

Показано, что полученный полиэтилен марки 16803-070 имеет более высокую вязкость расплава при скоростях сдвига менее 15 с^{-1} по сравнению с

Novex 20P730. Это связано, вероятно, с большей разветвленностью полимера и более высоким содержанием высокомолекулярной составляющей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клаус Г. Основные направления совершенствования производства ПЭНП на ТНХК // Пластические массы. – 1992. – Т. 86. – № 6. – С. 10–12.
2. Климов И.Г., Кондратьев Ю.Н., Власов А.В., Коваль О.В., Майер Э.А. Позиционирование производства ПЭВД на постсоветском пространстве по развитию технологии и выпуску продукции // Химическая промышленность. – 2009. – Т. 86. – № 6. – С. 314–321.
3. Способ полимеризации этилена: пат. 2447088 Рос. Федерация. № 2010126994/04; заявл. 01.04.10; опубл. 10.04.12, Бюл. № 1.
4. Encyclopedia of Polymer and Technology / Ed. N. Maraschin. – N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 2005. – V. 2. – P. 436–439.
5. Фомин М.Ф., Гордеев В.К. Ситуация на мировых рынках ПЭВД, перспективы расширения марочного ассортимента ПЭВД на рынках СНГ // Полиэтилен 2006: Труды III Московской Междунар. конф. – М., 2006. – С. 45–46.
6. Федеральная таможенная служба // Таможенная статистика по внешней торговле. 2012. URL: <http://www.customs.ru> (дата обращения: 01.12.2011).
7. ОАО «НАФТАН» завод «ПОЛИМИР» // Полиэтилен высокого давления. 2012. URL: <http://www.polymir.by/sale/PVD2/> (дата обращения: 05.06.2012).
8. Климов И.Г. Модернизация технологического процесса «Polimig» производства полиэтилена в ООО «Томскнефтехим» // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 169–174.
9. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. – М.: Химия, 1977. – 440 с.

Поступила 14.06.2012 г.

УДК 678.743.2

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОЛИМОДАЛЬНОСТИ ЭНДОТЕРМ ПЛАВЛЕНИЯ МАРОК ПОЛИПРОПИЛЕНА

А.А. Трубоченко, Е.О. Коваль, М.А. Мацько*, Э.А. Майер**

ООО «Томскнефтехим»

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

**Томский политехнический университет

E-mail: keo@tnhk.ru

Методом рентгенофазового анализа установлено образование гексагональных β_1 , β_2 -фаз и моноклинных α_1 -, α_2 -фаз полипропилена при определении температур фазовых переходов второго плавления методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Доказано, что основной причиной полимодальности эндотерм плавления является наличие в полимере β -нуклеатора – стеарата кальция, инициирующего полиморфизм структуры.

Ключевые слова:

Дифференциально-сканирующая калориметрия, производство полипропилена, свойства полимеров.

Key words:

Differential scanning calorimetry, polypropylene plant, properties of polymers.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), благодаря относительной аппаратурной простоте, экспрессности и информативности, в последние десятилетия из инструмента научных исследований структуры и характеристик полимеров превратилась в распространенный метод аналитического контроля технологического процесса производства полипропилена (ПП), статистических и гетерофазных сополимеров пропилен и этилена. Данный метод был впервые использован в ООО «Томскнефтехим» для экспрессного определения тактичности ПП, критичного показателя качества при использовании низкостереоспецифической каталитической системы на основе δ -TiCl₃ [1]. При внедрении микросферического TiCl₃ ДСК успешно применялась при изучении влияния спосо-

ба синтеза на структуру и морфологию синтезируемого ПП [2, 3], для оценки свойств получаемых полимеров при испытаниях разрабатываемых титан-магниевого катализаторов полимеризации ПП [4], для контроля качества производимых блок-сополимеров пропилен и этилена [5, 6], при разработке и постановке на производство статистических сополимеров пропилен и этилена [7], производстве композиционных материалов [8] и разработке технологий физико-химического модифицирования полимерных материалов [9, 10].

