

УДК 678.743.2

СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ IV ПОКОЛЕНИЯ В СУСПЕНЗИИ

А.А. Трубоченко, Е.П. Мещеряков, Е.О. Коваль, Э.А. Майер

ООО «Томскнефтехим», г. Томск

E-mail: mea@tnhk.ru

Представлены результаты экспериментальной оценки синтеза блок-сополимеров пропилена с этиленом на титанмагниево-катализаторе применительно к технологической схеме производства полипропилена. Приведены условия синтеза и свойства наработанных полимеров. Показана принципиальная возможность производства.

Ключевые слова:

Блок-сополимеры пропилена с этиленом, титанмагнийевый катализатор, полимеризация, свойства полимеров.

Key words:

Propylene-ethylene block copolymer, titanium-magnesium catalyst, polymerization, polymer properties.

Гетерофазные сополимеры (блок-сополимеры) широко используют для изготовления деталей автомобилей, корпусов аккумуляторных батарей, изделий технического и бытового назначения, контактирующих с пищевыми продуктами. Данные материалы применяют также при производстве мебели, тары, корзин, ведер, сидений для стадионов, упаковочных материалов, игрушек, экструзионных листов, выдувных, экструзионных и литевых изделий, плёнок [1].

Наиболее ценными потребительскими свойствами блок-сополимера пропилена с этиленом (БСПЭ) являются высокая эластичность, твердость, прочность и ударопрочность, которые определяются присутствием в составе материала эластомерного компонента, макромолекулы которого содержат от 55 до 75 мол. % этиленовых звеньев [2]. Аморфная высокоэластичная фаза должна быть равномерно распределена в твердой полукристаллической матрице полипропилена (ПП) [3, 4]. Так же как и многие полимеры, БСПЭ обладает стойкостью к воздействию агрессивных сред, тепло- и морозостойкостью (в отличие от ПП), высокими механическими и диэлектрическими свойствами.

Для экспериментальной проверки возможности адаптации технологии получения БСПЭ на новой каталитической системе к действующему оборудованию производства «Полипропилен» ООО «Томскнефтехим» было использовано лабораторное моделирование.

Синтезы опытных образцов проводили в лабораторном реакторе объемом 2,5 л в среде 1 л растворителя (гептана). На первой стадии получали 150...350 г полипропилена при 70 °С и давлении в реакторе 4 ати. Остаточное давление пропилен в реакторе перед началом сополимеризации — 1,1 ати. Для увеличения доли эластомера и получения более однородного по составу сополимера перед началом сополимеризации в реактор добавляли расчетное количество этилена для формирования концентраций мономеров в газовой фазе, близких к стационарным. Стадия сополимеризации проводилась в изотермическом режиме в отсутствие водорода. По ходу сополимеризации вы-

полняли хроматографический анализ газовой фазы вторичного реактора и определяли стационарные концентрации этилена. В табл. 1 приведены данные по составу газовой фазы реактора для стационарных (в условиях динамического равновесия) составов газовой фазы реактора в зависимости от состава используемой газовой смеси ($C_2H_4 + C_3H_6$) при температуре 60 °С. Полученные данные позволяют рассчитывать скорости сополимеризации по каждому мономеру. Из таблицы видно, что увеличение концентрации этилена в мономерной смеси приводит к повышению стационарной концентрации этилена в газовой фазе автоклава (остальные условия синтеза выдерживались постоянными).

Таблица 1. Стационарные концентрации этилена в газовой фазе автоклава при температуре 60 °С в зависимости от состава мономерной смеси при получении БСПЭ на титанмагниево катализаторе (Lynx)

Состав мономерной газовой смеси, об. % этилена	Стационарная концентрация этилена в газовой фазе	
	об. %	мас. %
50	32,0	23,9
65	38,3	29,3
75	47,1	37,2

Варьируемые параметры синтеза:

- температура проведения второй стадии — 50, 60 или 70 °С;
- концентрация водорода на первой стадии;
- соотношения компонентов каталитической системы;
- состав подаваемой в реактор смеси этилена с пропиленом;
- время проведения стадии гомо- и сополимеризации и выход стат-сополимера.

Содержание этиленовых звеньев в БСПЭ оценивали методом ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре «Avatar 370», молекулярно-массовые характеристики образцов определяли с помощью гель-проникающей хроматографии на «Waters-150C», температуру и энтальпию плавления (кристаллизации) и степень кристалличности — мето-

дом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе «NETZCH DSC 200 F3».

Проведена оценка влияния основных значимых технологических параметров на состав и свойства БСПЭ. Эксперименты проводили, изменяя один из факторов при постоянстве остальных.

