

УДК 678

АНАЛИЗ И РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ГЕКСЕНОМ-1, ПОЛУЧЕННЫХ НА ВЫСОКОАКТИВНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА-НАТТА

© 2010 г. **М.А. Мацько,**
Л.Г. Ечевская, Т.Б. Микенас,
М.И. Николаева, М.П. Ванина,
В.А. Захаров

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

Введение

Сополимеры этилена с α -олефинами находят все более широкое применение. Их физико-механические и реологические свойства определяются молекулярной и надмолекулярной структурами, которая зависит от молекулярно-массовых характеристик, содержания сомономера, а также от однородности распределения разветвлений для полимерных цепей с разными ММ — молекулярными массами (композиционной неоднородностью). Содержание и распределение сомономера существенно влияет на свойства сополимеров: плотность, технологичность переработки, термоокислительную стабильность, стойкость к растрескиванию, прочность, ударную вязкость, массовую долю экстрагируемых веществ и др. [1–5]. Уменьшение содержания сомономера в области низких молекулярных масс в сополимерах приводит к снижению налипания воскообразного сополимера на стенки реактора, уменьшению массовой доли экстрагируемых веществ, запахов и газовой выделе-

ния в ходе экструзии, что, с одной стороны, улучшает технологичность процесса, а с другой — делает более предпочтительным применение таких сополимеров для получения изделий (контейнеров, пленки), контактирующих с пищевыми продуктами [6, 7].

Другим известным примером регулирования молекулярной структуры пластика может служить полученный по двухреакторной схеме бимодальный полиэтилен (полиэтилен 100) — сополимер этилена и α -олефина с широким бимодальным молекулярно-массовым распределением (ММР) и определенным распределением сомономера (в низкомолекулярной части сомономер практически отсутствует, большая часть сомономера сконцентрирована в высокомолекулярной части) [8]. В этом полимере сочетаются лучшие качества высоко- и низкомолекулярного полимера (отличные физико-механические свойства и высокая технологичность), что позволяет получать из него высококачественные изделия (трубы большого диаметра, высокопрочную пленку).

Таким образом, целенаправленное регулирование молекулярной структуры сополимеров (ММР, содержания и распределения сомономера) дает возможность перехода на новый уровень качества полимеров и расширения областей применения готовой продукции. В настоящей работе изложены подходы к глубокому анализу и регулированию молекулярной структуры сополимеров этилена с гексеном-1, полученных на высокоактивных нанесенных катализаторах Циглера—Натта разных составов.

Мацько М.А. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-95-59.
E-mail: Matsko@catalysis.ru.

Ечевская Л.Г. — канд. хим. наук, науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-95-39.
E-mail: Echev@catalysis.ru.

Микенас Т.Б. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-95-92.
E-mail: Mikenas@catalysis.ru.

Николаева М.И. — аспирант. Тел.: (383) 326-94-73.
E-mail: Nikami@catalysis.ru.

Ванина М.П. — мл. науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-94-73.
E-mail: Vanina@catalysis.ru.

Захаров В.А. — докт. хим. наук, профессор, зав. лабораторией.
Тел.: (383) 330-82-34. E-mail: ZVA@catalysis.ru.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов

Нанесенные ТМК (Ti—Mg-катализатор с 5 мас.% Ti) и ВМК (V—Mg-катализатор с 3,8 мас.% V) синтезировали нанесением TiCl_4 [9] или VCl_4 [10] на высокодисперсный MgCl_2 со средним размером частиц 5 мкм и узким распределением частиц по размеру.

Полимеризация этилена и сополимеризация этилена с гексеном-1 проводились в стальном автоклаве объемом 0,8 л в гептане при 80 °С и давлении этилена 0,2—0,4 МПа, концентрация катализатора 0,04 г/л, в качестве сокатализатора использовали триизобутилалюминий (ТИБА) с концентрацией 5 ммоль/л. Данные по условиям полимеризации и свойствам полученных полимеров представлены в таблице.

Для получения сополимеров однородного состава время полимеризации и выход сополимеров подбирали таким образом, чтобы снижение концентрации гексена-1 в автоклаве не превышало 10 мас.%.

Измерение ММР проводили на высокотемпературном гель-хроматографе «Waters 150С» в сочетании с дифференциальным вискозиметром «Viscotek 100» при 140 °С в 1,2,4-трихлорбензоле при потоке 1 мл/мин. Анализ полимеров проводится с использованием четырех колонок TSK (GMHXL-НТ, «Tosoh Corp»). Для калибровки прибора использовались полиэтиленовые и полистирольные стандарты с узким ММР.

