

На правах рукописи



**Батыршин Айрат Зайтунович**

**Особенности полимеризация пропилена в жидком мономере  
в присутствии отечественных титан-магниевых катализаторов ТМК-ИК**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Научно-технологическом центре ПАО "Нижнекамскнефтехим", в федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН) в лаборатории каталитической полимеризации, в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) в лаборатории металлоорганического катализа.

Научный руководитель: **Салахов Ильдар Ильгизович**  
кандидат технических наук  
начальник исследовательской лаборатории  
полиолефинов Научно-технологического  
центра ПАО «Нижнекамскнефтехим»

Официальные оппоненты: **Давлетбаева Ильсия Муллаяновна**  
доктор химических наук, профессор  
ФГБОУ ВО «Казанский национальный  
исследовательский технологический  
университет», гл.н.с.

**Седов Игорь Владимирович**  
кандидат химических наук  
ФГБУН Институт проблем химической  
физики Российской академии наук,  
заведующий химико-технологическим отделом

Ведущая организация: ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук (г. Москва)

Защита состоится «17» октября 2019 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.234.01 при ИНХС РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИНХС РАН и на официальном сайте [http: www.ips.ac.ru](http://www.ips.ac.ru)

Отзывы на диссертацию и автореферат направлять по e-mail: [dissovet@ips.ac.ru](mailto:dissovet@ips.ac.ru)

Автореферат разослан «02» августа 2019 года.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Сорокина Е.Ю.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В химии высокомолекулярных соединений важной задачей является разработка эффективных методов синтеза полимеров с заданными свойствами, в частности, полипропилена (ПП). Ежегодный выпуск ПП в РФ составляет по данным 2018 года 1,4 млн. тонн, его производство постоянно увеличивается, одновременно растёт и потребление титан-магниевого катализатора (ТМК) синтеза изотактического ПП. В России отсутствует промышленное производство ТМК, поэтому разработка и всестороннее исследование эффективных отечественных ТМК до сих пор является стратегической задачей химической промышленности РФ. Такая работа подразумевает проведение исследования полимеризации пропилена и создание материалов на основе изотактического ПП с улучшенными свойствами, поиск и разработку эффективных каталитических систем, обладающих высокой стереоспецифичностью, продуктивностью, откликом на водород и наилучшей морфологией дисперсных частиц.

Современные каталитические системы на основе ТМК для полимеризации пропилена представляют собой сложную комбинацию компонентов:  $TiCl_4/D_1/MgCl_2+TЭА/D_2$  (где  $D_1$  и  $D_2$  – внутренние и внешние электронодонорные соединения, сокатализатор ТЭА – триэтилалюминий). Путем варьирования природы внутренних и внешних доноров, модифицируя ТМК, можно регулировать характеристики синтезируемого ПП и получать материал с заданными свойствами. Наибольшее распространение в производстве ПП получили ТМК, содержащие в качестве внутреннего донора фталаты, а в качестве внешнего донора – алкоксисиланы (АС). В последнее время наблюдается тенденция к использованию нефталатных ТМК, что обусловлено ограничениями и требованиями европейского регламента REACH.

В Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук были разработаны оригинальные катализаторы полимеризации пропилена ТМК-ИК. Для того, чтобы оценить реальный потенциал их промышленного применения необходимо провести систематические исследования отечественного катализатора в реакции полимеризации пропилена в жидком мономере, синтезировать ТМК-ИК с фталатными и нефталатными донорами, исследовать влияние их состава на микро- и макроструктуру и физико-механические свойства целевого продукта (полипропилена), а также сопоставить свойства ТМК-ИК с лучшими зарубежными промышленными аналогами ТМК-LB, предоставленные компанией «LyondellBasell» (Нидерланды).

**Цель работы** – провести систематическое сравнительное исследование полимеризации пропилена в жидком мономере на отечественных титан-магневых катализаторах ТМК-ИК и зарубежных ТМК-LB, установить зависимости характеристик полипропилена от природы внутреннего и внешнего донора, а также разработать рекомендации по применению отечественных катализаторов для производства ПП с улучшенными потребительскими свойствами и необходимым балансом вязкостных и ударопрочностных свойств.