В последние годы ДСК применяют на производстве как метод технологического контроля ведения процесса при производстве статистических сополимеров пропилен с этиленом [11] и специальных марок ПП, предназначенных для произ-

водства биаксиальноориентированных пленок [12]. Температура плавления ($T_{пл}$) полимера, при этом, является паспортной характеристикой материала и косвенным показателем содержания этиленовых звеньев в сополимере. При использовании одного типа катализатора полимеризации определение содержания этиленовых звеньев в сополимере с использованием ДСК коррелируют с данными, полученными методами ИК и ЯМР ^{13}C -спектроскопии.

При определении по методике ISO 11357-1 $T_{пл}$ марок ПП, полученных на титан-магниевого катализаторах, наблюдается бимодальный максимум на экспериментальной кривой ДСК при втором плавлении, в отличие от первого плавления. Наблюдаются также низкотемпературные эндотермические процессы незначительной интенсивности, не всегда четко выраженные на диаграммах. Появление дополнительных эндотермических эффектов вызывает вопросы в плане достоверности проведенных анализов или наличия неконтролируемых параметров процесса полимеризации.

В работе приведены результаты исследований возможных причин появления полимодальности эндотерм второго плавления марок ПП, так как на термограммах фазовых переходов ПП, синтезированных на катализаторах других поколений, подобного не наблюдалось [4].

Методика экспериментов

Образцы ПП с показателем текучести расплава (ПТР) от 2,2 до 35 были предоставлены производством полипропилена ООО «Томскнефтехим».

Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров проводили с помощью гель-хроматографа Waters-150C в комплекте с дифференциальным вискозиметром Viscotek Model 100 при температуре 140 °C. ПТР образцов определяли по ГОСТ 11645-73. Калориметрические свойства определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии с использованием прибора DSC 204 F1 (NETZSCH) в соответствии с методиками ASTM D3418-82 и ASTM D3417-83 в атмосфере аргона, при нагревании со скоростью 10 °C/мин., выдержке при 210 °C в течение 10 мин. и последующим охлаждением со скоростью 10 °C/мин. Калибровку прибора осуществляли по методике ASTM D3418-82 и ASTM D3417-83. Надмолекулярную структуру образцов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра XRD-7000S

Результаты и обсуждение

Анализ термограмм второго плавления показывает, что для всех образцов ПП (таблица) характерно наличие фазового перехода в области 145...148 °C. Для образцов 1, 2 наблюдается появление перегиба в области 152...155 °C, трансформирующегося в хорошо разрешенный пик экспериментальной кривой ДСК в случае образцов 3–5. При плавлении образцов 4, 5 (рис. 1) наблюдается два четко выра-

женных фазовых перехода в высокотемпературной области.

Таблица. Основные калориметрические и молекулярно-массовые характеристики образцов полипропилена

Показатель	Образцы				
	1	2	3	4	5
Температура первого плавления, °C	165	164,4	165,6	165,9	165,7
Температуры второго плавления, °C	146,4/ 163,6	147,3/ 155,2/ 163,5	147,9/ 154,2/ 163,6	147,3/ 153,9/ 161,5/ 167,8	144,5/ 152,1/ 159,3/ 166,7
Энтальпия первого плавления, Дж/г	106	107,2	95,7	96,5	95,6
Энтальпия второго плавления, Дж/г	122,6	128,0	119,8	113,7	101,0
Степень кристалличности, %	58,7	61,2	63,1	59,8	53,2
Температура кристаллизации, °C	110,2	116,9	117,6	113,4	109,0
Энтальпия кристаллизации, Дж/г	92,3	99,4	110,7	106,5	97,0
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,2	5,4	9,3	15	35
Среднечисловая молекулярная масса, $M_n \times 10^3$	159	120	64	48	56
Среднемассовая молекулярная масса, $M_w \times 10^3$	568	467	290	240	250
Коэффициент полидисперсности, M_w/M_n	3,57	3,88	4,5	5,0	4,5

Образцы 1–5 стабилизированы Ирганоксом – 0,1 мас. % и стеаратом кальция – 0,05 мас. %.

