

УДК 541.64:542.952:547.315.2:546(811+821)

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-2-35-40

**ВЛИЯНИЕ ФРАГМЕНТАЦИИ И РЕПЛИКАЦИИ ЧАСТИЦ
НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 1,4-ТРАНС-ПОЛИИЗОПРЕНА
ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
НА ТИТАН-МАГНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

© Н.В. Плотникова

Процессы репликации и фрагментации являются предметом многочисленных исследований в связи с их влиянием на активность катализаторов и на молекулярно-массовые характеристики полимеров и дисперсные характеристики полимерных гранул. Исследованы процессы фрагментации и репликации полимерных гранул 1,4-транс-полиизопрена на самых ранних стадиях полимеризации под действием титан-магниевого катализатора. В течение первых 0.7 с полимеризации репликация частиц выражена незначительно, а изменения в дисперсном составе суспензий полимера связаны с внешней и внутренней фрагментацией, протекающей в условиях высокой активности катализатора. Установлено, что через 0.1 с полимеризации изопрена возникают две фракции полимерных гранул, которые содержат значительно фрагментированные частицы катализатора. С учетом данных метода лазерного рассеяния и седиментации, фрагментацию можно представить как внешний и внутренний процесс. Под внешней фрагментацией понимается фрагментация гранул, которая может затрагивать и фрагментацию частиц катализатора, находящихся внутри этих гранул; под внутренней фрагментацией – фрагментация только частиц катализатора без фрагментации гранулы. Чередование фрагментации всей полимерной гранулы и фрагментации частиц катализатора внутри гранулы при дальнейшем развитии полимеризации приводит к возникновению полимерных гранул, которые, в свою очередь, принимают участие в репликации до глубоких конверсий. Чередование фрагментации внутри полимерной гранулы и фрагментации всей гранулы сопровождается скачкообразным уширением молекулярно-массового распределения, что объясняется колебаниями концентрации активных центров, а также диффузионными затруднениями. Установлено, что фрагментация частиц катализатора внутри полимерной гранулы сопровождается увеличением средних молекулярных масс 1,4-транс-полиизопрена, а фрагментация всей гранулы – их снижением. При этом репликация носит локальный характер в течение 0.6 с полимеризации, а более масштабная репликация начинается вследствие протекания внутренней и внешней фрагментации, а дальнейшее развитие полимеризации сопровождается значительным увеличением размера полимерных гранул. Установлено, что размер полимерных гранул через 1 ч после начала полимеризации превышает размер исходных частиц катализатора в 5 раз, что свидетельствует об усилении репликации на более поздних стадиях полимеризации. Полученные результаты позволяют разработать методы получения более технологичных 1,4-транс-полидиенов за счет регулирования дисперсно-морфологической структуры частиц катализаторов.

Ключевые слова: фрагментация, репликация, гетерогенные катализаторы Циглера-Натта, 1,4-транс-полиизопрен.

Введение. Полимеризация олефинов под влиянием гетерогенных титан-магниевого катализаторов сопровождается фрагментацией и репликацией частиц [1, 2–11]. Фрагментация и репликация оказывают значительное влияние на активность катализаторов и свойства полимеров, а потому являются предметом многих исследований, в том числе в условиях кратковременной полимеризации [12]. Фрагментация протекает под действием полимера, накапли-

вающегося в порах исходных частиц, что приводит к разрушению их структуры и образованию субчастиц, которые по мере увеличения количества полимера на их поверхности становятся ядрами полимерных гранул. В результате взаимодействия растущих гранул происходит репликация, т.е. закономерное повторение растущим полимером дисперсно-морфологической структуры субчастиц катализатора. Явление репликации проявляется тем более значительно,

чем хуже растворимость образующегося полимера, в противном случае фрагментация завершается формированием растворимой сетки из переплетенных макромолекул, в которой распределены фрагментированные частицы катализатора [13]. Поскольку 1,4-транс-полидиены обладают плохой растворимостью в используемых для полимеризации растворителях, процессы фрагментации/репликации будут оказывать влияние на дисперсные характеристики полимерных гранул и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Данная работа посвящена исследованию влияния фрагментации/репликации частиц на молекулярно-массовые характеристики 1,4-транс-полиизопрена, входящего в состав полимерных гранул, при кратковременной полимеризации под действием катализатора $TiCl_4/MgCl_2-Ali-Bu_3$.