Для достижения этой цели необходимо было решить ряд задач:

1. Провести исследование свойств, включая морфологию, отечественных и зарубежных образцов фталатных ТМК при полимеризации пропилена в жидком мономере, установить влияние концентраций мономера, водорода и внешнего донора, температуры и времени реакции, рассчитать кинетические параметры реакции полимеризации.
2. Исследовать полимеризацию пропилена в жидком мономере на ТМК-ИК с нефталатным внутренним донором (9,9-бис(метоксиметил)флуорена) и требуемым гранулометрическим составом катализатора.

3. Исследовать влияние внешнего донора (метокси- и этоксисиланов) в каталитических системах на основе ТМК на характеристики ПП, полученного в жидкой фазе мономера.

4. Исследовать для образцов ПП, полученных в присутствии отечественных ТМК-ИК с разным сочетанием внутренних и внешних доноров, основные характеристики: изотактичность, кристалличность, показатель текучести расплава (ПТР), молекулярно-массовое распределение, физико-механические свойства.

5. Рекомендовать области применения полипропиленов, синтезированных в жидком мономере с использованием эффективных отечественных ТМК-ИК.

**Научная новизна.** Впервые исследована полимеризация пропилена в жидком мономере на ТМК-ИК с разными парами внутренних и внешних электронодоноров. Установлены кинетические закономерности полимеризации пропилена при различных условиях и показано, что, варьируя условия реакции, можно регулировать характеристики синтезируемого ПП в широком интервале.

Впервые исследовано влияние морфологии дисперсных частиц титан-магниевого катализатора ТМК-ИК на гранулометрический состав порошка ПП, полученного в жидком мономере. Установлено, что с увеличением размера частиц катализатора пропорционально повышается средний размер частиц порошка ПП, гранулометрическое распределение частиц остается узким. Катализатор ТМК-ИК с размером частиц более 40 мкм является предпочтительным для промышленного производства ПП в жидком мономере.

Впервые изучен процесс полимеризации пропилена в жидком мономере на нефталатном катализаторе ТМК-ИК с 9,9-бис(метоксиметил)флуореном в качестве внутреннего донора с крупным размером частиц (47 мкм) в присутствии различных алкоксисилановых внешних доноров. Показано, что катализатор с нефталатным внутренним донором более чувствителен к водороду и менее чувствителен к содержанию внешнего донора по сравнению с фталатным катализатором.

Для полипропилена, полученного на ТМК-ИК с фталатными, 1,3-диэфирным и сукцинатным внутренними донорами и алкоксисилановыми внешними донорами, установлены зависимости между изотактичностью, термическими, молекулярно-массовыми характеристиками и физико-механическими (ударопрочностными) свойствами.

**Практическая ценность.** Предложены и исследованы для промышленного синтеза ПП в жидком мономере перспективные отечественные титан-магневые катализаторы на основе фталатных и нефталатных доноров с контролируемой морфологией частиц катализатора и полимера. Разработана технология получения ПП с высокими физико-механическими свойствами, которая состоит в использовании специальных сочетаний внутренних и внешних доноров титан-магниевого каталитического системы и выбранных оптимальных условиях полимеризации.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены и обсуждались на научных конференциях: VIII международная конференция «Инновационные нефтехимические технологии – 2012» (Нижекамск, Россия, 2012), V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» (Республика Алтай, Россия, 2015), IX международная научно-практическая конференция «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии» (Нижекамск, Россия, 2016), V Российская конференция с международным участием, посвященная памяти академика В.Н. Ипатьева «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, Россия, 2016), VI Всероссийская научная конференция

«Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, Россия, 2018).

**Публикации работы.** По материалам диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых российских и зарубежных журналах, тезисы 5-ти докладов, представленных на конференциях, получен 1 патент на полезную модель.