Ранее было установлено [13, 14], что на экспериментальной кривой ДСК гранулята продукции и готовых изделий наблюдаются повторяющиеся низкоинтенсивные максимумы при температуре 147...148 °C, а также два фазовых перехода в высокотемпературной области, которые относятся к плавлению гексагональной β -фазы и моноклинных α_1 -, α_2 -фаз ПП, соответственно. Образование β -модификации ПП может инициироваться тремя факторами: определенным режимом кристаллизации, ориентационными воздействиями, либо наличием нуклеирующих соединений [15]. Нами при записи термограмм методом ДСК использовался стандартный режим кристаллизации, при котором образцы не подвергаются сдвиговым нагрузкам, поэтому два первых фактора можно не рассматривать.

Для проверки третьего фактора образец 1 (таблица) был подвергнут двум циклам «плавление-кристаллизация» в ДСК для последующего исследования методом РФА. На дифрактограммах данных образцов наблюдается появление максимумов интенсивности при 2θ равном 16 и 21° (рис. 2). После второго цикла «плавление-кристаллизация» интенсивность рефлексов увеличивается, как и степень кристалличности – 30,0; 40,0; 42,7 % соответственно. Интенсивность рефлекса при значе-

нии $2\theta=16^\circ$ характеризует содержание ПП с гексагональной кристаллической решеткой, а рефлекса при $2\theta=21^\circ$ – степень ее упорядоченности [13]. Рефлексы при 2θ равных 16 и 21° на рентгенограмме нестабилизированного порошка ПП не выражены.

При втором плавлении высокоиндексных образцов 4, 5 (таблица) наблюдаются четыре хорошо разрешенных пика на экспериментальной кривой ДСК с максимумами $T_{пл}$ в области $147, 153, 160$ и 167°C (рис. 1, кривая 2, образцы 4, 5). Последующий цикл «плавление-кристаллизация» дает идентичный вид экспериментальной кривой ДСК, как и в случае образца 3, что свидетельствует о сохраняющейся причине образования данных фаз ПП, так как выдержка при температуре 210°C в течение 10 мин. позволяет устранять «память» структуры [16]. Идентичность дифрактограмм после однократного и двукратного плавления образца 3 (рис. 3) показывает, что после первой кристаллизации образуется равновесное количество β -фазы. Данный факт, вероятно, связан с молекулярно-массовыми характеристиками данного полимера.

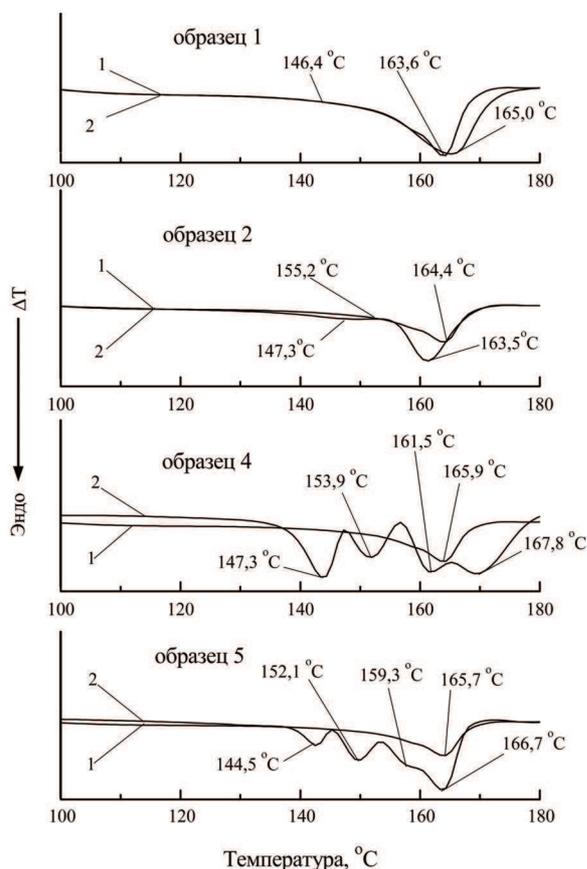


Рис. 1. Термограммы фазовых переходов образцов полипропилена. Плавление: 1) первое; 2) второе