Экспериментальная часть. Нанесенный титан-магний катализатор $TiCl_4/MgCl_2-Ali-Bu_3$ ($Al/Ti=35$, 1.97 масс. % Ti) получали в соответствии с работой [23] при взаимодействии порошка металлического магния с *n*-бутилхлоридом и хлоридом титана (IV) с последующей активацией $Ali-Bu_3$. Кратковременную полимеризацию проводили с использованием установки, которая позволяет мгновенно формировать полимеризующийся поток, а затем быстро смешивать его с реагентом, останавливающим процесс. На рис. 1 показаны схема такой установки, ее детальное описание и расчет среднего времени полимеризации, которое в зависимости от длины реактора А составляет от 0.1 до 0.7 с, приведены в работе [14]. Концентрация катализатора (по Ti) составляла 2.1×10^{-4} моль/л, начальная концентрация изопрена 2.0 моль/л.

Для того чтобы зафиксировать распределение полимерных гранул, в самом начале полимеризации реагирующий поток из реактора А должен смешиваться в реакторе Б с таким реагентом, который бы гарантированно дезактивировал активные центры на частицах катализатора, но при этом не растворял их, как это делают спирты. В качестве такого реагента нами использовался циклопентадиен (Ср), который в результате быстрой необратимой координации на активном центре блокирует дальнейший рост цепи. Эксперименты показали, что для полного торможения полимеризации в реакторе Б (см. рис. 1) достаточной концентрацией Ср является 1.7×10^{-3} моль/л. Полученную после по-

следовательного прохождения через реакторы А и Б (см. рис. 1) суспензию гранул подвергали седиментационному фракционированию в цилиндрическом сосуде, который позволяет отбирать фракции частиц определенного диаметра по разной высоте столба оседания в различные моменты времени [15]. Выделенные фракции помещали в стеклянные капсулы, снабженные фильтрами с диаметром пор 0.1 мкм, и проводили экстракцию в аппарате Сокслетта в кипящем *n*-гептане в течение 32 часов. Исследование дисперсного состава суспензий проводили методом лазерного рассеяния на приборе Sald-7101 (Shimadzu). Исследование молекулярных масс полимеров, полученных после экстракции (см. рис. 1), проводили методом ГПХ на приборе Waters GPC-2000 (элюент – хлороформ) с калибровкой по узкодисперсным полистирольным стандартам ($M_w/M_n=1.01$).

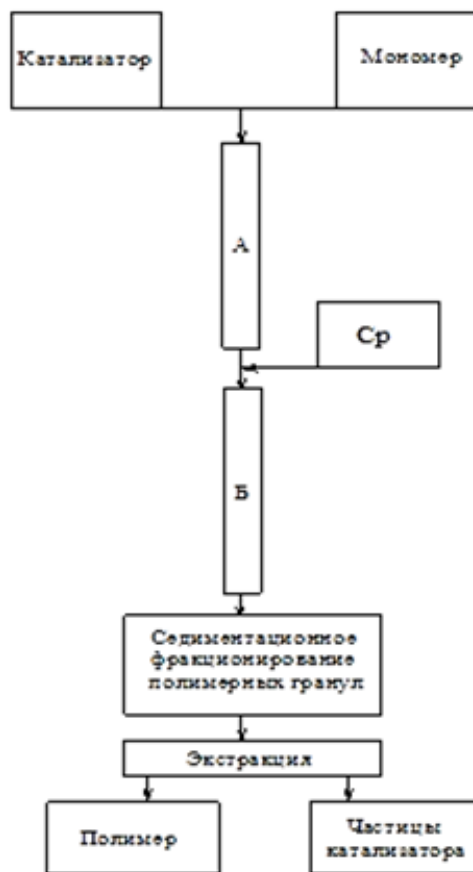


Рис. 1. Схема эксперимента по исследованию дисперсного состава полимерных гранул и частиц катализатора в условиях кратковременной полимеризации. Ср – циклопентадиен