**Объем и структура работы.** Общий объем диссертации составляет 153 стр. машинописного текста, включающих 16 таблиц и 47 рисунков. Список литературы содержит 136 наименований. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы и приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования.

**Глава 1** представляет собой обзор публикаций и патентов отечественных и зарубежных исследователей в области полимеризации пропилена и использования каталитических систем, на основании анализа литературных данных сформулированы основные задачи диссертационной работы, определены научные и практические аспекты.

**Глава 2** включает описание характеристик и свойств используемых продуктов и материалов для полимеризации жидкого пропилена, методы анализа синтезированных полимеров, методики приготовления каталитической системы на основе ТМК с разными электронодонорными компонентами.

Во всех лабораторных экспериментах использовали сжиженный пропилен и газообразный водород производства ПАО «Нижнекамскнефтехим», которые очищали от каталитических ядов с помощью гетерогенных катализаторов с промолтерами процесса химической сорбции, а также молекулярными ситами 3А/4А. Используемый сокатализатор – ТЭА с содержанием основного вещества не менее 96 % производится на ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Образцы ТМК (ИК-8-21) на микросферическом носителе, различающиеся размером частиц, были синтезированы в лаборатории каталитической полимеризации ИК СО РАН (патент РФ №2191196). Промышленные коммерческие образцы ТМК на носителе предоставлены компанией «LyondellBasell» (Нидерланды) (ТМК-LB).

Образцы ТМК (ИК-8-21) были синтезированы и исследованы с внутренними донорами D<sub>1</sub> 3-х типов: дибутилфталат и диизобутилфталат; 9,9'-бис(метоксиметил)флуорен в качестве простого 1,3-диэфира. Для сравнения использованы коммерческие ТМК «LyondellBasell» с внутренними донорами: диизобутилфталат и диэтил-2,3-диизопротилсукцинат (диэтиловый эфир замещенной янтарной кислоты).

В качестве внешних доноров D<sub>2</sub> были исследованы 10 разных силанов: метокси- и этоксисиланы с содержанием основного вещества не менее 98 %: дициклопентилдиметоксисилан (ДЦПДМС), диизопротилдиметоксисилан (ДИПДМС), диизобутилдиметоксисилан (ДИБДМС) и дифенилдиметокси-силан (ДФДМС), циклогексилметилдиметоксисилан (ЦГМДМС), *n*-пропилтриметоксисилан (*n*-ПТМС); изобутилтриэтоксисилан (ИБТЭС), винилтриэтоксисилан (ВТС), диэтиламинотриэтоксисилан (ДЭАТЭС) и тетраэтоксисилан (ТЭС).

Полимеризацию жидкого пропилена вели в реакторе объемом 5 дм<sup>3</sup>, снабженном перемешивающим устройством и рубашкой для поддержания заданной температуры.

Условия реакции варьировали:  $C_M = 61 \div 403$  г/л ( $m_{C_3H_6} = 300 \div 1300$  г);  $Al/Ti = 500 \div 3000$  (мол.); количество водорода от 0 до 0.31 моль;  $Al/Si = 10 \div 40$  (мол.);  $T_{гкм} = 40 \div 90$  °С;  $t_{гкм} = 5 \div 120$  мин.

Средний размер частиц и распределение частиц по размерам (SPAN), использованных в работе ТМК, до полимеризации определяли лазерным анализатором размеров частиц «Mastersizer 2000». После реакции полимеризации частицы порошка ПП анализировали гранулометрическим методом на просеивающей машине «Octagon Digital» согласно ASTM D 1921 и расчетным методом определяли SPAN.

Образцы ПП анализировали методом ГПХ (в ИК СО РАН), на высокотемпературном хроматографе «Polymerlab 220» (колонки PL Gel Olexis, подвижная фаза – трихлорбензол, скорость потока 1 см<sup>3</sup>/мин, при температуре 160 °С).

ПТР полимера определяли в соответствии с ASTM 1238 на экструзионном пластометре «Ray-Ran 5SA» при 2.16 кг.

