Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 6 УДК 541.64:541.64:547.313.3:542.97

СИНТЕЗ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ЖИДКОМ МОНОМЕРЕ В ПРИСУТСТВИИ ТИТАН-МАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА: ЭФФЕКТ РАЗЛИЧНЫХ ВНУТРЕННИХ ДОНОРОВ

© И. И. Салахов[1], Г. Д. Букатов[2], А. З. Батыршин[1], М. А. Мацько[2], А. А. Барабанов[2], А. Н. Тавторкин[3], Е. В. Темникова[1], А. Г. Сахабутдинов[1]

[1] ПАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск
[2] Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск
[3] Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва
E-mail: i.i.salahov@gmail.com

Поступила в Редакцию 7 мая 2019 г.
После доработки 8 мая 2019 г.
Принята к публикации 8 мая 2019 г.

Исследовано влияние нанесенных титан-магниевых катализаторов с различными внутренними и внешними донорами на полимеризацию пропилена в среде жидкого мономера и характеристики образующегося полипропилена. В качестве внутренних доноров использованы дибутилфталат, диизобутилфталат, 9,9′-бис(метоксиметил)флуорен и диэтил-2,3-диизопропилсукцинат. Показано, что исследованные катализаторы позволяют синтезировать полипропилен с высокой изотактичностью (более 96%) и разным молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n от 3.3 до 6.3). Изучено влияние внешних доноров (алициклических, аминных) в сочетании с фталатными и бесфталатными электронодонорными соединениями на стереоспецифичность и активность катализаторов, а также их чувствительность к водороду. Оптимальные каталитические системы для синтеза полипропилена различного назначения могут быть подобраны варьированием пар внутренних и внешних доноров.

Ключевые слова: *титан-магниевый катализатор; полимеризация пропилена; электронодоноры; изотактичность; молекулярные характеристики; термические характеристики*
DOI: 10.1134/S0044461819060094

Процесс полимеризации пропилена в присутствии нанесенных титан-магниевых катализаторов (ТМК) вызывает закономерный интерес, обусловленный высокой активностью и высокой стереоспецифичностью каталитических систем. Известно, что каталитическая система на основе ТМК с внутренними донорами на основе фталатов хорошо себя зарекомендовала и в 2000-х годах практически полностью доминировала в промышленных производствах полипропилена во всем мире [1–5]. Данные ТМК с фталатными электронодонорными соединениями в сочетании с алкоксисиланами получили название катализаторов IV поколения. В целом каталитическая система имеет следующий состав: $TiCl_4$/ID/$MgCl_2$ + ТЭА/ED (ID — внутренний донор, ED — внешний донор, ТЭА — триэтилалюминий). Механизм действия электронодонорных соединений состоит в блокировании нестереоспецифических активных центров, превращении их в стереоспецифические активные центры, повышении константы скорости роста для стереоспецифических активных центров [1–3].

Каталитические системы на основе фталатных катализаторов без внешнего донора характеризуются низкой стереоспецифичностью [5]. Это связано с тем, что фталаты при взаимодействии с алкилалюминием десорбируются с поверхности $MgCl_2$ и требуют замещения внешним донором (обычно алкоксисиланом) для сохранения высокой стереоспецифичности каталитической системы. Поиски новых внутренних доноров привели к открытию нового семейства внутренних доноров, принадлежащих к классу простых 1,3-диэфиров (например, 2,2′-диизопропил-1,3-диметоксипропан), которые обеспечивают высокую стереоспецифичность ТМК при полимеризации пропилена

без внешнего донора [6]. Иногда такие катализаторы называют катализаторами V поколения. При этом синтезируемый полипропилен характеризуется более узким молекулярно-массовым распределением (ММР), чем в случае фталатных ТМК (M_w/M_n = 3–4 против 4–6 соответственно). Вместе с тем также были обнаружены такие внутренние доноры, как 2,3-замещенные сукцинаты [7], использование которых в составе ТМК позволило синтезировать полипропилен с высокой изотактичностью и более широким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n > 6$), чем у полипропилена, полученного в присутствии фталатных катализаторов [8, 9].

В последние годы наблюдается тенденция к переходу на использование нефталатных ТМК, что обусловлено ограничениями регламента REACH-2015, вызванными исследованиями о вредном влиянии фталатов на организм человека. Потребители все чаще обращают внимание на нефталатные марки полипропилена для упаковки и хранения пищи, для изготовления игрушек для детей и средств личной гигиены. В связи с этим ТМК с 1,3-диэфирами и сукцинатами в качестве внутренних доноров как нефталатные катализаторы представляют несомненный интерес. Исследования нефталатных катализаторов носят все более актуальный характер, что подтверждается увеличением числа патентов и публикаций по этой теме [10–14]. Новые нефталатные катализаторы открывают возможности для производства новых полипропиленовых продуктов с улучшенными свойствами. При этом в литературе отсутствуют систематические исследования пар доноров, особенно для нефталатных ТМК, с полным комплексом физико-механических свойств полимеров, позволяющих подбирать оптимальные каталитические системы для получения полипропилена различного назначения.

Цель представленной работы — изучение влияния процесса полимеризации пропилена в присутствии титан-магниевых каталитических систем, содержащих различные комбинации внутренних и внешних доноров, на активность, стереоспецифичность катализаторов и характеристики образующегося полипропилена. Такие сведения позволяют успешно решать задачи по синтезу полимера с заранее заданными свойствами и управлению процессом промышленного производства.

Экспериментальная часть

В табл. 1 приведены данные о составе и морфологии (средний размер частиц — $d^{50}_{кат}$) исследованных в работе титан-магниевых катализаторов. Катализаторы ТМК-1 и ТМК-4 получены согласно [15], в качестве ТМК-3 использован коммерческий катализатор, данные для катализатора ТМК-2 получены нами ранее [5]. Титан-магниевые катализаторы ТМК-1, ТМК-2, ТМК-3 и ТМК-4 содержат в качестве внутренних доноров: дибутилфталат (ДБФ), диизобутилфталат (ДИБФ), диэтил-2,3-диизопропилсукцинат (ДЭДИПС) и 9,9′-бис(метоксиметил)флуорен (БММФ), соответственно.

В работе использованы пропилен и водород производства ПАО «Нижнекамскнефтехим». Пропилен и водород с целью удаления из них каталитических ядов полимеризации были подвергнуты глубокой очистке на гетерогенных катализаторах с промоутерами процесса химической сорбции, а также на молекулярных ситах 3А и 4А. Сокатализатор ТЭА производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» использовался с содержанием основного вещества не менее 96%.