Анализ полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения проводили на приборе ДСК 204 F1 («Netzsch», Германия) в соответствии с методиками ASTM D3418-82 и ASTM D3417-83 в аргоне (скорость потока 30 мл/мин) в закрытых 25-мкл Al-тиглях. Калибровали прибор согласно [11, 12] по стандартным образцам — индию (99,999 %, Aldrich) и цинку (99,8 %, Aldrich). Съемку образца вели по программе плавление-кристаллизация-плавление в интервале от 25 до 180 °С со скоростью 10 °С/мин. Температуру ($t_{\text{пл}}$) и энтальпию (ΔH) плавления определяли по данным второго плавления. Степень кристалличности, %, рассчитывали по формуле:

$$X = 100\Delta H / 290, \quad (1)$$

где ΔH — энтальпия плавления образца, 290 Дж/г — энтальпия идеального полиэтилена со 100 %-ной кристалличностью.

Фракционирование полимеров проводили на автоматизированной установке «PolymerChar PREP mc²» (Испания) в двух режимах:

1. Разделение полимера на фракции с узким ММР: 1 г образца растворяли в 200 мл ксилола 2 ч, затем к раствору полимера добавляли расчетное количество 2-(2-бутоксietокси)этанола для осаждения части полимера. Горячий раствор полимера фильтровали в приемную колбу. Осадок растворяли в новой порции ксилола процедуру осаждения и растворения повторяли для получения пяти—шести фракций с $M_w/M_n \leq 2$. Последняя фракция вымывалась чистым ксилолом;

2. Разделение полимера на фракции, однородные по составу (метод TREF): 1 г образца растворяли в 200 мл ксилола 2 ч, затем раствор полимера медленно охлаждали (со скоростью 0,1 °С /мин), далее повышали температуру до температуры выделения первой фракции (обычно до 40—50 °С), часть полимера при этом растворялась. Раствор полимера фильтровали в приемную колбу, добавляли 200 мл ксилола и нагревали до температуры выделения следующей фракции. Процедуру повторяли несколько раз, увеличивая на каждой стадии температуру на 10 °С. Последнюю фракцию вымывали чистым ксилолом при 130 °С.

Полученные фракции осаждали ацетоном, осадок полимера отделяли от маточного раствора фильтрованием и сушили, доводя до постоянной массы.

Содержание сомономера в сополимерах и во фракциях определяли методом ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии согласно [13, 14].

Результаты и их обсуждение

В таблице представлены данные по активности катализаторов и характеристики образцов гомо- и сополимеров разных составов, полученных на ТМК и ВМК. Видно, что оба катализатора обладают высоким уровнем активности в полимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексеном-1. Можно отметить, что для ТМК и ВМК наблюдается существенный рост активности при введении гексена-1 (см. таблицу).

Ранее нами было продемонстрирована более высокая сополимеризующая способность ВМК (более низкие значения r_1) по сравнению с ТМК [15, 16], и более высокая чувствительность ВМК к концентрации водорода в полимеризационной среде [17, 18]. Вследствие этого для получения сополимеров

Характеристика гомо- и сополимеров, полученных на ТМК и ВМК

Катализатор	Активность катализатора, кг ПЭ/(г _{кат} ·ч)	$\frac{[C_6]}{[C_2]}$ ^{*1}	Полимер	$\frac{CH_3}{1000\ C}$	$M_w^{*2} \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n^{*3}}$	$\frac{M_z^{*4}}{M_w}$	$t_{пл}, ^\circ C$	$X, \%$
ТМК ^{*5}	3,3	–	№ 1	–	330	4,9	2,8	138,1	68
	13	2,6	№ 2	10,5	220	4,0	2,9	128,4	47
	20	5,2	№ 3	20	150	4,0	2,8	126,1	33
ВМК ^{*6}	3,5	–	№ 4	1,8	540	15	3,3	135,8	69
	6,7	0,65	№ 5	11	300	25	5,3	125,6	53
	5,2	1,2	№ 6	19	215	22	6,3	124,2	36

^{*1} Соотношение концентраций гексена-1 и этилена в гептане.
^{*2} Средневесовая, ^{*3} среднечисловая, ^{*4} z – средняя молекулярная массы.
^{*5} Полимеризация при 0,2 МПа этилена и $[H_2]/[C_2H_4] = 0,13$.
^{*6} Полимеризация при 0,4 МПа этилена и $[H_2]/[C_2H_4] = 0,05$.