Индекс изотактичности ПП (I.I.) определяли путем растворения пробы в *o*-ксилоле, при последующем охлаждении раствора до 25°С в контролируемых условиях, отделении твердой фазы фильтрацией, выпаривании *o*-ксилола из раствора и определении доли атактической фракции ПП, растворимой в ксилоле (X.S., мас. %); величину I.I. рассчитывали как  $I.I. = 100 - X.S.$  (мас. %). Исследование образцов ПП методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) выполнено на приборе «DSC 204F1 Phoenix» согласно ASTM D 3418. Упругие и деформационно-прочностные свойства в отлитых образцах ПП оценивали с помощью следующих характеристик: модуля упругости при изгибе ( $E_{и}$ ) согласно ASTM D 790, прочность ( $\sigma_p$ ) и относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon_p$ ) согласно ASTM D 638, ударную вязкость по Шарпи при + 23°С ( $A_{23^\circ C}$ ) с надрезом согласно ASTM D 256.

**В главе 3** представлены результаты исследований полимеризации пропилена в жидком мономере в присутствии нанесённых ТМК и установленные закономерности взаимосвязи свойств катализаторов с характеристиками ПП.

В настоящей работе в основу синтеза изотактического ПП заложен процесс полимеризации пропилена в жидком мономере в присутствии каталитической системы  $TiCl_4$ /фталат/ $MgCl_2 + TЭА$ /алкоксисилан, близкий к наиболее распространенной технологии получения полипропилена «Сферипол» (компания «LyondellBasell») с титан-магниевым катализатором, полученным способом «охлаждение эмульсии хлорида магния». Нами исследована активность и характеристики ТМК, полученного способом «осаждение носителя при взаимодействии магниорганического соединения с алкоксисодержащими реагентами», в максимально близких к промышленным условиям полимеризации пропилена, т.е. синтез проводили в жидком мономере и в стальном реакторе специальной узкой цилиндрической конструкции. Этот ТМК разработан для газофазного процесса полимеризации пропилена.

### **Влияние морфологии и состава катализатора ТМК на размер частиц и характеристики ПП**

В таблице 1 приведены данные по ТМК различных производителей и характеристики ПП, полученных с их участием. Как видно, зарубежные катализаторы компании «LyondellBasell» обеспечивают синтез ПП высокой изотактичности (I.I. на уровне 96÷97 %) и проявляют высокую активность ( $W_a = 56 \div 58$  кг ПП/г кат.), высокую чувствительность к водороду, катализаторы с крупным размером частиц (45÷65 мкм) образуют частицы ПП сферической формы (1740÷2500 мкм) (см. фотографии ниже).

Таблица 1. Характеристики ПП, полученного в присутствии различных ТМК<sup>(1)</sup>.

Образец ТМК	Тип D <sub>1</sub>	$d_{50}^{\text{кат}}$ , мкм	I.I., %	W <sub>a</sub> <sup>(2)</sup>	ПТР, г/10мин	$D_{50}^{\text{ПП}}$ , мкм	SPAN	Примечание
ТМК-LB-111	ДИБФ	45	97.2	58	6.3	1740	0.5÷0.7	ЖФ <sup>(3)</sup>
ТМК-LB-118	ДИБФ	65	96.4	56	8.4	2500	0.5÷0.7	ЖФ <sup>(3)</sup> + ГФ <sup>(4)</sup>
ТМК-ИК-8-21 (Б)	ДБФ	<b>20</b>	<b>98.2</b>	<b>63</b>	<b>3.8</b>	<b>800</b>	<b>0.4</b>	<b>ГФ<sup>(5)</sup></b>

<sup>(1)</sup> Условия полимеризации:  $m_{C_3H_6} = 1300$  г;  $m_{\text{кат}} = 0.015$  г; Al/Si = 20 (мол.);  $C_{TЭА} = 2.5$  ммоль/л;  $V_{H_2} - 3.5$  л (0.15 моль);  $t_{\text{пм}} - 120$  мин.;  $T_{\text{пм}} - 70$  °С; D<sub>2</sub> – ЦГМДМС. <sup>(2)</sup> Выход, кг ПП/г кат. <sup>(3)</sup> Жидкофазный процесс в среде мономера. <sup>(4)</sup> Газофазный процесс (комбинированный процесс с ЖФ). <sup>(5)</sup> Катализатор для газофазного процесса.

