ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2023, том 42, № 11, с. 48–53

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 535.71

ДВУХСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ РЕАКТОРНЫХ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2023 г. А. Н. Клямкина[1], П. М. Недорезова[1, *], А. М. Аладышев[1]

[1]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия*

**E-mail: polned@mail.ru*

Поступила в редакцию 30.06.2022;
после доработки 08.09.2022;
принята в печать 20.09.2022

Разработан простой метод двухстадийного синтеза в одном реакторе на одном катализаторе гетерофазных термоэластопластов на основе изотактического полипропилена и сополимера этилена с пропиленом или терполимера этилена с пропиленом и 1,4-гексадиеном. Получены материалы, которые, в зависимости от состава, обладают хорошими эластомерными свойствами или являются термопластами. Полимеры, в которых звенья этилена образуют длинные последовательности, обладают наилучшим комплексом основных характеристик: высокими значениями модуля упругости, прочности, относительного удлинения при разрыве и низкой остаточной деформацией.

Ключевые слова: реакторные гетерофазные полимеры, полипропилен, титан-магниевый катализатор, сополимеризация, пропилен, этилен, 1,4-гексадиен, теплофизические и механические свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X23110055, **EDN:** VDZRIG

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к многокомпонентным полимерным композициям, с помощью которых можно получать материалы с самыми разнообразными свойствами, непрерывно возрастает [1–4]. Известно, что введение в изотактический полипропилен (ИПП) эластомерной фазы позволяет получать термопластичные материалы, которые сочетают эластичные свойства при обычных температурах эксплуатации со способностью к переработке при температурах, превышающих их температуру плавления [5, 6]. Для получения материалов с улучшенным балансом свойств на основе полипропилена в промышленности широко используется двухреакторный способ синтеза [7].

Цель настоящей работы – разработка метода двухстадийного синтеза в одном реакторе на одном катализаторе гетерофазных термоэластопластов на основе ИПП и сополимера этилена с пропиленом или терполимера этилена с пропиленом и 1,4-гексадиеном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

1. Пропилен и этилен полимеризационной степени чистоты (99.9 об.%) использовали без дополнительной очистки.

2. 1,4-Гексадиен (смесь цис- и трансизомеров) компании Sigma-Aldrich (USA) высушивали над CaH_2 и перегоняли перед использованием.

3. Титан-магниевый катализатор (ТМК) $TiCl_4/D_1/MgCl_2$, где D_1 – смесь дибутилфталата с этилбензоатом; содержание Ti – 2.9 мас.%.

4. Сокатализатор триэтилалюминий ($AlEt_3$) компании Sigma-Aldrich (USA), использовали без дополнительной очистки в виде 90%-ного раствора в гексане.

5. Внешний донор (D_2) – пропилтриметоксисилан (ПТМС) компании Sigma-Aldrich (USA), высушенный на молекулярных ситах и перегнанный в токе аргона, использовали в виде 10%-ного раствора в гексане.

6. Водород электролитический очищали на Cr–Ni-катализаторе при 150°C и затем пропускали через колонки, содержащие молекулярные сита, при скорости потока газа 5 л · ч$^{-1}$.

Методика эксперимента

Для получения гетерофазных реакторных полимеров был разработан двухстадийный способ, который заключается в последовательной гомополимеризации пропилена (1-я стадия) и сополимеризации этилена и пропилена или тройной полимеризации этилена с пропиленом и 1,4-гексадиеном

(2-я стадия). Синтез гетерофазных реакторных полимеров проводили в реакторе автоклавного типа из нержавеющей стали объемом 0.4 л, снабженным механической мешалкой. Предварительно реактор вакуумировали. Первую стадию процесса – гомополимеризацию пропилена проводили при 50 °C в режиме полного заполнения системы жидким мономером. В реактор с жидким пропиленом при температуре полимеризации и перемешивании реакционной среды последовательно подавали $AlEt_3$, донор (пропилтриметоксисилан) и титан-магниевый катализатор. Полимеризацию проводили при постоянном давлении пропилена. В качестве регулятора молекулярной массы полимера в некоторых опытах использовали водород.