Для подтверждения данного предположения были проанализированы методом ДСК пробы порошка ПП без стабилизации с различными ПТР. Эндотермические пики первого и второго плавления данных образцов не имеют полимодального характера (рис. 4).

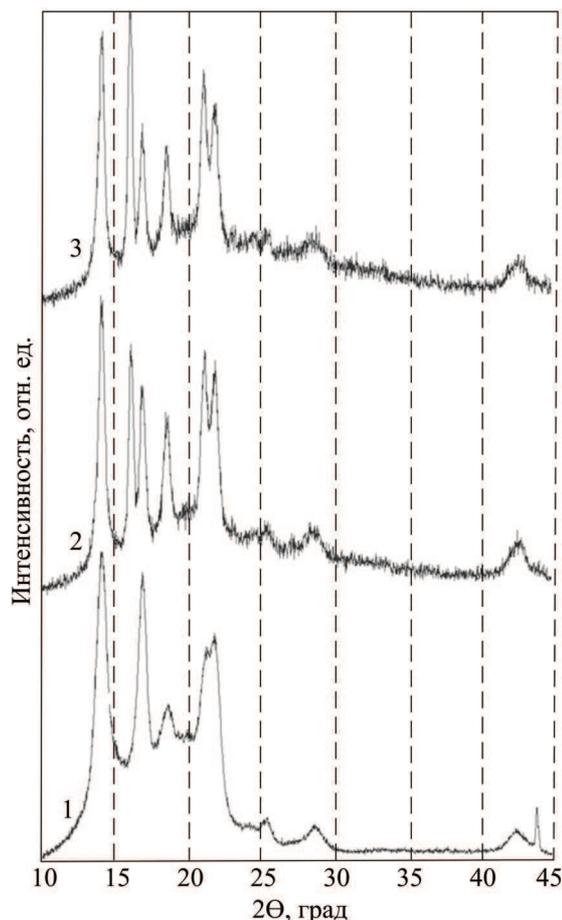


Рис. 2. Дифрактограммы образца ПП 1: 1) исходный порошок; 2 и 3) после первого и второго плавления

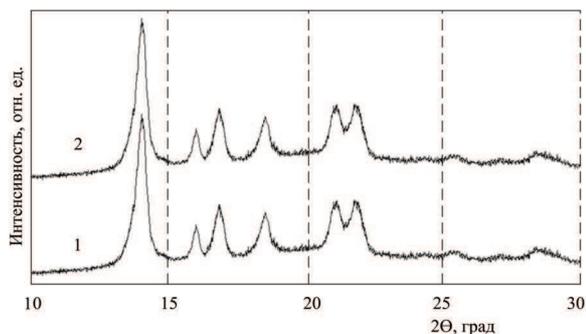


Рис. 3. Дифрактограммы образца 3. Плавление: 1) однократное; 2) двукратное

Из полученных результатов следует, что режим неизотермической кристаллизации не приводит к образованию заметных количеств несовершенных кристаллитов β -формы ПП с $T_{пл}$ 147°C . Присутствие в рецептуре стабилизации стеарата кальция является определяющим фактором, с уменьшением молекулярной массы ПП наблюдается появление β_2 -формы ПП, эндотермы плавления которой наблюдаются в области $152...153^\circ\text{C}$. Наблюдаемого в работе [16] рекристаллизационного перехода β -формы ПП в α -форму через плавление не отмечено. Наличие одновременно α_1 и α_2 фаз объясняется, вероятно, другими причинами.

