дибутилфталат (ДБ $\Phi$ /Mg = 0.05 моль/моль), а также ТМК с одним фталатом: сравнительный (ДБФ/Мg = = 0.05 моль/моль) и стандартный (ДБФ/Мg = = 0.2 моль/моль). Фталат практически полностью замещает алифатические и в значительной мере ароматические кетоны. Замещенные катализаторы по составу ближе к стандартному, чем к сравнительному ТМК. Изменение мольных отношений Ti/Mg и донор/Mg на стадии замещения кетона на фталат соответствует предположению, что фталат образует комплексы с двумя ионами магния на боковой грани 104, а кетон – с одним ионом магния. Полагается, что при этом происходит полная перестройка поверхностных комплексов с десорбцией кетона и димеров TiCl<sub>4</sub> и последующей адсорбцией фталата и новых димеров TiCl<sub>4</sub> между фталатами. Данные о мольном отношении Ті/донор = 2 для сильно разных доноров (кетон, фталат) и одних и тех же кристаллитов MgCl<sub>2</sub> согласуются с присутствием в них преимущественно боковых граней 104 и малой долей граней 110.

По данным РФА размер кристаллитов MgCl<sub>2</sub> в направлении 110 при замещении кетона на фталат практически не меняется (6.4 и 6.6 нм соответственно), т.е. сформированные в присутствии кетона кристаллиты MgCl<sub>2</sub> сохраняются на стадии замещения доноров. Эти значения меньше размера кристаллитов MgCl<sub>2</sub> для стандартного катализатора (7.9 нм), т.е. в присутствии кетона можно получать кристаллиты MgCl<sub>2</sub> малого размера для синтеза TMK с высокой активностью.

Замещенные ТМК имеют значительно бо́льшую активность и стереоспецифичность, чем сравнительный, и близки по составу и свойствам к стандартному ТМК. Таким образом, кетоны участвуют в формировании кристаллитов MgCl<sub>2</sub> подобно сложным эфирам. Их замещение на ДБФ сохраняет структуру MgCl<sub>2</sub> и позволяет получать высокоэффективные ТМК.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к. х. н. С.А. Сергееву за предоставленный образец магнийэтоксихлорида и Л.В. Воронцовой за определение содержания доноров в катализаторах. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Национальный центр исследования катализаторов".

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование проводилось при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ali S. // Catal. Rev. 2014. V. 27. P. 7.
- Barbe P.C., Cecchin G., Noristi L. // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 81. P. 1.
- Albizzati E., Giannini U., Collina G., Noristi L., Resconi L. / Polypropylene Handbook. Eds. Moore E.P. Jr. Cincinnati: Hanser-Gardner. 1996. P. 11.
- *Taniike T., Terano M.* // Adv. Polym. Sci. 2013. V. 257. P. 81.
- Chadwick J.C., Morini G., Balbontin G., Camurati I., Heere J.J.R., Mingozzi I., Testoni F. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. P. 1995.
- 6. Andoni A., Chadwick J.C., Niemantsverdriet H.J.W., Thune P.C. // J. Catal. 2008. V. 257. P. 81.
- 7. Makwana U., Singala K., Patankar R.B., Singh S., Gupta V.K. // Macromol. Chem. Phys. 2009. V. 210. P. 69.
- Singh G., Kaur S., Makwana U., Patankar R.B., Gupta V.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 125. P. 896.
- Song B.G., Ihm S. // Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 40536.
- Chumachenko N.N., Zakharov V.A., Bukatov G.D., Sergeev S.A. // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 469. P. 512.
- 11. Chumachenko N.N., Zakharov V.A., Sergeev S.A., Cherepanova S.V. // Polyolefins. 2017. V. 4. P. 111.
- 12. Bukatov G.D., Maslov D.K., Sergeev S.A., Matsko M.A. // Appl. Catal. A: Gen. 2019. V. 577. P. 69.
- 13. Патент 2191196С1 РФ. 2002.
- Potapov A.G., Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Bukatov G.D., Zakharov V.A. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 3477.
- Monaco G., Toto M., Guerra G., Corradini P., Cavallo L. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 8953.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 6 2020

### Synthesis of Titanium–Magnesium Catalysts for Propylene Polymerization: Substitution Ketones by Dibutyl Phthalate

D. K. Maslov<sup>1</sup> and G. D. Bukatov<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia \*e-mail: bukatov@catalysis.ru

Propylene polymerization titanium-magnesium catalysts (TMC) in the presence of different ketones as an internal donor are synthesized. The molar ratio of titanium chloride to ketone in TMC depends on the ketone structure. The composition and catalytic properties in propylene polymerization for TMC obtained are significantly different from those for TMC prepared without ketone. TMC are synthesized by the substitution of ketones by a stereoregulating donor – dibutyl phthalate (DBP, DBP/Mg = 0.05 mol/mol). It is shown that ketones are substituted by phthalate, the crystallite size of MgCl<sub>2</sub> (~6.5 nm in the 110 direction) does not change. The data on the molar ratio Ti/donor = 2 for different donors (ketone, phthalate) and the same MgCl<sub>2</sub> crystallites are consistent with the presence of predominantly lateral cuts 104. The catalytic properties of the substituted catalysts are weakly dependent on ketone type used and are close to those of the standard TMC obtained with one phthalate (DBP/Mg = 0.2 mol/mol) during formation of MgCl<sub>2</sub>. So, ketones participate in the formation of magnesium chloride similarly to esters. Their subsequent substitution with phthalate allows one to obtain TMC with high activity and high stereospecificity.

Keywords: Ziegler–Natta catalysts, titanium-magnesium catalysts, internal donor substitution, propylene polymerization