Вторую стадию двухстадийного синтеза – сополимеризацию этилен–пропилен или терполимеризацию этилен–пропилен–1,4-гексадиен, проводили после гомополимеризации пропилена. Для осуществления второй стадии синтеза давление в реакторе снижали до давления насыщенного пара пропилена при температуре полимеризации (50 °C). Затем в систему вводили этилен до заданного давления, которое в ходе опыта поддерживали постоянным путем непрерывного введения дополнительного количества этилена. Давление этилена в разных опытах варьировали от 10 до 30 атм. Концентрацию этилена в жидком пропилене оценивали по уравнению Генри, основываясь на данных по растворимости этилена в н-гептане при 50 °C ($K_Г^э$ = 0.097 моль · л$^{-1}$ · атм$^{-1}$) [8], $[C_2H_4] = K_Г^э P_э = K_Г^э(P_{общ} - P_{пр})$, где $K_Г^э$ – константа Генри, $P_{общ}$ – общее давление в реакторе, $P_э$ и $P_{пр}$ – парциальные давления этилена и пропилена соответственно.

При проведении 2-й стадии в присутствии диена рассчитанное количество 1,4-гексадиена вводили в реакционную зону после подачи этилена. Синтезированные полимеры отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме при 60 °C.

Анализ полимеров

Образцы полимеров исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе 1720 FTIR производства компании Perkin-Elmer (USA). Спектры тонких пленок записывали при разрешении 2 см$^{-1}$. Содержание этилена в образцах определяли по относительной интенсивности полос абсорбции при 720 и 1377 см$^{-1}$ [9].

Эндотермы плавления синтезированных полимеров записывали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-7 производства компании Perkin-Elmer (USA). Образцы массой 3–8 мг нагревали до 180 °C в токе азота со скоростью 10 °C · мин$^{-1}$. Второе сканирование проводили после охлаждения образца в калориметре со скоростью 10 °C · мин$^{-1}$ до комнатной температуры и последующего нагревания. Погрешность измерения не более 3%. Разделение пиков плавления проводили по методу Фрейзера–Сузуки с помощью программы Netzsch Peak Separation для термического анализа.

Содержание диена в терполимере определяли методом озонирования двойных связей на приборе АДС-5М (Россия) [10, 11]. Чувствительность прибора – 10^{-12} моль двойных связей на 1 г. Использовали растворы терполимеров в CCl_4 с концентрацией 1.5–2.5 г · дм$^{-3}$. Показатель текучести расплава полимеров (ПТР) определяли на приборе ИИРТ-5 (Россия) при 190°C и нагрузке в 21.6 кг.

Образцы для испытания механических свойств готовили методом горячего прессования полимеров при температуре 190 °C и давлении 10 МПа со скоростью охлаждения 20 °C · мин$^{-1}$. В качестве стабилизатора использовали антиоксидант Irganox в количестве 0.5 мас.%. Испытания проводили при 20 °C на разрывной машине Instron 1122 в режиме одноосного растяжения образцов (сечение – 0.6 · 5 мм, длина – 35 мм) со скоростью 50 мм · мин$^{-1}$ [12]. Погрешность измерения механических свойств составляет ~10%. В качестве меры эластичности использовали остаточное удлинение, ε_{100}, выраженное в процентах и определяемое из уравнения $\varepsilon_{100} = (L_1 - L_0)/L_0 \cdot 100$, где L_1 – конечная длина образца после снятия нагрузки при растяжении на 100%, а L_0 — исходная длина образца. Все механические характеристики основаны на среднем значении не менее пяти образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия двухстадийного синтеза гетерофазных полимеров приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, ведение этилена после гомополимеризации пропилена приводит к увеличению активности каталитической системы, что может быть связано с модифицированием активных центров или увеличением их числа [13]. В нашем случае активация каталитической системы, скорее всего, является следствием повышения концентрации активных центров после предварительной полимеризации пропилена. Это подтверждается результатами исследования последовательной гомо- и сополимеризации этилена и пропилена с применением ТМК методом ингибированной полимеризации с CO [14]. Введение диена в реакционную зону на второй стадии приводит к суще-

Таблица 1. **Условия синтеза гетерофазных полимеров**

№ опыта	[ТМК], г · дм$^{-3}$	[Et_3Al], г · дм$^{-3}$	Al/D_2	[C_2H_4], моль · дм$^{-3}$	[Диен], моль · дм$^{-3}$	2-я стадия	
						время, мин	активность, кг/г Ti · ч
1	0.031	0.39	15	1.1	–	90	117
2	0.064	0.83	16	2.1	–	93	165
3	0.035	0.51	19	2.1	0.06	79	97
4	0.034	0.66	16	2.1	0.11	54	48
5	0.035	0.65	15	4.7	0.12	19	43
6*	0.036	0.82	16	4.5	0.09	58	157

Примечания: температура полимеризации – 50°С, концентрация пропилена – 11.4 моль · дм$^{-3}$; активность каталитической системы при гомополимеризации пропилена (1-я стадия) – 80–86 кг/г Ti · ч.
* Опыт № 6 проведен в присутствии водорода, [H_2] = 1.9 ·10^{-2} моль · дм$^{-3}$.