с ММ в области $(1,5 \pm 3) \cdot 10^5$ с содержанием гексена-1 на уровне 2—4 моль.% в случае ВМК необходимы меньшие величины $[C_6H_{12}]/[C_2H_4]$ и $[H_2]/[C_2H_4]$ в условиях полимеризации (см. таблицу).

Методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) найдено, что при ведении гексена-1 и, далее, с увеличением его содержания при полимеризации на ТМК, снижается ММ и несколько сужается ММР (см. таблицу, рис. 1).

Как видно из рис. 2, ВМК позволяет получать полиэтилен с широким бимодальным ММР. При

введении гексена-1 и, затем, увеличении его содержания в сополимерах, полученных на ВМК, наблюдается смещение основного пика на кривой ММР в низкомолекулярную область, высокомолекулярное плечо слабо меняет свое положение. При этом изменяется характер кривых ММР, появляется более выраженная бимодальность. В результате уменьшается ММ и существенно уширяется ММР (см. таблицу, рис. 2).

В таблице представлены также данные ДСК для исследуемых образцов полимеров. Кривые плав-

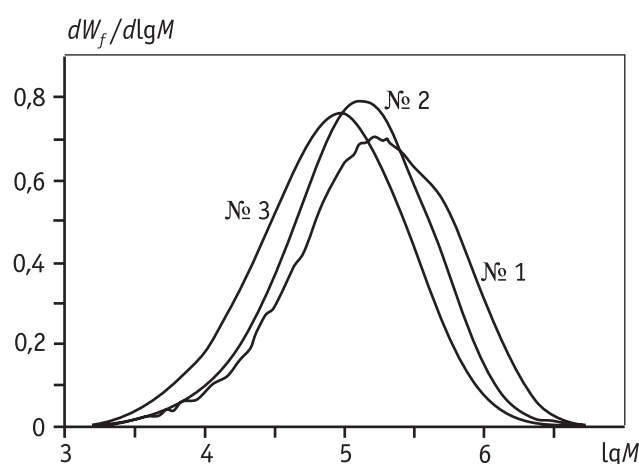


Рис. 1. Влияние концентрации гексена-1 (W_f – массовая доля) на ММР полимеров, полученного на ТМК: № 1 – полиэтилен, № 2, № 3 – сополимеры с 2 и 4 мол.% гексена-1 соответственно (см. таблицу)

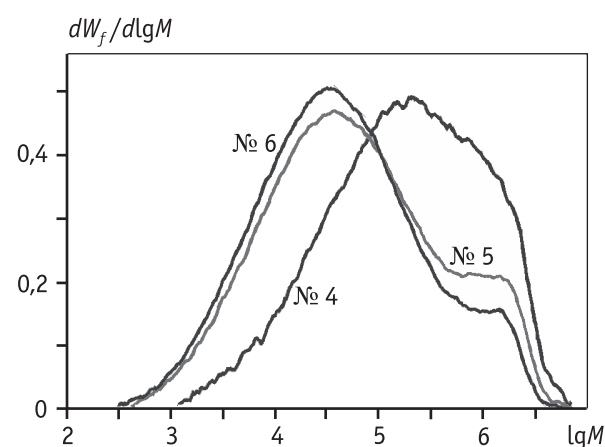


Рис. 2. Влияние концентрации гексена-1 на ММР полимеров, полученного на ВМК: № 4 – полиэтилен, № 5, № 6 – сополимеры с 2 и 4 мол.% гексена-1 соответственно (см. таблицу)

ления полимеров характеризуются одним пиком, положение которого смещается в низкотемпературную область при введении сомономера и затем при увеличении его содержания. В таком же ряду снижается степень кристалличности.

Для определения характера распределения разветвлений (звеньев сомономера) сополимеры были разделены на фракции с узким ММР на установке фракционирования «PolymerChar PREP». На рис. 3 приведен пример определения профиля распределения сомономера в зависимости от ММ для сополимера, полученного на ТМК (см. таблицу, опыт № 2). Кривые 2–6 на рис. 3 соответствуют ММР фракций с учетом вклада каждой из них в суммарный полимер. Проанализировано содержание сомономера (бутильных разветвлений) в каждой фракции методами ИК или ЯМР спектроскопии, эти значения нанесены на график в точках максимумов кривых ММР соответствующих фракций, и построен профиль распределения сомономера (кривая А на рис. 3). С использованием этой методики был выявлен профиль распределения сомономера для сополимеров, полученных на ТМК и ВМК (рис. 4).