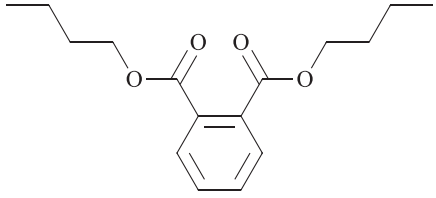
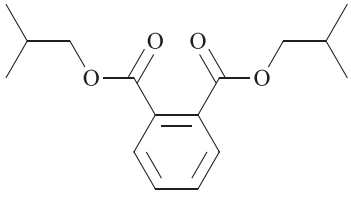
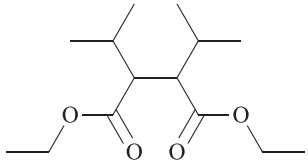
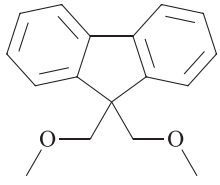
В качестве внешних доноров использовались (содержание основного вещества не менее 98%): циклогексилметилдиметоксисилан (ЦГМДМС) производства Wacker ChemieAG; дициклопентилдиметоксисилан (ДЦПДМС) производства USI Chemical; диэтиламинотриэтоксисилан (ДЭАТЭС) производства Toho Titanium Company.

Приготовление каталитического комплекса, полимеризацию пропилена в жидком мономере и стабилизацию полученного порошка полипропилена (ПП) проводили аналогично процедурам, описанным в [5]. Активность катализатора оценивали по выходу полимера (кг ПП/г катализатора).

Молекулярные характеристики образцов полипропилена анализировали на высокотемпературном гельпроникающем хроматографе Polymerlab 220 [5]. Определение показателя текучести расплава полимера (ПТР) проводили в соответствии с ASTM 1238 на экструзионном пластометре фирмы Ray-Ran. Индекс изотактичности полипропилена (I.I.) определяли путем растворения пробы в *о*-ксилоле, последующего медленного охлаждения раствора до 25°C в контролируемых условиях, отделения твердой фазы фильтрацией, выпаривания *о*-ксилола из раствора и определения доли атактической фракции полипропилена, растворимой в ксилоле (X.S., мас%); величину I.I. определяли как I.I. = 100–X.S. (мас%). Исследование образцов полипропилена проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204F1 Phoenix согласно ASTM D 3418 в атмосфере аргона [5]. Степень кристалличности рассчитывали по формуле: $\chi = (\Delta H_{пл}/\Delta H_{100\%})\cdot 100\%$, где χ — степень кристалличности исследуемого образца (%), $\Delta H_{100\%}$ — энтальпия плавления полностью

Таблица 1

Данные для исследованных титан-магниевых катализаторов с разными внутренними донорами

Образец катализатора	Внутренний донор	Структура ID	Массовая доля титана	Массовая доля магния	Массовая доля ID	$d^{50}_{кат}$, мкм
			%			
ТМК-1	ДБФ		2.5	17.7	10.2	47
ТМК-2	ДИБФ		2.6	16.7	8.9	55
ТМК-3	ДЭДИПС		2.6	17.0	11.0	41
ТМК-4	БММФ		2.9	15.8	14.8	49

кристаллического изотактического ПП (χ = 100%) (Дж·г$^{-1}$), $\Delta H_{пл}$ — энтальпия плавления исследуемого образца (Дж·г$^{-1}$).

Упругие и деформационно-прочностные свойства отлитых образцов полипропилена определяли с помощью следующих характеристик: модуль упругости при изгибе (E) — согласно ASTM D 790, прочность ($\sigma_р$) и относительное удлинение при разрыве ($\varepsilon_р$) — согласно ASTM D 638, ударную вязкость по Шарпи при + 23°C ($A_{23°C}$) с надрезом — согласно ASTM D 256.

Обсуждение результатов

В данной работе в качестве внутренних доноров использовались следующие электронодонорные соединения: дибутилфталат и диизобутилфталат, представляющие собой дибутиловый и диизобутиловый эфиры фталевой кислоты; диэтил-2,3-диизопропилсукцинат, представляющий собой диэтиловый эфир замещенной янтарной кислоты; 9,9′-бис(метоксиметил)флуорен в качестве простого 1,3-диэфира.

Данные табл. 2 показывают, что стереоспецифичность каталитической системы $TiCl_4$/ID/$MgCl_2$ + + ТЭА/ЦГМДМС при полимеризации пропилена в зависимости от внутреннего донора снижается следующим образом:

ID	БММФ		ДБФ		ДЭДИПС		ДИБФ
I.I., %	98.3	>	98.0	>	97.5	>	96.8

Под действием титан-магниевых катализаторов с разными внутренними донорами в присутствии внешнего донора (ЦГМДМС) образуется полипропилен с высокой изотактичностью — более 96%. Наибольшим значением изотактичности (98.3%) обладает полимер, синтезированный на ТМК-4 с флуореновым внутренним донором, наименьшим (96.8%) — полипропилен, полученный в присутствии

Таблица 2

Свойства полипропилена, синтезированного на каталитической системе $TiCl_4$/ID/$MgCl_2$ + ТЭА/ЦГМДМС с различными внутренними донорами

Образец катализатора	Внутренний донор ID	Изотактичность I.I., %	Активность, кг ПП/г кат.	Показатель текучести расплава, г/10 мин	Среднемассовая молекулярная масса M_w, кг·моль$^{-1}$	Полидисперсность, M_w/M_n
ТМК-1	ДБФ	98.0	57	3.9	390	4.3
ТМК-2	ДИБФ	96.8	50	7.0	300	4.1
ТМК-3	ДЭДИПС	97.5	45	2.0	450	6.3
ТМК-4	БММФ	98.3	46	8.0	280	3.1

ТМК-2 с ДИБФ, что согласуется с результатами работ для катализаторов с 1,3-диэфирами [16, 17].

В отсутствие внешнего донора стереоспецифичность каталитической системы при полимеризации пропилена снижается в следующем ряду внутренних доноров:

ID	БММФ		ДЭДИПС		ДИБФ
I.I., %	96.7	>	93.6	>	66.3

Видно, что ТМК с ДИБФ имеют низкую стереоспецифичность из-за удаления фталата из катализатора при его взаимодействии с ТЭА в процессе полимеризации. Высокая изотактичность полипропилена в случае ТМК с БММФ соответствует литературным данным, согласно которым 1,3-диэфир в качестве внутреннего донора обеспечивает высокую стереоспецифичность без внешнего донора. Это связано с тем, что 1,3-диэфир в отличие от фталатов не удаляется из катализатора при взаимодействии с ТЭА. Изотактичность полипропилена в случае ТМК с сукцинатом ниже, чем в случае 1,3-диэфира, но значительно выше, чем в случае фталата. Из полученных данных можно сделать вывод, что чувствительность катализаторов к внешним донорам будет максимальной в случае фталатов и минимальной в случае 1,3-диэфира. Данные табл. 3 показывают, что в ряду внешних доноров ДЦПДМС, ЦГМДМС и ДЭАТЭС изотактичность полипропилена соответственно изменяется как 98.1, 96.8 и 95.3% в случае ДИБФ, 97.8, 97.5 и 97.5% в случае сукцината, 98.5, 98.3 и 98.4% в случае БММФ. Действительно, видно, что чувствительность стереоспецифичности ТМК к внешнему донору заметно проявляется в случае фталата и практически отсутствует в случае 1,3-диэфира и сукцината. Чуть меньшая изотактичность полипропилена в случае сукцината по сравнению с БММФ (~97.6 против ~98.4%) соответствует аналогичным данным, полученным при полимеризации пропилена без внешнего донора.