Отечественный катализатор ИК-8-21 (Б), разработанный для газофазного процесса ПП, имеет в 2-3 раза меньший средний размер частиц, показывает высокую активность в полимеризации в жидком пропилене ( $W_a > 60$  кг ПП/г кат.) и обеспечивает синтез ПП высокой изотактичности (>98 %). При этом отечественный ТМК, по сравнению с импортным, обладает лучшим SPAN, но низким значением среднего размера частиц ( $D_{50}^{\text{ПП}} = 800$  мкм), что ограничивает его использование в промышленном процессе «Сферипол». Технология получения катализаторов ИК-8-21 позволяет регулировать средний размер частиц ТМК. Из данных табл. 2 следует, что средний размер частиц ТМК (ИК-8-21) можно регулировать в широком диапазоне от 20 до 64 мкм (ТМК-1 ÷ ТМК-5) и получать частицы полипропилена заданного размера.

При этом введение в ТМК внутреннего донора с разветвлённым алкильным радикалом (образец ТМК-6) позволило повысить чувствительность катализатора к водороду (увеличить ПТР) и получить образец ТМК, близкий к импортному аналогу по активности, стереоспецифичности, ПТР и среднему размеру частиц образующегося порошка ПП.

Замена ДБФ на ДИБФ в D<sub>1</sub> не привела к изменению величины SPAN. В то же время из приведённых фотографий видно, что по форме частицы ПП различаются: для импортного характерна сферическая, а для порошка ПП, синтезированного на отечественном ТМК – сфероидальная, что является отличительной особенностью способов получения нанесённого ТМК.

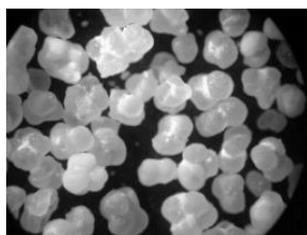
Таблица 2. Характеристики ПП, полученного на ТМК ИК-8-21 с различным средним размером частиц<sup>(1)</sup>.

Образец	Тип D <sub>1</sub>	Содерж., %			$d_{50}^{\text{кат}}$ , мкм	I.I., %	W <sub>a</sub>	ПТР	$D_{50}^{\text{ПП}}$ , мкм	SPAN	$M_w$	$M_w/M_n$
		Ti	Mg	D <sub>1</sub>								
ТМК-LB-111	ДИБФ	2.5	19	9.2	45	97.2	58	6.3	1820	0.7	285	4.0
ТМК-1 (Б)	ДБФ	2.5	19.2	11.8	20	98.2	63	3.8	800	0.4	400	4.5
ТМК-2	ДБФ	2.2	18.3	9.7	34	98.3	60	4.1	1270	0.3	380	4.6
ТМК-3 (В)	ДБФ	2.5	17.7	10.2	<b>47</b>	<b>98.0</b>	<b>57</b>	<b>3.9</b>	<b>1720</b>	<b>0.4</b>	<b>490</b>	<b>4.9</b>
ТМК-4	ДБФ	2.4	18.5	9.2	62	97.9	52	4.2	2100	0.4	375	4.6
ТМК-5	ДБФ	2.5	18.0	10.5	64	98.1	48	4.0	2280	0.4	385	4.4
ТМК-6	ДИБФ	2.5	17.4	8.6	<b>50</b>	<b>97.1</b>	<b>56</b>	<b>6.2</b>	<b>1890</b>	<b>0.4</b>	<b>330</b>	<b>4.8</b>