Концентрация донора

Показано (рис. 1), что с уменьшением мольного соотношения Si/Ti в изученном диапазоне наблюдается увеличение сополимеризующей способности катализатора (возрастает содержание этиленовых звеньев в БСПЭ и количество растворимой фракции в гептане).

Продолжительность стадии гомополимеризации

При снижении продолжительности стадии гомополимеризации с трех часов до двух сополимеризующая способность катализатора увеличивается, о чем свидетельствует увеличение массовой доли стат-сополимера пропилена и этилена (СПЭ) в составе блок-сополимера до 6,8 мас. % и большее содержание этиленовых звеньев в БСПЭ. При этом возрастает и количество растворимой в нефрасе фракции блок-сополимера.

Влияние концентрации водорода

Для регулирования длины полимерной цепи (показатель текучести расплава) блок-сополимера использовался водород, подаваемый на первой стадии. Во вторичный реактор водород обычно не дозируют из-за технологических проблем [5].

Анализ экспериментальных данных показал, что в изученном интервале концентраций водорода (до 6,9 об. %) повышение концентрации H_2 приводит к повышению активности титанмагниевого катализатора (ТМК) на стадии гомо- и сополимеризации при концентрации H_2 до 4 об. % и небольшому снижению активности катализатора при дальнейшем повышении концентрации водорода, при этом соответственно меняется и соотношение наработанного на первой стадии ПП и полученного на второй стадии СПЭ.

Влияние температуры проведения стадии сополимеризации

Экспериментально показано с использованием смесей различного состава, что повышение температуры на стадии сополимеризации пропилена с этиленом ведет к увеличению сополимеризующей способности титан-магниевого катализатора, а также к повышенному экстрагированию аморфной фракции БСПЭ в нефрас. Причем возрастает экстракция именно этиленсодержащей составляющей БСПЭ – СПЭ гептановой фракцией. Так, содержание этиленовых звеньев в растворимой фракции БСПЭ по данным ИК-спектроскопии увеличивается с ростом температуры стадии сополимеризации от 60 до 70 °C с 29,0 до 37,8 мас. %.

Влияние состава используемой мономерной смеси

Заметных отличий в сополимеризующей способности катализатора не выявлено. Наблюдается тенденция к уменьшению количества растворимой