Таблица 2. **Состав гетерофазных композиций**

№ опыта	[ИПП], мас.%	Состав реакционной среды на 2-й стадии, [C_3H_6] = 11,4 моль · дм$^{-3}$		[C_2H_4] в гетерофазном полимере, мас.%	Состав со(тер)полимера	
		[C_2H_4], моль · дм$^{-3}$	[диен], моль · дм$^{-3}$		[C_2H_4], мас.%	диен, мас.%
1	20	1,1	–	32.0	40	–
2	12	2.1	–	73.9	84	–
3	40	2.1	0.06	19.8	33	0.2
4	34	2.1	0.11	8.4	11	0.6
5	52	4.7	0.12	6.2	13	0.9
6	30	4.5	0.09	14.7	21	0.2

ственному снижению скорости полимеризации от 165 до 43 кг/г Ti · ч.

Для регулирования молекулярной массы синтезируемого полимера в некоторых опытах в реактор на начальном этапе вводили водород. Введение водорода приводит к росту активности каталитической системы, которая становится сравнимой с активностью при проведении второй стадии без диена. Наблюдаемый эффект возрастания активности объясняется индуцированной водородом активацией так называемых “спящих” активных центров, образовавшихся при 2,1-внедрении молекулы пропилена в растущую полимерную цепь и их реактивацией при взаимодействии с водородом [15, 16]. Составы синтезированных гетерофазных полимеров приведены в табл. 2.

Значительное различие в реакционной способности этилена и пропилена находит свое отражение в составах синтезированных сополимеров. Например, в опыте № 1 даже при соотношении в мономерной смеси [C_3H_6] : [C_2H_4] ~ 10 в сополимере [C_3H_6] : [C_2H_4] составляет ~1 (содержание этилена – 40 мас.%). Увеличение содержания диена в реакционной среде приводит к снижению количества этилена, внедренного в полимерную цепь. Действительно, при одинаковой концентрации этилена (опыты №№ 2–4) составы синтезированных полимеров существенно отличаются: в отсутствии диена содержание этилена в эластомерной фазе составляет 84 мас.%, а в образце № 4 – всего 11 мас.%. Увеличение содержания этилена в реакционной смеси более, чем в 2 раза при высокой концентрации диена (опыт № 5) приводит к образованию полимера с содержанием этилена 13 мас.%. Были получены гетерофазные полимеры с содержанием этилена в эластомерной фазе от 11 до 84 мас.% и содержанием диена 0.2–0.9 мас.%.

Термическое поведение исследованных композиций иллюстрируется термограммами, полученными методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Термограммы при первом плавлении образцов (опыты №№ 2–4) приведены на рис. 1, при втором – на рис. 2. На термограммах всех образцов, как при первом, так и при втором нагреве, наблюдается высокотемпературный пик I различной интенсивности в ин-