Как видно из рис. 4 на ТМК получается сополимер с неоднородным распределением сомономера (большая часть сомономера сконцентрирована в низкомолекулярной части). ВМК позволяет получать сополимеры с более однородным распределением сомономера и, что особенно важно, с более высоким его содержанием в области высоких молекулярных масс.

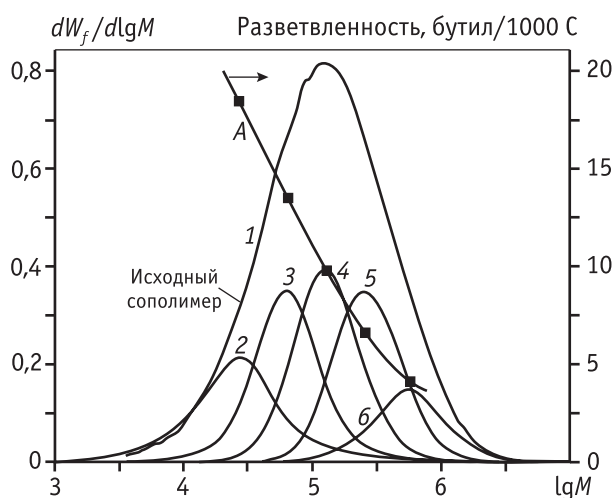


Рис. 3. ММР исходного сополимера, полученного на ТМК (1) и фракций с узким ММР (2–6); А – профиль распределения сомономера

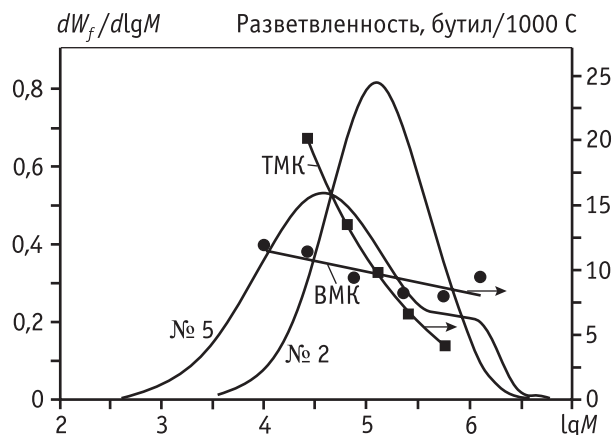


Рис. 4. ММР и распределение сомономера в сополимерах этилена с гексеном-1 с разветвленностью 10–11 $\text{CH}_3/1000 \text{ C}$, полученных на ТМК и ВМК (опыты № 2, № 5 соответственно)

Для анализа композиционной неоднородности полученные сополимеры были расфракционированы элюированием при повышении температуры (метод TREF). На рис. 5, 6 приведены ММР (рис. 5) и данные ДСК (рис. 6) фракций сополимера, полученного на ТМК (опыт № 3). Видно, что выделенные фракции имеют достаточно широкое ММР (близкое к исходному сополимеру), с увеличением температуры элюирования наблюдается некоторое увеличение ММ фракций. По данным ДСК каждая выделенная фракция имеет один достаточно узкий максимум на кривой плавления, что может свидетельствовать об однородном составе полученных фракций. Наблюдается и увеличение температуры плавления с

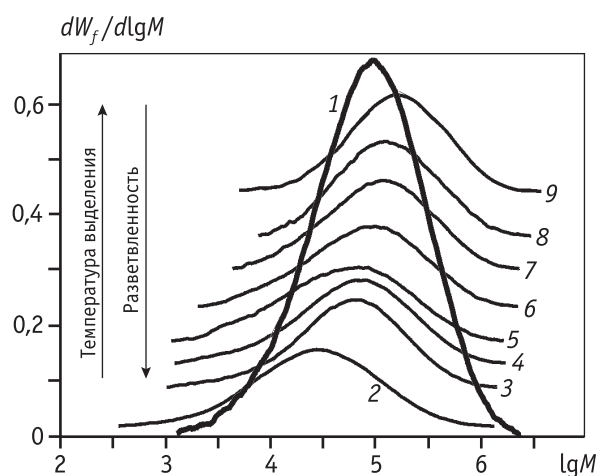


Рис. 5. ММР исходного сополимера (1) и однородных по составу фракций (2–9), выделенных методом TREF (опыт № 3, см. таблицу)