Результаты и их обсуждение. Исследование распределения частиц по размерам показало, что после 0.1 с полимеризации формируют-

ся два типа гранул g_I и g_{II} , которым соответствуют наиболее вероятные значения диаметров: $d_{g,I}=4.7$ мкм и $d_{g,II}=13.1$ мкм. Седиментационное фракционирование позволило установить, что гранулы g_I содержат частицы катализатора c_I диаметром $d_{c,I} = 2.8$ мкм, а гранулы g_{II} включают частицы катализатора c_{II} , у которых максимум распределения приходится на $d_{c,II} = 0.87$ мкм.

На рис. 2 показана динамика изменения диаметров фракций гранул и частиц катализатора при кратковременной полимеризации изопрена. Видно, что размер гранул g_I и g_{II} в течение 0.6 с полимеризации изменяется во взаимнообратном направлении с точкой экстремума в районе 0.4 с. Однако к 0.7 с полимеризации формируется только один тип гранул g_{III} , для которого $d_{g,III} = 7.5$ мкм. В отличие от полимерных гранул размеры субчастиц титан-магниевого катализатора c_I и c_{II} характеризуются интенсивным

снижением. Так, для частиц катализатора c_I к 0.7 с полимеризации отмечается снижение диаметра с 2.5 до 0.7 мкм (рис. 2а). В то же время для частиц c_{II} , соответствующих более крупным гранулам g_{II} , наиболее интенсивное снижение диаметра с 0.87 до 0.25 мкм происходит в течение 0.4 с (рис. 2б). Очевидно, что фрагментации соответствует уменьшение размеров частиц катализатора и(или) полимерных гранул. В то время как репликации соответствует увеличение размера полимерных гранул. Учитывая данные метода лазерного рассеяния и седиментации, фрагментацию можно представить как внешний и внутренний процесс. Под внешней фрагментацией будем понимать фрагментацию гранул, которая может затрагивать и фрагментацию частиц катализатора, находящихся внутри этих гранул; под внутренней фрагментацией – фрагментацию только частиц катализатора без фрагментации гранулы.