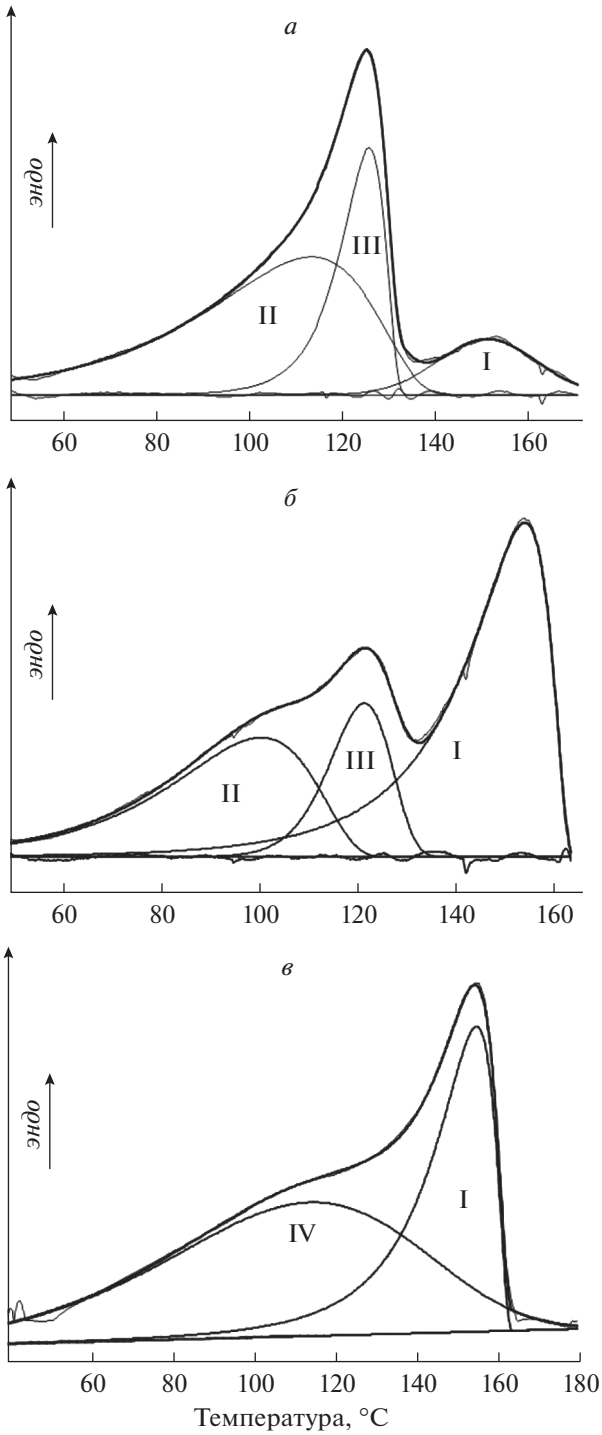

Рис. 1. Термограммы 1-го плавления гетерофазных полимеров № 2 (*а*), № 3 (*б*) и № 4 (*в*) из табл. 1.

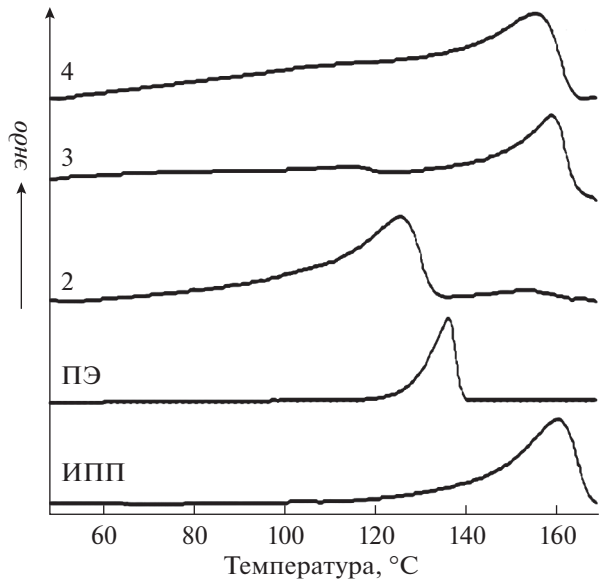

Рис. 2. Термограммы 2-го плавления гетерофазных полимеров (опыты №№ 2–4 из табл. 1), полиэтилена (ПЭ) и ИПП.

тервале 158–160 °С, который относится к плавлению α-модификации ИПП. При первом плавлении на кривых ДСК образцов №2 и №3 также присутствует пик II в области низких температур, который сдвигается от 100 до 110°С с увеличением содержания этилена в полимере и отсутствует на термограммах при втором плавлении. Подобные пики в исследуемых системах могут быть связаны с плавлением кристаллических доменов полиэтилена. В полимере с самым высоким содержанием этилена (образец № 2), как при первом, так и при втором плавлении имеется ярко выраженный пик III при 120 °С, соответствующий плавлению длинных этиленовых последовательностей. Подобный пик отсутствует в образце № 4 с низким содержанием этилена. Вместо этого имеется интенсивный широкий пик IV, относящийся к плавлению статистического сополимера этилена с пропиленом. Это указывает на то, что этилен в полимере находится, в основном, в виде коротких последовательностей звеньев. Иная картина наблюдается при исследовании образца № 3. Во время первого плавления на кривой ДСК присутствует пик III при 120 °С. Однако во время второго плавления этот пик практически незаметен. Можно предположить, что в этом полимере звенья этилена образуют сравнительно длинные последовательности, способные к складыванию и/или образованию ламелей.

В табл. 3 приведены рассчитанные из диаграмм растяжения механические характеристики синтезированных гетерофазных полимеров. Можно видеть, что полученные полимеры характеризуются широким спектром деформационно-прочностных характеристик, которые определяются главным образом составом композиций.