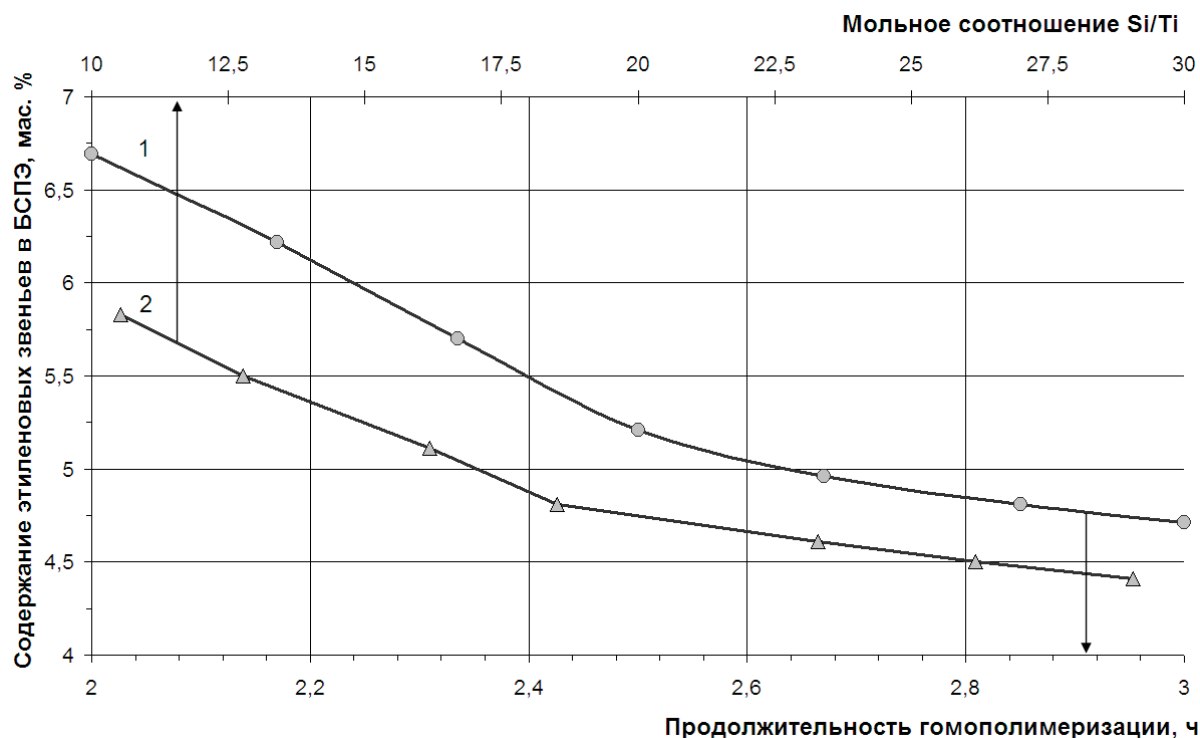


Рис. 1. Зависимость содержания этиленовых звеньев в БСПЭ от продолжительности процесса (1) и мольного соотношения Si/Ti (2). Мономерная смесь с содержанием 65 об. % этилена; мольное соотношение Al/Ti=500; гомополимеризация при 70 °C и сополимеризация при 60 °C

в нефрасе фракции БСПЭ с увеличением концентрации этилена в смеси. Содержание в нефрасе растворимых не превышает технологически допустимого предела в 6 мас. % во всем изученном интервале изменения температуры проведения стадии сополимеризации (50...70 °С).

Влияние продолжительности стадии сополимеризации

С использованием смеси, содержащей 75 об. % этилена, проведены синтезы БСПЭ, отличающиеся только временем проведения стадии сополимеризации (1,5 и 2,0 ч). Результаты свидетельствуют о возможности повышения содержания этиленовых звеньев за счет удлинения продолжительности стадии сополимеризации. Однако максимальная производительность катализатора наблюдается в первые 2...3 ч. В результате по данной технологии с использованием ТМК удастся получить образцы БСПЭ с содержанием этиленовых звеньев не выше 6...8 мас. %.

Анализ массива экспериментальных данных позволил подобрать оптимальные условия стадии гомо- и сополимеризации пропилена и этилена.

Показано, что для обеспечения требуемых характеристик блок-сополимера при использовании технологии с дозировкой смеси мономеров достаточно 15 % эластомерного компонента в БСПЭ (~6 мас. % этиленовых звеньев).

Синтез БСПЭ на ТМК с подачей чистого этилена на стадии сополимеризации, как показали эксперименты, позволяет получить полимер с большим содержанием этиленовых звеньев — до 15 мас. % и большим содержанием СПЭ — до 18 мас. %. Одно из объяснений этому — повышенная активность катализатора на стадии сополимеризации, т. к. константа реакции полимеризации

этилена выше, чем аналогичная для пропилена. По указанным причинам продолжительность стадии сополимеризации можно снизить до 1 ч.

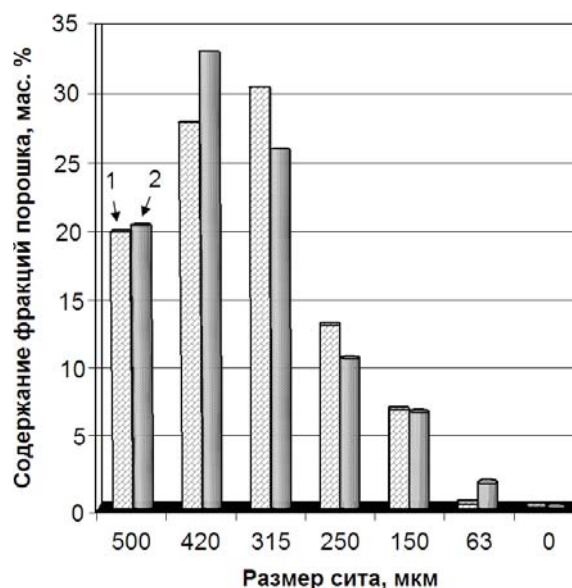


Рис. 2. Характеристическое распределение частиц по размерам для образцов БСПЭ и полипропилена, полученных на ТМК Lynx: 1) БСПЭ; 2) ПП

В табл. 2 приведены характеристики основных физико-механических и теплофизических свойств, а также структуры опытных образцов, полученных на ТМК после подбора оптимальных параметров по технологии компании «Montedison» с дозированием на стадии сополимеризации смеси мономеров (№ 1–3) и по технологии «ТНХК» (№ 4). В последнем случае на стадии сополимеризации дозируют определенное количество этилена в реактор с фиксированным содержанием пропилена после дегаза-

Таблица 2. Физико-механические и теплофизические свойства, структурные характеристики опытных образцов БСПЭ