Активность каталитической системы при полимеризации пропилена изменяется в ряду исследованных внутренних и внешних доноров следующим образом:

	Активность, кг ПП/г кат.		
ED/ID	ДИБФ	ДЭДИПС	БММФ
Без ED	34	58	63
ДЦПДМС	56	50	47
ЦГМДМС	50	45	46
ДЭАТЭС	40	36	40

Видно, что активность фталатного катализатора без внешнего донора является невысокой (34 кг ПП/г кат.) и существенно увеличивается в присутствии внешнего донора в наибольшей степени с донором ДЦПДМС (56 кг ПП/г кат.) и в меньшей степени с донором ДЭАТЭС (40 кг ПП/г кат.). Повышение активности каталитической системы на основе фталатных катализаторов с введением внешнего донора согласуется с работами [18, 19]. Отметим, что одновременно с этим стереоспецифичность каталитической системы также значительно увеличивается (с 66 до 95–98%). Активность нефталатных катализаторов без внешнего донора, наоборот, является максимальной (58 и 63 кг ПП/г кат. в случае сукцината и 1,3-диэфира соответственно) и заметно снижается в присутствии внешнего донора: до 47–50 кг ПП/г кат. с донором ДЦПДМС и 36-40 кг ПП/г кат. с донором ДЭАТЭС. При этом стереоспецифичность каталитической системы увеличивается в малой степени (с 93.6 до 97.5% и с 96.7 до 98.4% в случае сукцината и 1,3-диэфира

Таблица 3

Свойства полипропилена, синтезированного на каталитической системе $TiCl_4/ID/MgCl_2$ + ТЭА/ED с различными внутренними и внешними донорами

Образец катализатора	Внешний донор ED	Изотактичность I.I., %	Активность, кг ПП/г кат.	Показатель текучести расплава, г/10 мин	Среднемассовая молекулярная масса M_w, кг·моль$^{-1}$	Полидисперсность M_w/M_n	Температура плавления $T_{пл}$, °C	Температура кристаллизации $T_{кр}$, °C	Кристалличность χ, %
ТМК-2 (ДИБФ)	Без ED	66.3	34	50	180	4.2	161.9 156.0	109.9	27.5
	ДЦПДМС	98.1	56	2.0	441	4.3	170.5	116.9	47.0
	ЦГМДМС	96.8	50	7.0	300	4.1	169.1	114.8	46.6
	ДЭАТЭС	95.3	40	30	200	4.5	167.0	117.6	49.4
ТМК-3 (ДЭДИПС)	Без ED	93.6	58	2.7	490	7.2	165.7	112.7	45.2
	ДЦПДМС	97.8	50	2.0	500	5.7	171.7	117.7 111.2	47.8
	ЦГМДМС	97.5	45	2.0	450	6.3	170.0 154.9 148.7	109.5	48.3
	ДЭАТЭС	97.5	36	3.3	410	5.9	172.5 154.2 148.1	111.7	47.1
ТМК-4 (БММФ)	Без ED	96.7	63	12.0	240	3.4	165.2 154.6 148.7	113.2	46.3
	ДЦПДМС	98.5	47	5.1	360	3.3	170.7	110.5	48.5
	ЦГМДМС	98.3	46	8.0	280	3.1	169.7	109.8	48.8
	ДЭАТЭС	98.4	40	6.0	350	3.6	169.3	110.0	46.1

соответственно). В случае фталатного ТМК внешний донор замещает удаляемый фталат и сохраняет высокую активность и высокую стереоспецифичность активных центров. В случае слабо удаляемых внутренних доноров внешний донор может частично адсорбироваться на активные центры и приводить к снижению активности каталитической системы.

Показатель текучести расплава полиолефинов является одним из наиболее важных и часто применяемых показателей реологии полимера, который связан со среднемассовой молекулярной массой M_w. Ниже приведена сравнительная оценка значений ПТР для образцов полипропилена, полученных при полимеризации пропилена на каталитической системе с разными внутренними и внешними донорами (данные из табл. 3):

	Показатель текучести расплава, г/10 мин		
ED/ID	ДИБФ	ДЭДИПС	БММФ
Без ED	50	2.7	12.0
ДЦПДМС	2.0	2.0	5.1
ЦГМДМС	7.0	2.0	8.0
ДЭАТЭС	30	3.3	6.0

Видно, что в случае фталатного катализатора значения ПТР полипропилена существенным образом зависят от внешнего донора (от 2 до 30 г/10 мин), для нефталатного ТМК с 1,3-диэфиром в качестве внутреннего донора значения ПТР при варьировании внешнего донора изменяются незначительно (5.1–8.0 г/10 мин), а в случае ТМК с сукцинатом практически не изменяются и сохраняются в интервале 2.0–3.3 г/10 мин. Показано, что при использовании аминного внешнего донора (ДЭАТЭС) по сравнению с донором ДЦПДМС величина ПТР резко возрастает (в 15 раз) в случае фталатного ТМК и мало изменяется для нефталатных ТМК. Как отмечалось выше, это связано с высокой чувствительностью к внешним донорам фталатных катализаторов по сравнению с нефталатными ТМК.

Ширина молекулярно-массового распределения зависит от внутреннего донора ТМК. Полученные данные (табл. 2) демонстрируют, что значения M_w/M_n = 4.1–4.3 для фталатных ТМК, M_w/M_n = 6.3 для ТМК-3 с сукцинатным донором, т. е. полидисперность становится выше — 6.3, и, напротив, значение M_w/M_n равно 3.1 для ТМК-4 с флуореновым донором, т. е. молекулярно-массовое распределение становится более узким. Вид кривых на рис. 1 подтверждает

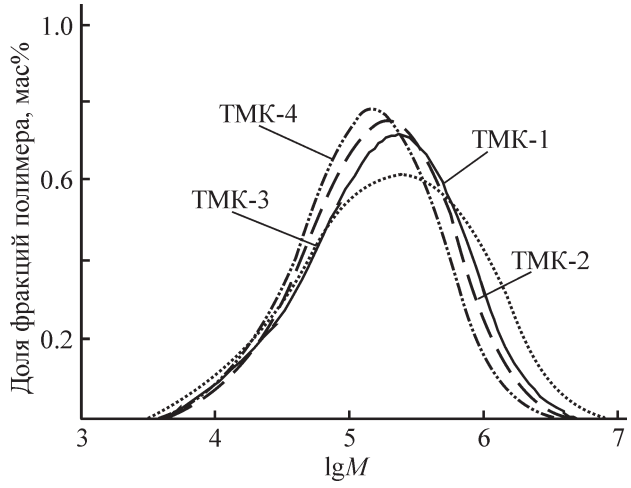


Рис. 1. Гель-хроматограммы образцов полипропилена, полученных на катализаторах с разными внутренними донорами (ТМК-1 — ДБФ, ТМК-2 — ДИБФ, ТМК-3 — ДЭДИПС, ТМК-4 — БММФ).

влияние внутреннего донора на ширину молекулярно-массового распределения.

Варьирование внешних доноров к существенным изменениям значений индекса полидисперности не приводит (табл. 3, рис. 2). Как и в случае с донором ЦГМДМС, для внешних доноров ДЦПДМС и ДЭАТЭС значения M_w/M_n для полипропилена определяются природой внутреннего донора, используемого в ТМК. В частности, для разных внешних доноров значения M_w/M_n лежат в интервале 4.1–4.5 в случае фталата (рис. 2, *а*), 5.7–6.3 для сукцината (рис. 2, *б*) и 3.1–3.6 в случае 1,3-диэфира (рис. 2, *в*).