Изотактический ПП деформируется с локализацией пластического течения и образованием

Таблица 3. **Деформационно-прочностные свойства гетерофазных полимеров**

№ образца	[ИПП], мас.%	Этилен в со(тер)полимере мас.%	E, МПа	$\sigma_т$, МПа	$\varepsilon_т$, %	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	$\varepsilon_{ост}$, %
2	12	84	45	–	–	17.0	659	37.2
3	40	33	888	–	–	30.5	767	31
4	34	11	472	12.7	18.6	29.2	602	57
5	52	13	506	14.9	17.7	34.5	608	67
6*	30	21	625	13.2	9.1	20.3	580	69
7**	100	–	1196	28.0	9.7	40.5	590	85

Примечания: E – модуль упругости, $\sigma_т$ и $\varepsilon_т$ – напряжение и деформация при пределе текучести, $\sigma_р$ и $\varepsilon_р$ – напряжение и деформация при разрушении, $\varepsilon_{ост}$ – остаточная деформация после растяжения на 100%.
* Образец № 6 получен в присутствии водорода.
** Образец № 7 – изотактический ПП.

шейки. Для диаграммы растяжения ИПП характерно наличие ярко выраженного пика текучести. Полимеры с низким содержанием этилена, как и гомополимер, деформируются с образованием шейки, при этом снижаются модуль упругости E и предел текучести $\sigma_т$. С увеличением содержания этилена в гетерофазном полимере характер диаграмм растяжения существенно меняется. Для таких полимеров характерна тенденция к пластическому течению, которое развивается без образования пика текучести. Как правило, это характерно для более эластичных материалов. Предельные удлинения для всех образцов повышаются по сравнению с ИПП, причем более значительно в случае полимеров, проявляющих тенденцию к гомогенному деформированию. Материалы с высоким содержанием этилена обладают хорошими эластомерными свойствами. Следует отметить, что образец № 3, в котором звенья этилена образуют длинные этиленовые последовательности, обладает оптимальным комплексом свойств: высокими значениями модуля упругости, прочности, относительного удлинения при разрыве и низкой остаточной деформацией. С другой стороны, материалы с низким содержанием этилена в эластомерной фазе (образцы №№ 4–6) проявляют себя как термопласты (имеют предел текучести). Введение водорода в реакционную смесь (образец №6) приводит к снижению молекулярной массы гетерофазного полимера (к увеличению ПТР с 0.01 до 3.45). При этом деформационно-прочностные характеристики полимера остаются на высоком уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ двухстадийного синтеза гетерофазных термоэластопластов на основе ИПП и этилен-пропиленового со(тер)полимера, который позволяет получать полимерные материалы с широким диапазоном характеристик. Синтезированы термоэластопласты, характеризующиеся высокими значениями модуля упругости, прочности и относительного удлинения при разрыве и низкой остаточной деформацией. Метод двухстадийного синтеза в одном реакторе композиций на основе полипропилена является перспективным для дальнейших исследований с использованием каталитических систем различного типа.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thermoplastic Elastomers. Premium market research report. *Global Information, Inc.* 2021; https://www.giiresearch.com/report/go912435-thermoplastic-elastomers.html
2. *Dong Hui, Zhong Jing, Isayev Avraam I.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 259.
3. *Wanga Weiyu, Lua Wei, Goodwina Andrew et al.* // Prog. Polym. Science. 2019. V. 95. P. 1.
4. *Ушакова Т.М., Старчак Е.Е., Гостев С.С. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 66.
5. *Prut E.V., Erina N.A., Karger-Kocsis J., Medintseva T.I.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 109. P. 1212.
6. *Мединцева Т.И., Сергеев А.И., Шилкина Н.Г., Прут Э.В.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 61.
7. *Galli P., Vecellio G.* // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2004. V. 42. P. 396.

8. *Мешкова И.Н., Ладыгина Т.А., Ушакова Т.М., Новокшонова Л.А.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2002. V. 44. № 8. P. 1310.

9. *Nowlin T.E., Kissin Y.V., Wagner K.P.* // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1988. V. 26. № 3. P. 755.

10. *Лисицын Д.М., Позняк Т.И., Разумовский С.Д.* // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 1049.

11. *Аладышев А. М., Клямкина А. Н., Недорезова П. М., Киселева Е.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 56.

12. *Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Мединцева Т.И. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 56.

13. *Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Гульцева Н.М. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2008. Т. 50. № 11. С. 1985.

14. *Ushakova T.M., Gul'tseva N.M., Meshkova I.N., Gavrilov Yu.A.* // Polimery. 1994. V. 39. № 10. P. 102.

15. *Аладышев А.М., Исиченко О.П., Недорезова П.М. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1708.

16. *Kissin Y.V., Rishina L.A.* // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2001. V. 40. P. 1353.