Параметр	ТМК				МСК
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	
Показатель текучести расплава, г/10 мин	1,5	1,5	1,2	0,9	1,7
Предел текучести при растяжении, МПа	26,5	25,6	25,6	24,6	29,2
Относительное удлинение при пределе текучести, %	7	8	7	7	6
Модуль упругости при растяжении, МПа	970	870	900	960	—
Модуль упругости при изгибе, МПа	1090	1210	1230	1270	1300
Ударная вязкость по Изоду с надрезом при +23 °С, кДж/м ²	38,6	32,0	39	47	18
Температура размягчения по Вика при 10 Н, °С	152	146	152	149	151
Температура изгиба при 1,80 МПа, °С	44	53	53	49	50
Технологическая усадка, %	0,8	0,8	0,9	1,1	1,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,46	0,44	0,49	0,48	0,50
Среднечисловая молекулярная масса, M_n	162643	157464	158886	165953	46800
Среднемассовая молекулярная масса, M_w	647417	632242	704349	757843	363700
Коэффициент полидисперсности, M_w/M_n	3,98	4,02	4,43	4,57	8,3
Температура плавления, °С	165,6	165,4	163,6	165,2	—
Энтальпия плавления, Дж/г	84,5	71,5	84,6	89,5	—
Температура кристаллизации, °С	113,9	115,2	114,2	118,6	—
Энтальпия кристаллизации, Дж/г	89,7	80,8	95,3	93,6	—
Степень кристалличности, %	43,8	41,2	40,4	44,8	—

Примечание: образцы № 1–3 получены с использованием мономерных смесей, содержащих 50, 65, 75 об. % этилена соответственно, а образец № 4 — с использованием на стадии сополимеризации чистого этилена. МСК — микросферический катализатор.