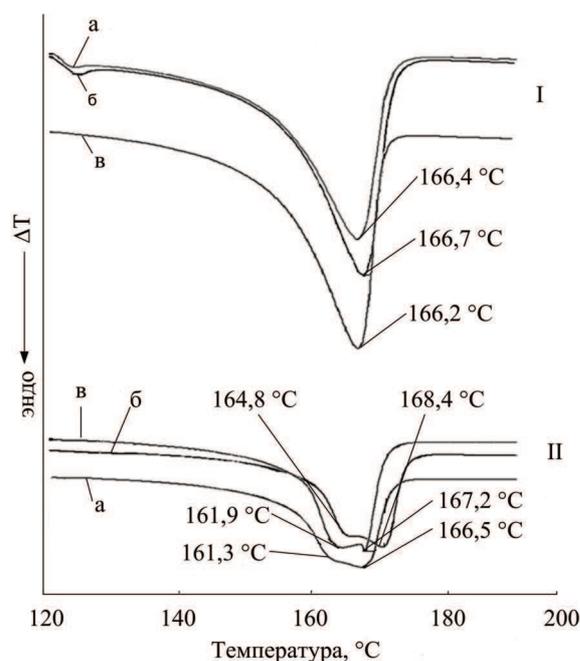


Рис. 4. Термограммы фазовых переходов нестабилизированных порошков ПП с ПТР: а) 3,7; б) 10; в) 23 г/10 мин. Плавление: I) первое; II) второе

При использовании каталитической системы, состоящей из треххлористого титана (алюмотермического или микросферического) и диэтилалюминий хлорида, не было отмечено такого заметного влияния стеарата кальция на полиморфизм ПП. Использование данных систем приводило к относительно высокому содержанию хлор-ионов в по-

лимере. При использовании алюмотермического треххлористого титана содержание хлор-ионов в полимере составляет 50...70 ppm, а с микросферическим катализатором – до 20 ppm. С переходом на титан-магниевого катализатор содержание активных ионов хлора снизилось до 1...2 ppm. В данной ситуации стеарат кальция не расходуется на связывание хлор-ионов. Аналогичные результаты были опубликованы и для стеарата лантана [17]. Избыток стеарата кальция способствует образованию β -фазы при нескольких циклах термообработки, а наличие значительных количеств β -кристаллов, как известно [18], приводит к снижению прочностных характеристик изделий при испытаниях, и снижению показателя изотактичности – растворимости в *n*-гептане при температуре 95...98 °С.