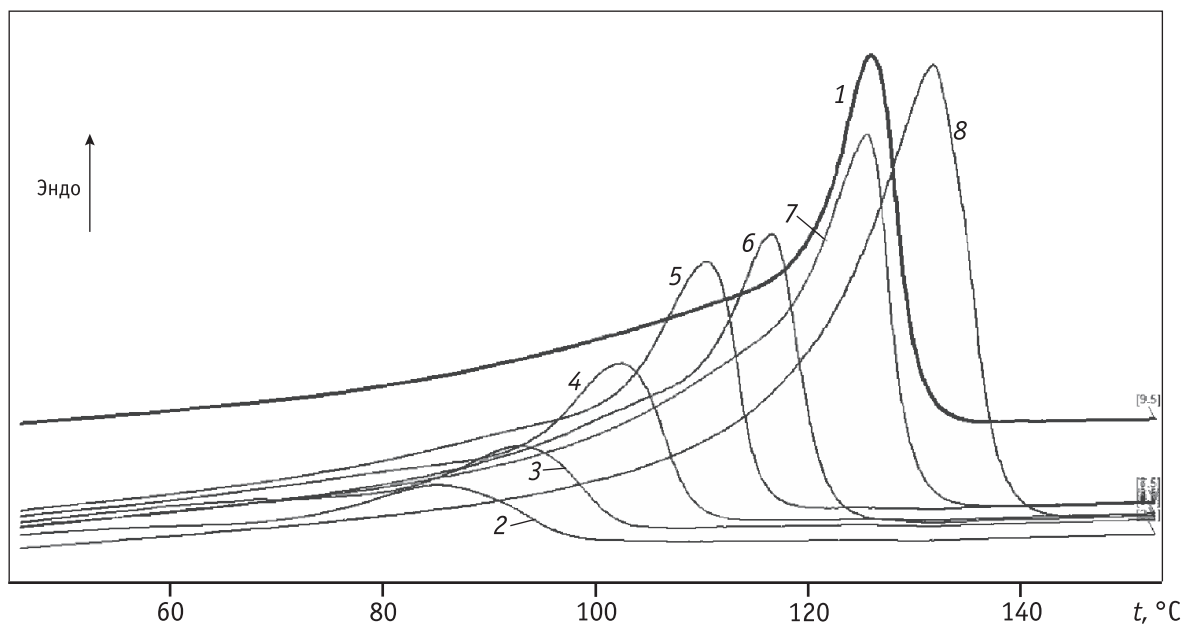


Рис. 6. Данные ДСК исходного сополимера (1) и однородных по составу фракций (2–8), выделенных методом TREF (на примере опыта № 3, см. таблицу)

ростом температуры элюирования (см. рис. 6). Состав выделенных фракций был проанализирован методами ИК или ЯМР спектроскопии. Показано, что с ростом температуры элюирования в процессе фракционирования наблюдается тенденция к снижению содержания сомономера во фракциях (рис. 7). По данным рис. 7 видно, что сополимеры, полученные на ТМК и ВМК неоднородны по составу (преобладают фракции, выделенные при 90 и 100 °С, с низким содержанием сомономера). Ранее было показано, что причиной широкого ММР по-

лимеров, полученных на ТМК и ВМК, может служить полицентровый характер этих катализаторов [19]. Наличие нескольких групп активных центров, различающихся по кинетическим параметрам и по сополимеризующей способности, приводит к широкому ММР и композиционной неоднородности получающихся сополимеров. Однако отметим более однородное распределение сомономера на ВМК, чем на ТМК (доля фракций меньше с низким содержанием сомономера и больше с высоким). Эти данные указывают на большую однородность по сополимеризующей способности активных центров ВМК по сравнению с ТМК.

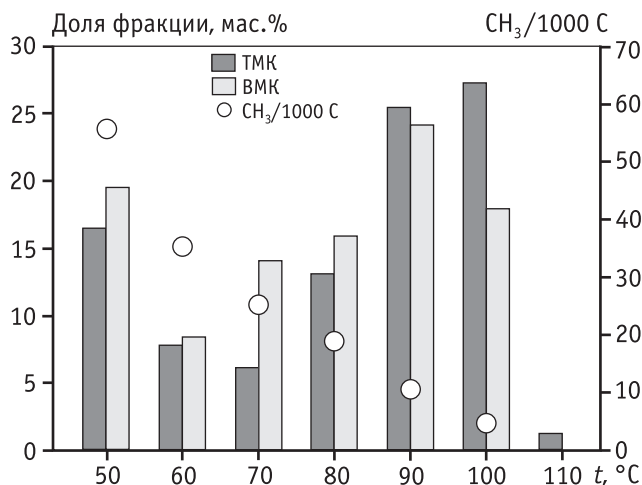


Рис. 7. Композиционный состав сополимеров, полученных на ТМК и ВМК по данным фракционирования по составу

Заключение

С применением современных методов исследования изучены параметры ММР, молекулярной структуры и композиционной неоднородности сополимеров этилена с гексеном-1 разных составов, полученных на отечественных современных высокоактивных нанесенных катализаторах Циглера–Натта — ТМК и ВМК.