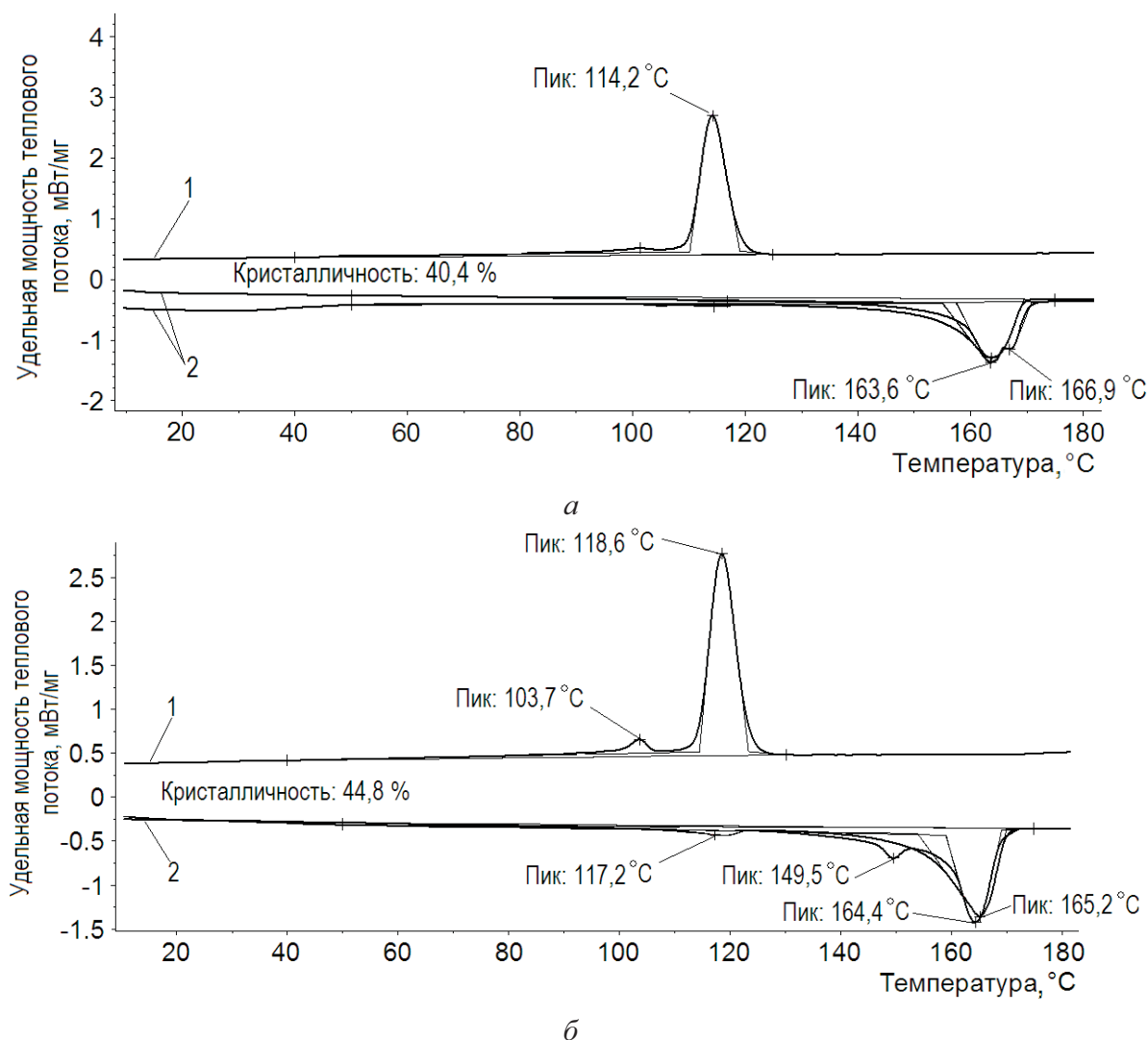


Рис. 3. Термограммы фазовых переходов образцов № 3 (а) и № 4 (б): 1) кристаллизация; 2) плавление

ции. Видно, что образцы достаточно однородны, имеют близкие структурные и молекулярные характеристики и сопоставимые свойства, соответствующие требованиям ТУ 2211-051-05796653-99. Степень полидисперсности образца, синтезированного на микросферическом катализаторе, существенно выше.

Температура плавления образцов близка к температуре плавления ПП (165 °С), в то же время значения степени кристалличности ниже по сравнению с гомополимером, для которого она составляет примерно 50...52 %.

Для оценки технологичности порошков БСПЭ проведено исследование гранулометрического состава образцов в сравнении с ПП (рис. 2).

Гранулометрическое распределение порошков БСПЭ и ПП близко (рис. 2), насыпная плотность находится в интервале 0,44...0,50 г/см³. Содержание фракции порошка с размером частиц менее 0,063 мм у образцов БСПЭ, полученных на катализаторе Lnpх, довольно низкое – до 0,1 мас. % для образцов с показателем текучести расплава до

7,5 г/10 мин, что близко к аналогичному показателю для импортных аналогов.

Для сравнения структурных особенностей БСПЭ, полученного по различным технологиям, на рис. 3 для образцов № 3 и 4 представлены термограммы.

Анализ кривых плавления и кристаллизации для образца № 3 показывает, что при дозировании смеси мономеров образец имеет более однородную структуру. В отличие от кривых для образца № 4 пик, свидетельствующий о наличии фазы кристаллического полиэтилена (температура плавления около 120 °С), слабо выражен, а пик с температурой плавления около 150 °С, говорящий о наличии низкокристаллического полипропилена, отсутствует.

Выводы

1. Проведены модельные эксперименты по определению оптимальных параметров технологического процесса синтеза блок-сополимера пропилена с этиленом на новой каталитической системе применительно к производству «Полипропилен».

2. Осуществлена оценка влияния основных значимых технологических параметров на состав и свойства блок-сополимера пропилена с этиленом.
3. Показана возможность варьирования состава стат-сополимера и его доли в блок-сополимере пропилена с этиленом, что позволяет получать конечные продукты с ценными заданными свойствами для конкретного потребителя.
4. Установлена возможность промышленного получения блок-сополимеров пропилена с этиленом в ООО «Томскнефтехим» на принципиально новом для производства «Полипропилен» титанмагниевого катализаторе серии Lupx с использованием различных схем проведения стадии сополимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юртаев О.Н., Коврига В.В. ОАО «Томский нефтехимический завод» // Пластические массы. – 2002. – № 4. – С. 2–12.
2. Дудченко В.К., Власов А.В., Зыков В.В. Моделирование полупериодической суспензионной технологии синтеза блок-сополимера пропилена и этилена // Пластические массы. – 2004. – № 5. – С. 13–18.
3. Polypropylen. The Definitive User's Guide and Databook / Ed. C. Maier, T. Calafut. – Norwich: Plastics Design Library, 1998. – 372 p.
4. Тихонов И.Б., Сондер Н.Е., Сухих Г. Л. Модифицирующая способность высших α -олефинов при синтезе гетерофазного сополимера пропилена с этиленом // Пластические массы. – 1991. – № 6. – С. 9–11.
5. Грозная Э.Н., Иванчура В.Л., Иволгин В.Я. Разработка технологических основ производства блок-сополимера пропилена с этиленом контролируемой реологии // Пластические массы. – 2004. – № 5. – С. 28–30.

Поступила 16.03.2011 г.