Одним из простых и информативных методов исследований надмолекулярной структуры полипропилена является дифференциальная сканирующая калориметрия. Для изотактического ПП характерно несколько модификаций полиморфных структур: α_1-, α_2-, β- и γ-модификации [20, 21]. Такие полиморфные структуры полипропилена легко обнаруживаются при нескольких циклах нагревания–охлаждения методом ДСК. Хорошо известно [22], что образцы изотактического полипропилена высокой стереорегулярности с обычными скоростями кристаллизации образуют преимущественно кристаллиты α_1-модификации.

Результаты калориметрических измерений образцов полипропилена, полученных с применением различных внешних и внутренних доноров, представлены на рис. 3–6 и в табл. 3 и 4.

Данные табл. 4 показывают, что термические свойства полипропилена, синтезированного на каталитической системе $TiCl_4$/ID/$MgCl_2$ + ТЭА/ЦГМДМС,

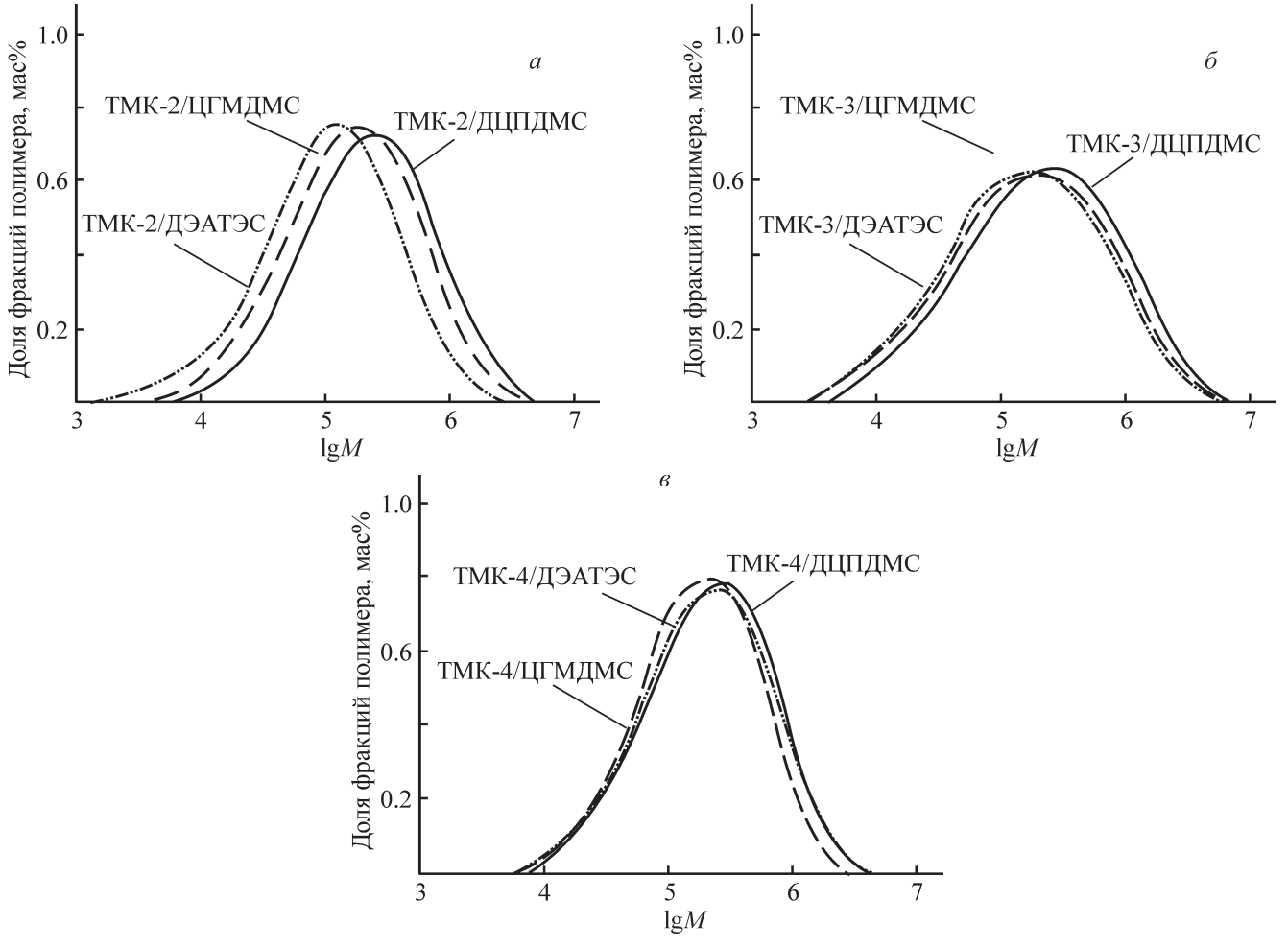


Рис. 2. Гель-хроматограммы образцов полипропилена, полученных на катализаторах с разными внутренними и внешними донорами.
а — ДИБФ, *б* — ДЭДИПС, *в* — БММФ.

в зависимости от внутреннего донора изменяются следующим образом:

ID	ДБФ		ДИБФ		ДЭДИПС		БММФ
$T_{пл}$, °C	169.3	~	169.1	≤	170.0 154.9 148.7	~	169.7
$T_{кр}$, °C	116.7	~	118.0	>	109.5	~	109.8
χ, %	46.9	~	46.6	≤	48.3	~	48.8

Видно, что у образцов полипропилена, полученных на нефталатных катализаторах с внешним донором ЦГМДМС, значения $T_{пл}$ и кристалличности немного выше, а температура кристаллизации ниже, чем у полимеров, синтезированных на фталатных катализаторах.

Анализ кривых плавления ДСК второго нагрева показывает, что для образцов полипропилена на ТМК-1, ТМК-2 и ТМК-4 характерно наличие одного фазового перехода в области от 169 до 170°C. Применение катализаторов с использованием в качестве внутренних доноров фталата и 1,3-диэфира приводит к образованию полипропилена с кристаллической фазой α_1-модификации. Однако при использовании сукцината (ТМК-3) в качестве внутреннего донора на кривой ДСК полимера появляются дополнительные низкотемпературные пики плавления при 148.7 и 154.9°C, относящиеся к плавлению менее стабильной β-модификации [23] (рис. 3). Значения температурных характеристик ($T_{пл}$, $T_{кр}$) закономерно разделяются на 2 группы: фталатных доноров (ТМК-1 и ТМК-2) и с сукцинатным и флуореновым донорами (ТМК-3 и ТМК-4). Таким же образом изменяется и кристалличность образцов полипропилена. Хорошо

Таблица 4

Термические свойства полипропилена, синтезированного на каталитической системе $TiCl_4$/ID/$MgCl_2$ + ТЭА/ЦГМДМС с различными внутренними донорами