Выводы

1. Показано, что основной причиной полимодальности эндотерм плавления полипропилена при использовании метода определения температуры плавления по ISO 11357-1 является наличие в полимере β -нуклеатора – стеарата кальция, инициирующего полиморфизм структуры.
2. Установлено, что в присутствии стеарата кальция содержание гексагональной β -фазы в полимере увеличивается с уменьшением его молекулярной массы.
3. Для корректного определения температуры плавления полипропилена предложено снижать концентрацию стеарата кальция в рецептуре стабилизации его высокоиндексных марок.
9. Ивансон Б.П., Максимова Н.В., Ильина С.В., Грозная Э.Н., Майер Э.А. Радиационное модифицирование полипропилена и гетерофазного сополимера пропилена с этиленом // Пластические массы. – 1992. – № 6. – С. 34–37.
10. Грозная Э.Н., Иванчура В.Л., Иволгин В.Я., Майер Э.А. Разработка технологических основ производства блок-сополимера пропилена с этиленом контролируемой реологии // Пластические массы. – 2004. – № 5. – С. 28–30.
11. Мубаракшин Р.Р., Барнягина О.В., Мещеряков Е.П., Агафонова А.И., Казаков Ю.М., Коваль Е.О., Галибеев С.С., Майер Э.А. Разработка и организация производства новых марок статистических сополимеров пропилена с этиленом в ООО «Томскнефтехим» // Пластические массы. – 2011. – № 11. – С. 42–44.
12. Мубаракшин Р.Р., Барнягина О.В., Мещеряков Е.П., Агафонова А.И., Казаков Ю.М., Коваль Е.О., Галибеев С.С., Майер Э.А. Разработка специальной марки полипропилена для биаксиально-ориентированной пленки // Пластические массы. – 2011. – № 11. – С. 45–47.
13. Guan-yi Chi, Bin Huang, You-hong Cao, Zhi-qun He, Zhe-Wen Han. Studies on the β -form of isotactic polypropylene. The melting behavior of predominantly β -form samples // Makromol. Chem. – 1986. – V. 187. – P. 643–652.
14. Corradini P., Napolitano R., Oliva L., Petraccone V., Pirozzi B., Guerra G. A possible structural interpretation of the two DSC melting peaks of isotactic polypropylene in the α -modification // Macromol. Chem., Rapid Commun. – 1982. – № 3. – P. 753–756.
15. Encyclopedia of Polymer and Technology / Ed. N. Maraschin. – N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 2005. – V. 11. – P. 296.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майер Э.А., Рассказов А.Н., Берзин В.Н., Иванчев С.С. Методы определения степени тактичности полипропилена // Пластические массы. – 1987. – № 6. – С. 49–52.
2. Майер Э.А., Райда В.С., Рассказов А.Н., Лабзовский С.Я. Влияние способа синтеза на свойства полипропилена // Пластические массы. – 1988. – № 11. – С. 4–6.
3. Быстрова Л.Ю., Ярополова Л.Н., Майер Э.А. Особенности структуры полипропилена, синтезированного с применением высокоактивного треххлористого титана // Пластические массы. – 1990. – № 3. – С. 13–15.
4. Майер Э.А., Иванчев С.С. Свойства полипропилена, синтезированного на титан-магниевого катализаторе // Высокомолекулярные соединения. – 1991. – Т. 33А. – № 5. – С. 1012–1017.
5. Грозная Э.Н., Ярополова Л.Н., Майер Э.А. Взаимосвязь структуры и свойств блок-сополимера пропилена с этиленом // Пластические массы. – 1989. – № 4. – С. 31–34.
6. Богдан С.Н., Ильина С.В., Кормин Н.М., Рыжикова И.Г., Майер Э.А. Изучение разнотипности структуры частиц сополимеров, синтезированных на высокоактивных катализаторах // Пластические массы. – 1992. – № 6. – С. 25–27.
7. Способ получения полипропилена и сополимеров пропилена с этиленом: пат. 2312111 Рос. Федерация. № 2006104839/04; заявл. 16.02.06; опубл. 10.12.07, Бюл. № 34.
8. Минич А.С., Лабзовский С.Я., Братчиков А.В., Юртаев О.Н., Грозная Э.Н., Майер Э.А. Взаимосвязь состава и свойств тальконаполненных композиций на основе блок-сополимера пропилена с этиленом // Пластические массы. – 1992. – № 6. – С. 44–46.

16. Varga J. Melting memory effect of the β -modification of propylene // *Journal of Thermal Analysis*. – 1986. – V. 31. – P. 165–172.
17. Qing-Feng Yi, Xiao-Jing Wen, Jin-Yong Dong, Charles C. Han. A novel effective way of coprising a β -nucleating agent in isotactic polypropylene: Polymerized dispersion and polymer characterization // *Polymer*. – 2008. – V. 49. – Iss. 23. – P. 5053–5063.
18. Jacoby P., Bersted B.H., Kissel W.J., Smith S.E. Studies of the β -crystalite form of isotactic polypropylene // *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*. – 1986. – V. 24. – P. 461–491.

Поступила 10.07.2012 г.