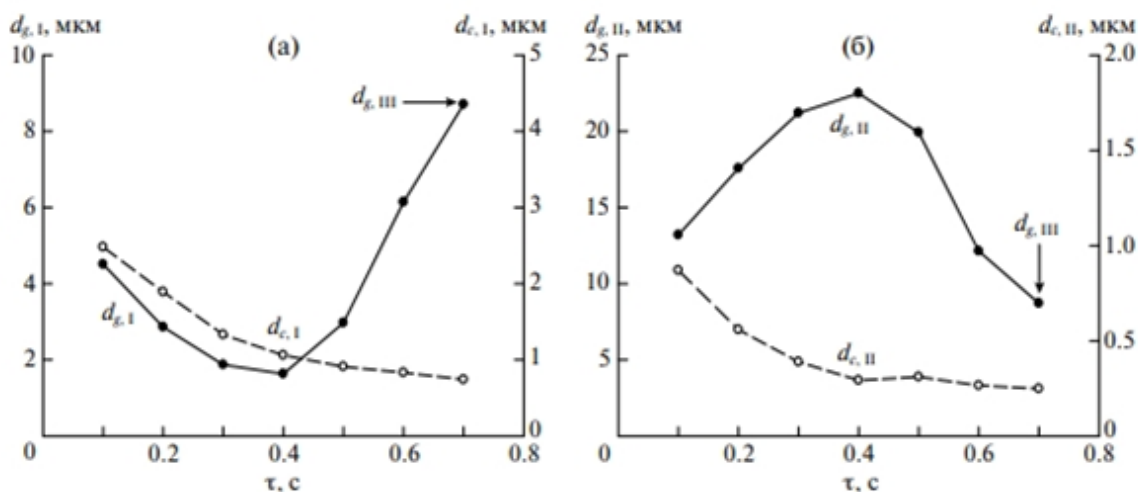


Рис. 2. Размер гранул 1,4-транс-полиизопрена и частиц титан-магниевого катализатора при кратковременной полимеризации

Т а б л и ц а

Среднечисленная молекулярная масса и полидисперсность 1,4-транс-полиизопрена в составе полимерных гранул катализатора $TiCl_4/MgCl_2-Ali-Bu_3$ при кратковременной полимеризации. $P_0=0.38$

τ, c	P_g	P_c	$^a M_{n,I} \times 10^3$	$^a M_{n,II} \times 10^3$	$^a (M_w/M_n)_I$	$^a (M_w/M_n)_{II}$	$^b M_w/M_n$
0.1	0.64	1.87	76.7	82.1	1.21	1.25	1.41
0.2	1.93	1.76	87.2	242.7	1.31	1.33	1.52
0.3	3.87	1.52	95.1	318.2	1.37	1.88	1.67
0.4	5.18	1.27	99.4	188.7	1.35	7.72	6.23
0.5	3.12	0.83	149.5	71.3	1.51	3.82	2.58
0.6	2.47	0.71	175.1	48.9	1.74	2.62	2.47
^B 0.7	1.32	0.68	159.1	159.1	2.38	2.38	2.38

Примечания: ^a – данные ГПХ с разделением полимерных гранул на фракции; ^b – данные ГПХ без разделения полимерных гранул на фракции; ^B – строка относится к гранулам g_{III} .

Как видно из таблицы, в течение 0.1–0.7 с полимеризации для гранул gI характерны постоянный рост значений M_n, I , который несколько усиливается после 0.4 с, и узкое ММР, имеющее некоторую тенденцию к уширению со временем. Вместе с тем для гранул gII интенсивный рост M_n, II наблюдается только в течение 0.3 с полимеризации. За этот небольшой промежуток времени в условиях эксперимента успевают вырасти макромолекулы, для которых $M_n, II = 345800$ и $(M_w/M_n)_{II} = 1.88$. Однако далее происходит существенное снижение средних ММ и уширение ММР, которое коррелирует с уширением распределения гранул по размерам P_g . Из данных таблицы видно, что максимально широкое ММР полимера ($M_w/M_n = 7.72$) формируется к 0.4 с полимеризации, и в этот момент полидисперсность гранул характеризуется значением $P_g = 5.18$. Что касается полидисперсности частиц катализатора P_c , то эта величина весьма интенсивно снижается с 1.67 до 0.62 в течение 0.7 с полимеризации. По сравнению с частицами исходного катализатора, для которых $P_0 = 0.38$, частицы внутри полимерных гранул имеют более широкое распределение по размерам.

Уровень средних ММ 1,4-транс-полиизопрена коррелирует с описанными выше процессами изменения дисперсного состава полимерных гранул и частиц катализатора. Действительно, к 0.1 с полимеризации средние ММ полимера в гранулах gI и gII практически одинаковые (см. табл.). Это свидетельствует о том, что в исследуемом интервале времени активные центры практически не различаются по константе скорости реакции роста. Развитие внутренней фрагментации частиц катализатора сопровождается формированием высокомолекулярного полимера. Такая тенденция видна из усиления прироста средней ММ полимера в период с 0.5 до 0.7 с в составе гранул gI, когда их размер начинает увеличиваться. В свою очередь для процессов внешней фрагментации характерно формирование более низкомолекулярного полимера. Это следует из значений средних ММ образцов 1,4-транс-полиизопрена, выделенных из двух фракций гранул, а также из существенного снижения ММ в условиях внешней фрагментации гранул gII после 0.4 с полимеризации.