Образец катализатора	Внутренний донор ID	Температура плавления $T_{пл}$, °C	Энтальпия плавления $\Delta H_{пл}$, Дж·г$^{-1}$	Экстраполированная температура начала кристаллизации $T_{нач.кр}$, °C	Температура кристаллизации $T_{кр}$, °C	Разность между температурами начала кристаллизации и пика кристаллизации $T_{нач.кр}$–$T_{кр}$, °C	Разность между температурами плавления и кристаллизации $T_{пл}$–$T_{кр}$, °C	Энтальпия кристаллизации $\Delta H_{кр}$, Дж·г$^{-1}$	Кристаллличность χ, %
ТМК-1	ДБФ	169.3	98.1	121.1	116.7	4.4	52.6	99.8	46.9
ТМК-2	ДИБФ	169.1	97.3	122.0	118.0	4.0	51.1	106.1	46.6
ТМК-3	ДЭДИПС	148.7 154.9 170.0	101.0	118.6	109.5	9.1	60.5	113.0	48.3
ТМК-4	БММФ	169.7	102.0	119.4	109.8	9.6	59.9	111.5	48.8

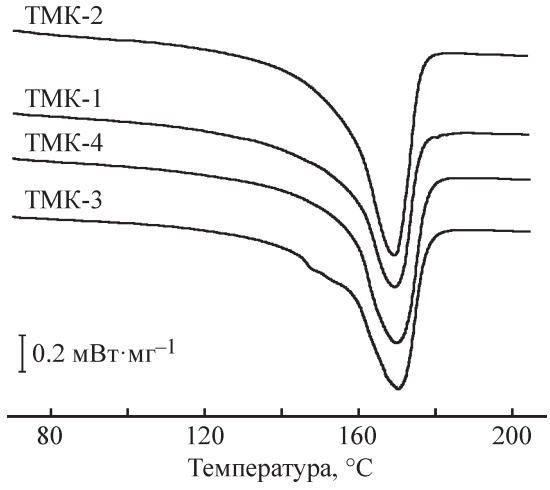


Рис. 3. ДСК-термограммы (кривые нагрева) образцов полипропилена, полученных на катализаторах с разными внутренними донорами (ТМК-1 — ДБФ, ТМК-2 — ДИБФ, ТМК-3 — ДЭДИПС, ТМК-4 — БММФ).

видно, что максимальные значения кристалличности характерны для образцов, синтезированных на ТМК-4 и ТМК-3 (на уровне 48.8%), и чуть меньшие значения (46–47%) для образцов полипропилена, полученных с использованием фталатных доноров (ТМК-1, ТМК-2).

Для характеристики полимера можно использовать результаты кривых кристаллизации полипропилена, которые дополняют результаты, полученные по кривым плавления. Так, параметры кристаллизации, приведенные в табл. 3, показывают заметную разницу по температуре начала процесса кристаллизации образца полипропилена в случае ТМК-3 (сукцинат) по сравнению с другими ТМК (118.6 против 121–122°C). Этот образец также отличается низкой способностью к кристаллизации (значение $\Delta T = T_{пл} - T_{кр} = 60.5$°C является максимальным) и минимальным значением температуры кристаллизации ($T_{кр} = 109.5$°C). Более того, пик кристаллизации образца полипропилена, полученного на ТМК с сукцинатом, шире по сравнению с пиками кристаллизации других исследованных образцов полимера. Эти различия являются следствием факторов, влияющих на процесс образования кристаллитов, таких как стереорегулярность полимерной цепи и молекулярно-массовые характеристики. В данном случае при высокой изотактичности образца полипропилена (ТМК-3) увеличение его полидисперсности до $M_w/M_n = 6.3$ (табл. 2) и вязкости (ПТР = 2 г/10 мин) приводит к снижению скорости кристаллизации (уменьшение $T_{кр}$) и способствует образованию кристаллов различной толщины. Это обнаруживается на термограмме ДСК в появлении пика плавления кристаллов β-модификации [17]. Такое наблюдение также было отмечено в работах [18, 22]. Для образцов полипропилена, синтезированных в присутствии фталатных катализаторов (ТМК-1 и ТМК-2), наблюдается высокая скорость роста кристаллов [$\Delta(T_{нач.кр} - T_{кр}) = 4$°C], максимальная интенсивность пиков (рис. 4, кривые охлаждения) кристаллизации ($T_{нач.кр} = 121$–122°C) и максимальная температура кристаллизации (табл. 3). В отличие от них образцы ПП, полученные на ТМК-4 с 1,3-диэфиром и ТМК-3, отличаются чуть меньшими значениями пиков кристаллизации (на уровне 109°C).

Для этих же внутренних доноров проводили ряд экспериментов с варьированием внешних доноров (табл. 3).

Для ТМК с разными внутренними донорами — фталат, сукцинат и флуорен — наибольшую стереорегулирующую способность проявляет внешний донор — дициклопентилдиметоксисилан. Данные табл. 3, рис. 5 и 6 показывают, что образцы полипропилена, полученные на фталатном катализаторе с разными внешними донорами, имеют кристалличность 46.6–49.4% с $T_{пл} = 167$–170.5°C (рис. 5, *а*; 6, *а*). Образцы полипропилена, полученные на сукцинатном катализаторе с разными силанами, имеют кристалличность 47.1–48.3% с $T_{пл} = 170$–172.5°C (рис. 5, *б*; 6, *б*). Образцы полипропилена, полученные на катализаторе с 1,3-диэфиром и внешними донорами, имеют кристалличность 46.1–48.8% с $T_{пл} = 169.3$–170.7°C (рис. 5, *в*; 6, *в*). В целом значения $T_{пл}$ сравнительно близки и максимальны в случае сукцината, кристалличность полипропилена близка в случае

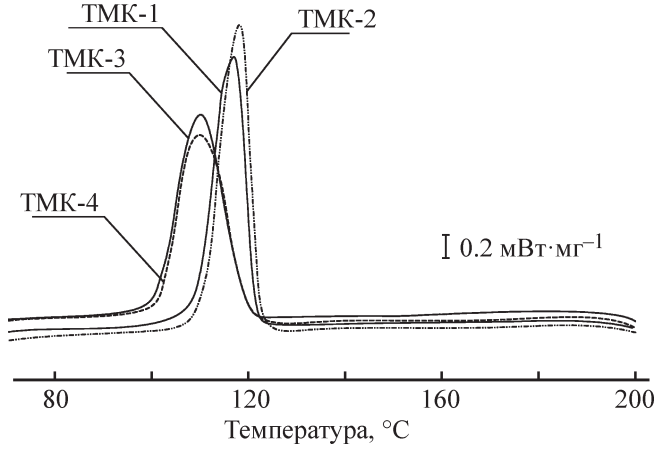


Рис. 4. ДСК-термограммы (кривые охлаждения) образцов полипропилена, полученных на катализаторах с разными внутренними донорами (ТМК-1 — ДБФ, ТМК-2 — ДИБФ, ТМК-3 — ДЭДИПС, ТМК-4 — БММФ).