Показаны возможности регулирования ММР и молекулярной структуры сополимеров этилена с гексеном-1.

По результатам разделения сополимеров на фракции с узким ММР был построен профиль распределения разветвлений в зависимости от ММ.

Показано, что при использовании ВМК можно получать полиэтилен с широким и бимодальным ММР и более однородным распределением сомономеров.

Работа поддержана РФФИ (грант 10-03-00136-а).

Литература

1. Cady L.D. // *Plast. Eng.* 1987. Vol. 43(1). P. 25.
2. Zhang M., Lynch D.T., Wanke S.E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. Vol. 75. P. 960.
3. Faldi A., Soares J.B.P. // *Polymer*. 2001. Vol. 42, № 7. P. 3057.
4. Li Pi Shan C., Soares J.B.P., Pendilis A. // *Polymer*. 2002. Vol. 43, № 3. P. 767.
5. Deslauriers P.J., McDaniel M.P. // *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2007. Vol. 45. P. 3135.
6. Cipriani C., Trishman A. // *Chem. Eng.* 1982. Vol. 89. P. 66.
7. Budke C.C., Peat I.R. // *Plastic Eng.* 1992. Vol. 48. P. 19.
8. Alt F.P., Bohm L.L. // *Macromol. Symp.* 2001. Vol. 163. P. 135.
9. Пат. № 2257263 (РФ). Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами с использованием этого катализатора / В.Е. Никитин, Т.Б. Микенас, В.А. Захаров. 2005.
10. Пат. № 2356911 (РФ). Способ получения полиэтилена и сополимеров этилена с α -олефинами с широким молекулярно-массовым распределением / В.А. Захаров, Т.Б. Микенас, В.Е. Никитин, А.А. Трегубов, Л.Г. Ечевская, М.А. Мацько. 2009.
11. *Drebushchak V.A.* // *J. Therm. Anal. Calor.* 2004. Vol. 76. P. 941.
12. *Drebushchak V.A.* // *J. Therm. Anal. Calor.* 2005. Vol. 79. P. 213.
13. *Randall J.C.* *Polymer Sequence determination*. New York: Academic, 1977.
14. *Echevskaya L.G., Zakharov V.A., Golovin A.V., Mikenas T.B.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1999. Vol. 200. P. 1434.
15. *Bukatov G.D., Echevskaya L.G., Zakharov V.A.* // *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* / Eds W. Kaminsky, H. Sinn. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1988.
16. *Захаров В.А., Ечевская Л.Г.* // *Высокомолекулярные соединения*. В. 1997. Т. 39. С. 1396.
17. *Echevskaya L.G., Matsko M.A., Mikenas T.B., Zakharov V.A.* // *Polym. Int.* 2006. Vol. 55. P. 165.
18. *Захаров В.А., Ечевская Л.Г., Микенас Т.Б.* // *Высокомолекулярные соединения*. В. 1991. Т. 32. С. 102.
19. *Nikolaeva M.I., Mikenas T.B., Matsko M.A. et al.* // *J. of Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 115. P. 2432.

УДК 542.973

ОПТИМИЗАЦИЯ АЛКИЛФЕНОЛОВ – ПОЛУПРОДУКТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПРИСАДОК НА МАКРОПОРИСТОМ СУЛЬФОКАТИОНИТЕ «AMBERLYST 36 DRY»

© 2010 г. В.Н. Фомин¹,
С.В. Котов², И.М. Зерзева¹,
Г.В. Тимофеева², А.В. Тарасов¹,
А.А. Терехин², Н.С. Котова²,
И.К. Моисеев³

¹ ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок»

² ОАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», Новокуйбышевск

³ НИЧ ГОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»

Введение

Алкилфенолы (АФ) — компоненты диспергирующих присадок к маслам типа детерсол. Исследованиями [1] выявлена их перспективность в качестве мо-

ющих присадок к бензинам. До последнего времени на Новокуйбышевском заводе масел и присадок алкилирование осуществлялось в жидкой фазе в при-