Что касается репликации, то из полученных данных видно, что в течение 0.6 с полимеризации этот процесс носит локальный характер, преимущественно в гранулах gII. Более

масштабная репликация начинается после интенсивного протекания внешней и внутренней фрагментации, т.е. с появлением гранул gIII (см. рис. 2). В результате взаимодействия этих гранул дальнейшее протекание полимеризации сопровождается значительным увеличением их размера. Так, через 1 ч полимеризации при выходе продукта $U = 697$ г полимера/г катализатора, $dg_{III} = 124.7$ мкм, т.е. размер полимерных гранул в 5 раз превышает размеры частиц исходного катализатора, а $P_g = 1.65$, что свидетельствует об усилении репликации на более поздних стадиях полимеризации.

Заключение. Наиболее существенные изменения в дисперсном составе суспензий в течение 0.7 с полимеризации связаны с внешней и внутренней фрагментацией. Эти процессы протекают в условиях высокой активности катализатора, что через 0.1 с процесса приводит к возникновению двух фракций полимерных гранул, содержащих значительно фрагментированные частицы катализатора. Далее развитие полимеризации изопрена сопровождается чередованием внешней и внутренней фрагментации на каждой фракции, что приводит к полимерным гранулам, участвующим в масштабной репликации до глубоких конверсий. Полимер, полученный в условиях внешней фрагментации, характеризуется более низким уровнем средних ММ, по сравнению с полимером, сформированным в условиях внутренней фрагментации. Быстрое чередование внешней и внутренней фрагментации сопровождается скачкообразным уширением ММР 1,4-транс-полиизопрена, что связано с колебаниями концентрации активных центров и диффузионными затруднениями. Полученные результаты имеют большое значение для разработки технологических приемов регулирования термопластических свойств 1,4-транс-полиизопрена за счет воздействия на дисперсно-морфологическое строение частиц титан-магниевого катализаторов.

Литература

1. Букатов Г.Д., Сергеев С.А., Захаров В.А., Потапов А.Г. Нанесенные титанмагниевого катализаторы полимеризации пропилена // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. С. 824–832.
2. Boor J. Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization. New York: Academic Press, 1979. P. 576.
3. Букатов Г.Д., Зайковский В.И., Захаров В.А., Крюкова Г.Н., Фенелонов В.Б., Заграфская Р.В.

Морфология гранул полипропилена и ее связь с текстурой треххлористого титана // Высокомолек. соед. (Сер. А). 1982. Т. 24. С. 542.

4. Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Zakharov V.A. Effect of the Structure of Titanium-Magnesium Catalysts on the Morphology of Polyethylene Produced // J. of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. 2017. V. 55. P. 2298–2308.

5. Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Cherepanova S.V., Zakharov V.A. Study of the Composition and Morphology of New Modifications of Titanium-Magnesium Catalysts with Improved Properties in Ethylene Polymerization // J. of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. 2016. V.54. P. 2545–2558.

6. Cecchin G., Marchetti E., Baruzzi G. On the Mechanism of Polypropene Growth over MgCl₂/TiCl₄ Catalyst Systems // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. P. 1987.

7. Zheng X., Pimplapure M.S., Weickert G., Loos J. Influence of Copolymerization on Fragmentation Behavior Using Ziegler-Natta Catalysts // Macromol. Rapid Commun. 2006. V. 27. P. 15.

8. Abboud M., Denifl P., Reichert K.-H. Fragmentation of Ziegler-Natta Catalyst Particles During Propylene Polymerization // Macromol. Mater. Eng. 2005. V. 290. P. 558.

9. Hutchinson R.A., Chen C.M., Ray W.H. Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis X: Modeling of particle growth and morphology // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 44. P. 1389.