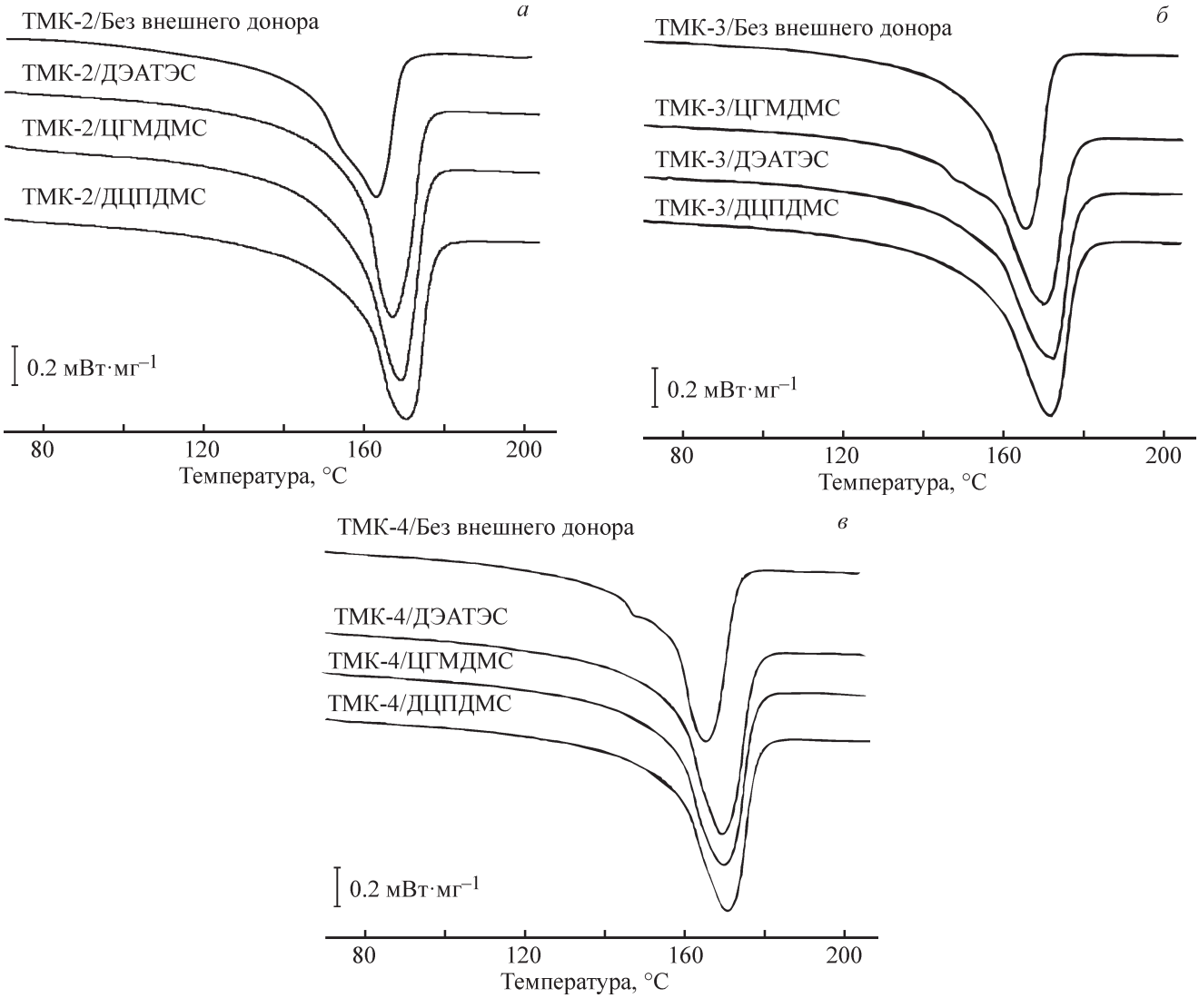


Рис. 5. ДСК-термограммы (кривые нагрева) образцов полипропилена, полученных на катализаторах с разными внутренними и внешними донорами.

а — ДИБФ, *б* — ДЭДИПС, *в* — БММФ.

фталата и сукцината и чуть ниже для 1,3-диэфира. Без внешнего донора кристалличность полипропилена в ряду внутренних доноров фталат, сукцинат и 1,3-диэфир изменяется как 27.5, 45.2 и 46.3%, а $T_{пл}$ полимера — как 159, 165.7 и 165.2°C соответственно. Максимальная $T_{кр}$ достигается в случае использования внешнего донора ДЦПДМС на ТМК с фталатным и сукцинатным внутренними донорами. Это свидетельствует о высокой стереорегулярности исследуемых образцов полипропилена. Видно, что изменение $T_{пл}$ и кристалличности (рис. 6, *а*, *в*) показывает более высокую чувствительность ТМК с фталатным внутренним донором к химической структуре внешнего донора по сравнению с нефталатными ТМК. В случае сукцинатного внутреннего донора наблюдаются одновременно высокие значения всех термических характеристик: $T_{пл}$, $T_{кр}$ — и кристалличности только с применением внешнего ДЦПДМС (рис. 6).

Также можно отметить, что для всех исследованных ТМК с разными внутренними донорами максимальные значения изотактичности, степени кристалличности и молекулярных характеристик образцов полипропилена достигаются в случае использования внешнего донора ДЦПДМС (с двумя циклопентильными заместителями и двумя метоксигруппами). Для образцов полипропилена, полученных с использованием внутреннего донора на основе 1,3-диэфира, внешний донор (из исследованных нами) не оказывает существенного влияния на свойства получаемого полимера.