УДК 678.743.2

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ НОВОЙ МОДИФИКАЦИИ ТИТАН-МАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

А.Р. Ионов, В.К. Дудченко, А.А. Трубченко, Д. Мунтеану*, И.И. Новошинский*, Э.А. Майер**

ООО «Томскнефтехим»

*ЗАО «БАСФ», г. Москва

**Томский политехнический университет

E-mail: mea@tnhk.ru

Рассмотрены состав, свойства и основные области применения современных каталитических систем IV и V поколений для промышленного производства полимеров на основе пропилена. Для непрерывного суспензионного процесса синтеза полимеров в ООО «Томскнефтехим» исследована временная зависимость обмена реакторных сред. Выполнены сравнительные опытно-промышленные испытания модификаций катализатора LYNX с целью последующей в перспективе замены применяемой марки. В сопоставимых условиях наработаны партии базовых полимеров, для которых выполнен комплекс сравнительных исследований по молекулярной структуре и потребительским показателям качества. Сформулирован вывод о возможности замены применяемого титан-магниевого катализатора на новую модификацию, удовлетворяющую требованиям REACH.

Ключевые слова:

Титан-магниевые каталитические системы, полипропилен, суспензионная полимеризация пропилена.

Key words:

Ti-Mg catalytic systems, polypropylene, propylene suspension polymerization.

Промышленные каталитические системы (КС) IV поколения для полимеризации пропилена (ПП) на основе титан-магниевого катализатора (ТМК) являются сложными соединениями, включающими следующие компоненты:

- твёрдый компонент – ТМК, представляемый брутто-формулой $(MgCl_2)_x(TiCl_4)_y(D_1)_z$, где x , y , z – стехиометрические коэффициенты, выраженные в массовых долях ингредиентов и изменяющиеся в пределах: $x=0,75...0,84$; $y=0,06...0,09$; $z=0,1...0,16$; D_1 – «внутреннее» электронодонорное соединение (далее по тексту – донор);
- алюминийорганический сокатализатор – $Al(Et)_3$;
- стереорегулирующее соединение («внешнее» электронодонорное соединение) – D_2 (далее по тексту – донор).

На практике в качестве донора D_1 , как правило, применяются эфиры двухосновных органических кислот (фталаты, сукцинаты), в качестве донора D_2 используются алкил-, циклоалкил-, алкоксидные соединения кремния различного состава (преимущественно диметоксисиланы с изопропильными, циклопентильными и циклогексильными группами) [1].

От молекулярной структуры внутреннего донора зависит: распределение и местоположение молекул $TiCl_4$ на боковых гранях первичных кристаллитов (ламелей) $MgCl_2$; прочность связи между ла-

мелями носителя; изоспецифичность КС и молекулярно-массовое распределение (ММР) полимера [2]. При этом наибольшая активность и изоспецифичность КС IV поколения обеспечиваются в большей мере оптимальным сочетанием внутреннего и внешнего донора, чем их индивидуальными свойствами. Молекулярная структура внешнего донора влияет на изоспецифичность КС, ММР и молекулярную массу полимера. Состав КС определяет свойства получаемого полимера и доступный марочный ассортимент продукции. При этом свойства конкретного ТМК зависят от выбранных соотношений Al/Ti и Si/Ti и молекулярной структуры внешнего донора [1, 3, 4]. В табл. 1 приведены составы основных типов промышленных КС, применяемых при выпуске наиболее востребованных марок продукции.

КС IV поколения далее по тексту условно обозначаются комбинацией « $MgCl_2/TiCl_4/D_1-Al(Et)_3-D_2$ ». Комбинации « $MgCl_2/TiCl_4/фталат-AlR_3-алкоксисилан$ » являются в настоящее время наиболее распространёнными в производстве широкого ассортимента марок полимеров общего назначения: гомополимеры, статистические и гетерофазные сополимеры пропилена с этиленом, – характеризующиеся средним ММР ($M_w/M_n=7...8$). В присутствии комбинации « $MgCl_2/TiCl_4/сукцинат-AlR_3-алкоксисилан$ » получают марки ПП с широким ММР