10. Мкртчян С.А., Уваров Б.А., Цветкова В.И., Товмасын Ю.М., Чистяков С.О., Рачинский Г.Ф., Дьячковский Ф.С. Закономерности формирования и роста частиц полипропилена и полиэтилена при полимеризации олефинов на нанесенных катализаторах // Высокомолек. соед. Сер. А. 1986. Т. 28. С. 2108.

11. Han J.J., Yoon W.J., Lee H.W., Choi K.Y. Rate and molecular weight distribution modeling of syndiospecific styrene polymerization over silica-supported metallocene catalyst // Polymer. 2008. V. 49. P. 4141–4149.

12. Liu B., Matsuoka H., Terano M. Stereospecific Nature of Active Sites on Ziegler-Natta Catalyst in the Presence of an Internal Electron Donor // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. P. 1.

13. Гречановский В.А., Андрианова Л.Г., Агибалова Л.В., Естрин А.С., Поддубный И.Я. Молекулярный состав «живых» систем, образующихся при полимеризации изопрена под влиянием коллоидно-дисперсного катализатора // Высокомолек. соед. Сер. А. 1980. Т. 22. С. 2112.

14. Мингалеев В.З., Сагитов Д.Р., Япарова А.Г., Чирко К.С., Мингалеева Г.Р., Ионова И.А. Кратковременная полимеризация изопрена под действием титан-магниевого катализатора // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 4. С. 394–399.

15. Мингалеев В.З., Захаров В.П., Захарова Е.М. Влияние дисперсного состава титанового катализатора на кинетическую неоднородность цен-

тров полимеризации изопрена // Высокомолек. соед. Сер. А. 2013. Т. 55. С. 1201.

References

1. Bukatov G.D., Sergeev S.A., Zakharov V.A., Potapov A.G. Supported titanium-magnesium catalysts for propylene polymerization. Kinetika i kataliz, 2008, vol. 49, pp. 824–832.

2. Boor J. Ziegler-Natta catalysts and polymerization. New York: Academic Press, 1979. 576 p.

3. Bukatov G.D., Zaykovsky V.I., Zakharov V.A., Kryukova G.N., Fenelonov V.B., Zagrafskaya R.V. Morphology of polypropylene granules and its association with the titanium (III) texture. Vysokomolekulyarnye soedineniya, A, 1982, vol. 24, p. 542.

4. Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Zakharov V.A. Effect of the structure of titanium-magnesium catalysts on the morphology of polyethylene produced. Journal of Polymer Science, pt. A: Polymer Chemistry, 2017, vol. 55, pp. 2298–2308.

5. Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Cherepanova S.V., Zakharov V.A. Study of the composition and morphology of new modifications of titanium-magnesium catalysts with improved properties in ethylene polymerization. Journal of Polymer Science, pt A: Polymer Chemistry, 2016, vol. 54, pp. 2545–2558.

6. Cecchin G., Marchetti E., Baruzzi G. On the mechanism of polypropene growth over MgCl₂/TiCl₄ catalyst systems. Macromol. Chem. Phys., 2001, vol. 202, p. 1987.

7. Zheng X., Pimplapure M.S., Weickert G., Loos J. Influence of copolymerization on fragmentation behavior using Ziegler-Natta catalysts. Macromol. Rapid Commun., 2006, vol. 27, p. 15.

8. Abboud M., Denifl P., Reichert K.-H. Fragmentation of Ziegler-Natta catalyst particles during propylene polymerization. Macromol. Mater. Eng., 2005, vol. 290, p. 558.

9. Hutchinson R.A., Chen C.M., Ray W.H. Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis X: Modeling of particle growth and morphology. J. Appl. Polym. Sci., 1992, vol. 44, pp. 1389.