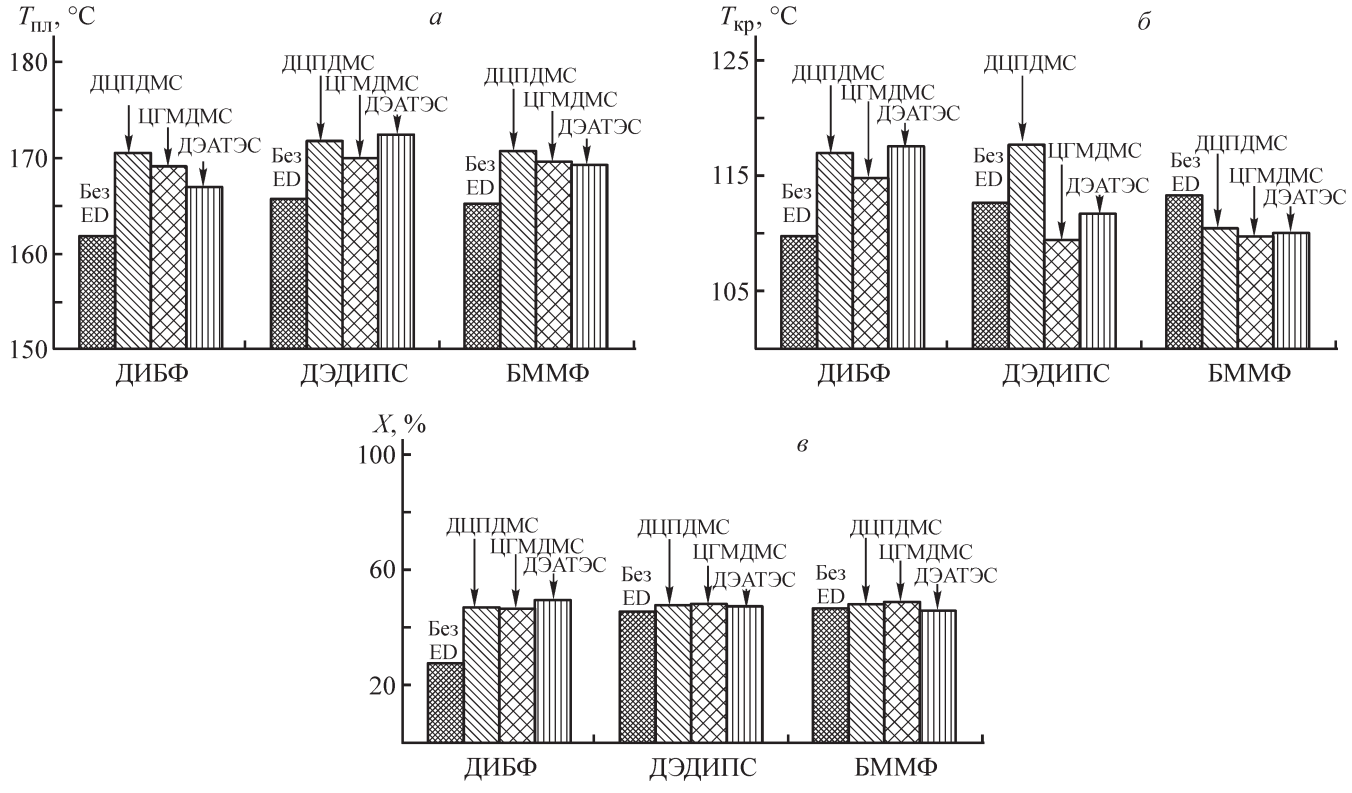


Рис. 6. Температура плавления (*а*), температура кристаллизации (*б*) и кристалличность (*в*) образцов полипропилена, полученных на катализаторах с разными внутренними и внешними донорами.

Таким образом, по данным ДСК образцы полипропилена, полученные на сукцинатном катализаторе с внешними донорами, показывают высокую кристалличность — 47–48% и наиболее высокую $T_{пл}$. Полимеры, полученные на ТМК с 1,3-диэфиром и различными внешними донорами, имеют несколько меньшую кристалличность и $T_{пл}$. В случае фталатного катализатора значения $T_{пл}$ и кристалличности полимера зависят от внешнего донора.

Результаты исследования упругопрочностных и деформационно-прочностных характеристик образцов полипропилена, синтезированных на каталитических системах $TiCl_4$/ID/$MgCl_2$ + ТЭА/ED с разными внутренними и внешними донорами, приведены в табл. 5. Как видно из данных табл. 5, при сравнении катализаторов с разными внутренними донорами наибольшие значения модуля упругости при изгибе полипропилена достигнуты для сукцинатного катализатора с ДЦПДМС и ЦГМДМС (E = 1260 и 1210 МПа соответственно) в качестве внешних электронодонорных соединений. Наименьшие значения модуля упругости получены для флуоренового катализатора с внешним донором ДЭАТЭС (E = 1080 МПа). В случае фталатного катализатора с разными внешними донорами значения E близки (1140–1160 МПа). Отметим, что без внешнего донора значения E снижаются в небольшой степени для нефталатных ТМК (E = 975–1000 МПа) и резко для фталатного катализатора (E = 270 МПа), что связано с резким уменьшением изотактичности и кристалличности полипропилена в последнем случае.

Для ударной вязкости по Шарпи в ряду исследуемых доноров в большей степени наблюдается зависимость от молекулярной массы, чем от кристалличности полимера. Видно, что в случае ТМК с ДИБФ в зависимости от диапазона молекулярных масс образуется полипропилен с разным уровнем ударной вязкости, наибольшее значение достигнуто для фталатного катализатора с ДЦПДМС (8.7 кДж·м$^{-2}$ при M_w = 441 кг·моль$^{-1}$), наименьшее — с донором ДЭАТЭС (5.3 кДж·м$^{-2}$ при M_w = 200 кг·моль$^{-1}$). В случае сукцината в ряду внешних доноров ДЦПДМС, ЦГМДМС и ДЭАТЭС получены близкие значения ударной вязкости 6.0, 6.1 и 5.5 кДж·м$^{-2}$, при этом молекулярная масса составила 500, 450 и 410 кг·моль$^{-1}$ соответственно, т. е. M_w изменялась несущественно. В случае ТМК с 1,3-диэфиром в присутствии внешнего донора ЦГМДМС ударная вязкость полипропилена составила 5.7 кДж·м$^{-2}$, что ниже, чем у полипропилена, полученного на

Таблица 5

Физико-механические свойства полипропилена, синтезированного на каталитической системе $TiCl_4/ID/MgCl_2$ + ТЭА/ED с различными внутренними и внешними донорами

Образец катализатора	Внешний донор ED	Модуль упругости при изгибе E, МПа	Ударная вязкость по Шарпи при +23°C $A_{23°C}$, кДж·м$^{-2}$	Прочность при разрыве $\sigma_р$, МПа	Относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_р$, %
ТМК-2 (ДИБФ)	Без ED	270	19.0	15.9	670
	ДЦПДМС	1150	8.7	10.5	63
	ЦГМДМС	1140	7.9	17.9	76
	ДЭАТЭС	1160	5.3	22.4	270
ТМК-3 (ДЭДИПС)	Без ED	975	8.7	14.7	122
	ДЦПДМС	1260	6.0	20.8	43
	ЦГМДМС	1210	6.1	11.4	67
	ДЭАТЭС	1100	5.5	13.6	44
ТМК-4 (БММФ)	Без ED	1000	6.2	18.5	613
	ЦГМДМС	1100	5.7	16.2	90

катализаторах с ДИБФ (7.9 кДж·м$^{-2}$) и ДЭДИПС (6.1 кДж·м$^{-2}$).

Относительное удлинение при разрыве полипропилена также существенно различается в зависимости от природы внутреннего и внешнего доноров. Так, например, в случае ДИБФ с внешними донорами ДЦПДМС и ЦГМДМС значение относительного удлинения при разрыве образцов полипропилена составляет 63–76%, а с донором ДЭАТЭС величина $\varepsilon_р$ выше в 3.5–4 раза и составляет 270%. Для сукцинатного катализатора наименьшим значением $\varepsilon_р$ обладает полипропилен, синтезированный в присутствии внешних доноров ДЦПДМС и ДЭАТЭС (43–44%), наибольшими — с ЦГМДМС (67%). Что касается прочности при разрыве, то маскимальное значение (22.4 МПа) достигается на катализаторе ТМК-2 с внешним донором ДЭАТЭС.

Очевидно, что с ростом молекулярной массы полипропилена и снижением в нем доли низкостереорегулярной фракции упругие и ударопрочностные свойства полимера улучшаются, в то же время эластические свойства материала снижаются, т. е. полипропилен становится «жестким» и более хрупким, что и проявляется в случае сукцината независимо от используемого внешнего донора. Увеличение содержания аморфной фазы в полимере способствует увеличению относительного удлинения при разрыве.

Результаты упругопрочностных и деформационно-прочностных исследований образцов полипропилена показали, что в зависимости от сочетания пар внутренних и внешних доноров в ТМК получаются полимеры с различным уровнем значений модуля упругости при изгибе, ударной вязкости, прочности и относительного удлинения при разрыве. Полученные данные позволяют регулировать свойства полипропилена в широком диапазоне за счет варьирования электронодонорных соединений различной структуры и подбирать оптимальные каталитические системы на основе ТМК для получения полимеров различного назначения. Например, для получения волокон и нитей целесообразнее использовать полипропилен с узким молекулярно-массовым распределением, который синтезируется на ТМК с диэфирным внутренним донором, а для выпуска пластиковых труб переработчики предпочитают использовать полипропилен с широким индексом полидисперности, который получается на ТМК с сукцинатным донором.

Выводы

Показано, что строение внутреннего электронодонорного соединения в составе титан-магниевого катализатора существенным образом определяет поведение процесса полимеризации пропилена и конечные характеристики образующегося полипропилена. Исследование влияния фталатов, 1,3-диэфира и замещенного сукцината в качестве внутренних доноров титан-магниевого катализатора на синтез полипропи-

лена в жидком мономере позволило выявить зависимости изменения стереоспецифичности и активности каталитической системы, показателя текучести расплава, полидисперности и термических свойств полимера. Показано, что исследованные титан-магниевые катализаторы с простыми и сложными диэфирами в качестве внутренних доноров приводят к разным значениям изотактичности, показателя текучести расплава и молекулярно-массового распределения получаемого полипропилена. В частности, полипропилен имеет более широкое или более узкое молекулярно-массовое распределение в случае сукцинатного или 1,3-диэфирного титан-магниевого катализатора соответственно, чем полимер, синтезированный на фталатном катализаторе. Введение внешних доноров (алициклических, аминных) в полимеризационную систему к исследованным катализаторам приводит к получению различных каталитических систем с разным уровнем активности и чувствительности к водороду.

Полученные данные для модуля упругости при изгибе, ударной вязкости по Шарпи и относительного удлинения при разрыве образцов полипропилена на титан-магниевого катализаторе с различными внутренними донорами показывают, что степень кристалличности и среднемассовая молекулярная масса заметным образом влияют на физико-механические свойства полипропилена. Отметим, что нефталатные катализаторы менее чувствительны к внешним донорам в отношении свойств полипропилена, чем фталатные.

Таким образом, варьирование внутренних доноров в титан-магниевого катализаторе на основе простых и сложных диэфиров (1,3-диэфир, замещенный сукцинат, фталат) позволяет регулировать изотактичность, молекулярные, термические характеристики полипропилена, а также ударопрочностные свойства полимера. Результаты работы по варьированию пар внутренних и внешних электронодоноров в катализаторе позволяют подбирать каталитические системы для производства полимеров с требуемыми свойствами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Салахов Ильдар Ильгизович, к.т.н., начальник исследовательской лаборатории полиолефинов научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим», ORCID: http://orcid.org/0000-0003-0288-2660

Букатов Геннадий Дмитриевич, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории каталитической полимеризации Института катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-7286-499X

Батыршин Айрат Зайтунович, ведущий инженер исследовательской лаборатории полиолефинов научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим», ORCID: http://orcid.org/0000-0001-9343-2723

Мацько Михаил Александрович, к.х.н., заведующий лабораторией каталитической полимеризации Института катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-5340-9577

Барабанов Артем Александрович, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории каталитической полимеризации Института катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-1021-1798

Тавторкин Александр Николаевич, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории металлоорганического катализа Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-2161-3928

Темникова Елизавета Вячеславовна, к.х.н., инженер-технолог исследовательской аналитической лаборатории научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим», ORCID: http://orcid.org/0000-0002-2761-071X

Сахабутдинов Анас Гаптынурович, к.х.н., заместитель главного инженера — главный технолог ПАО «Нижнекамскнефтехим», ORCID: http://orcid.org/0000-0002-3597-0897

Список литературы

[1] *Chadwick J. C.* // Macromol. Symp. 2001. V. 173. P. 21–35.

[2] *Букатов Г. Д., Сергеев С. А., Захаров В. А., Потапов А. Г.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. С. 824–832.

[3] *Taniike T., Terano M.* // Adv. Polym. Sci. 2013. V. 257. P. 81–98.

[4] *Салахов И. И., Батыршин А. З., Сергеев С. А., Букатов Г. Д., Барабанов А. А., Сахабутдинов А. Г., Захаров В. А., Гильманов Х. Х.* // Катализ в пром-сти. 2014. № 2. С. 27–31.

[5] *Salakhov I. I., Bukatov G. D., Batyrshin A. Z., Matsko M. A., Barabanov A. A., Temnikova E. V., Shaidullin N. M.* // J. Polym. Res. 2019. V. 26. P. 126–136.

[6] Pat. US 4971937 (publ. 1990). Components and catalysts for the polymerization of olefins.
[7] Pat. WO 2000/063,261 (publ. 2000). Components and catalysts for the polymerization of olefins.
[8] *Vittoria A., Meppelder A., Friederichs N., Busico V., Cipullo R.* // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 4509–4518.
[9] *Jiang T., Chen W., Zhao F., Liu Y.* // Chinese J. Chem. Eng. 2005. V. 13. P. 604–607.
[10] Pat. US 8633126 (publ. 2014). Three and four atom bridged dicarbonate compounds as internal donors in catalysts for polypropylene manufacture.
[11] Pat. US 9587051 (publ. 2017). Process for preparing a catalyst component for polymerization of olefins.
[12] Pat. US 9663596 (publ. 2017). Catalyst composition for polymerization of olefins.
[13] *Busico V., Cipullo R., Mingione A., Rongo L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. N 10. P. 2686–2695.
[14] *Zaccaria F., Vittoria A., Correa A., Ehm C., Budzelaar P. H. M., Busico V., Cipullo R.* // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 984–988.
[15] Пат. РФ 2191196 (опубл. 2001). Способ получения катализатора для полимеризации олефинов и способ полимеризации олефиновых мономеров с его использованием.
[16] *Albizzati E., Galimberti M.* // Catal. Today. 1998. V. 41. P. 159–168.
[17] *Chadwick J. C., Morini G., Balbontin G., Camurati I., Heere J. J. R., Mingozzi I., Testoni F.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. P. 1995–2002.
[18] *Tu S., Lou J., Fu Z., Fan Z.* // e-Polymers. 2011. V. 11. N 50. P. 1–13.
[19] *Gao M., Liu H., Wang J., Li C., Ma J., Wei G.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 2175–2180.
[20] Polymer Data Handbook / Ed. J. Mark. Oxford University, 1999. 782 p.
[21] *Horvath Zs., Sajo I.E., Stoll K., Menyhard A., Varga J.* // eXPRESS Polym. Lett. 2010. V. 2. N 2. P. 101–114.
[22] *Mezghani K., Phillips P.* // Polymer. 1998. V. 39. N 16. P. 3735–3744.
[23] *Kang G., Gay J., Li J., Chen S., Peng H., Wang B., Cao Y., Li H., Chen J., Yang F., Xiang M.* // J. Polym. Res. 2013. V. 20. P. 70–80.