10. Mkrтчян С.А., Уваров Б.А., Тсвєткова В.И., Товмасын Ю.М., Чистяков С.О., Рачинский Г.Ф., Дьячковский Ф.С. Formation and growth regularities of polypropylene and polyethylene particles during olefin polymerization on supported catalysts. Vysomolekulyarnye soedineniya, A, 1986, vol. 28, p. 2108.

11. Han J.J., Yoon W.J., Lee H.W., Choi K.Y. Rate and molecular weight distribution modeling of syndiospecific styrene polymerization over silica-supported metallocene catalyst. Polymer, 2008, vol. 49, pp. 4141–4149.

12. Liu B., Matsuoka H., Terano M. Stereospecific nature of active sites on Ziegler-Natta catalyst in the presence of an internal electron donor. Macromol. Rapid Commun., 2001, vol. 22, p. 1.

13. Grechanovsky V.A., Andrianova L.G., Agibalova L.V., Estrin A.S., Poddubny I.Ya. Molecular composition of 'living' systems formed during isoprene polymerization under the impact of colloid-dispersed catalywt. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, A, 1980, vol. 22, pp. 2112.

14. Mingaleev V.Z., Sagitov D.R., Yaparova A.G., Chirko K.S., Mingaleeva G.R., Ionova I.A. Short-term

isoprene polymerization under the effect of titanium-magnesium catalyst. *Kinetika i kataliz*, 2017, vol. 58, no. 4, pp. 394–399.

15. Mingaleev V.Z., Zakharov V.P., Zakharova E.M. The effect of dispersed composition of titanium catalyst on kinetic heterogeneity of isoprene polymerization centers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, A, 2013, vol. 55, p. 1201.

**INFLUENCE OF PARTICLE FRAGMENTATION AND REPLICATION
ON MOLECULAR MASS CHARACTERISTICS OF 1,4-TRANS-POLYISOPRENE
IN SHORT-TERM POLYMERIZATION ON A TITANIUM-MAGNESIUM CATALYST**

© N.V. Plotnikova

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

Replication and fragmentation processes are often subjects to multiple studies because of their effect on both catalysts' activity and on molecular weight of a polymer and on dispersion of polymer granules. We have researched fragmentation and replication processes on polymer granules of trans-1 4-polyisoprene during earliest stages of polymerization in the presence of titan-magnesium catalyst. During the first 0.7s of polymerization the particle replication deemed to be poor, and changes in dispersed composition of polymer suspensions are caused by both internal and external fragmentations occurring in conditions of high catalytic activity. It is established that two fractions of polymer granules with highly fragmented catalyst particles are formed after 0.1s of polymerization of isoprene. Considering the laser scattering method and sediments the fragmentation process may be described as both internal and external. External fragmentation is the one of granules and may affect catalyst particles' fragmentation inside aforementioned granules. Internal fragmentation affects only the catalyst particles' fragmentation without influencing one of granules. Alterations between a fragmentation of a whole polymer granule and a fragmentation of catalyst particles inside only made during the polymerization growth would lead to occurrences of polymer granules that in turn are used in replication till latest conversions. Alterations between a fragmentation inside the polymer granule and a fragmentation of a whole granule is accompanied by spasmodic broadening of molecular weight distribution caused by fluctuations of concentration of active centres and diffusion problems. It is established that average molecular weight of trans-1 4-polyisoprene grows in case of a fragmentation of catalyst particles inside polymer granule and diminishes with a fragmentation of a whole granule. Replication in these cases deemed to be local for the first 0.6s of polymerization and becomes widespread due to internal and external fragmentations. Further polymerization growth is accompanied by a significant increase in polymer granules' size. It is established that one hour of a polymerization process would make polymer granules surpass the size of original catalyst particles in more than five times which points out to strong replication at latest stages of polymerization. Research results would allow to develop new methods of obtaining more technological trans-1 4-polydienes by adjusting dispersional and morphological structures of catalyst particles.

Key words: fragmentation, replication, heterogeneous Ziegler-Natta catalysts, 1,4-trans-polyisoprene.