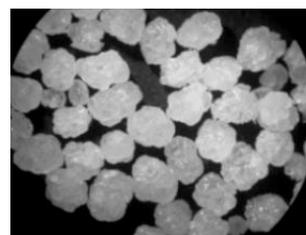
(1) Стандартные условия полимеризации (см. табл.1);



ПП на ТМК-LB-111  
45 мкм, сферический



ПП на ТМК-ИК-8-21 (Б)  
20 мкм, сфероидальный



ПП на ТМК-ИК-8-21 (В)  
47 мкм сфероидальный

Фотографии частиц полипропилена, полученного на импортном ТМК LB и отечественном ТМК ИК-8-21 с различным размером частиц.

Физико-механические характеристики образцов ПП, полученных на ТМК с разным средним размером частиц, показали, что при близких значениях ПТР не наблюдается их существенного изменения, они остаются на одном уровне.

Таким образом, результаты исследований отечественного ТМК, полученного осаждением носителя при взаимодействии МОС с алкоксисодержащими реагентами, показали, что данным способом возможно достичь требуемой морфологии частиц катализатора (на уровне 47-64 мкм) при сохранении узкого SPAN и получить высокий выход ПП с высокой изотактичностью. Полученные результаты позволили перейти к следующему этапу работы по изучению кинетики полимеризации на этих катализаторах.

### Влияние условий полимеризации и кинетические параметры

**Влияние температуры** ( $T_{\text{пм}}$ ) на полимеризацию пропилена с ТМК-3  $\text{TiCl}_4/\text{ДБФ}/\text{MgCl}_2 + \text{ТЭА}/\text{ЦГМДМС}$  показано на рис. 1. Наиболее высокую активность ТМК показал в интервале 70-90 °С, выход ПП составил 58 кг ПП/г кат. Кривая зависимости изотактичности ПП имеет схожий характер с изменением активности ТМК, при этом в интервале 70-80 °С наблюдается наибольшая стереоспецифичность каталитической системы.

Исследование молекулярных и вязкостных характеристик синтезированных образцов ПП позволило установить, что зависимость этих характеристик от  $T_{\text{пм}}$  носит сложный характер: для  $M_w$  и ПТР кривые имеют максимум и минимум в диапазоне 60÷80 °С, соответственно. При уменьшении  $T_{\text{пм}}$  с 90 °С до 60 °С наблюдается увеличение  $M_w$  и, соответственно, снижение ПТР.

Это согласуется с литературными данными, описывающими увеличение  $M_w$  с уменьшением  $T_{\text{пм}}$  при суспензионной полимеризации олефинов на разных катализаторах. Полидисперсность ( $M_w/M_n$ ) при  $T_{\text{пм}}$  70÷90 °С изменяется незначительно и несколько увеличивается при снижении  $T_{\text{пм}}$  от 60 до 40 °С.

**Влияние концентрации водорода и мономера.** Полимеризация жидкого пропилена на ТМК-3 показала невысокую активность катализаторов (рис. 2), которая существенно увеличивается (на ~40 %) в присутствии  $\text{H}_2$  (0.15 моль). При дальнейшем росте

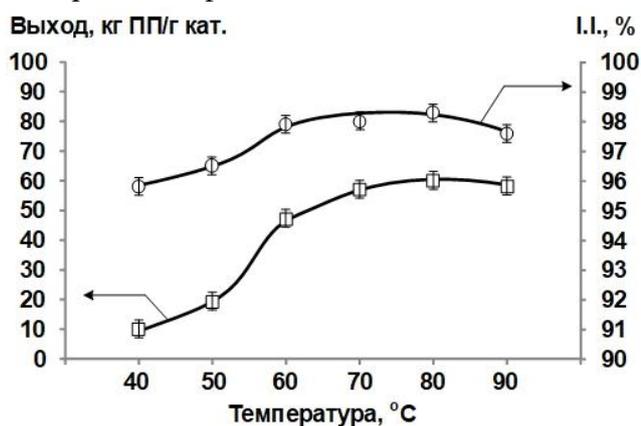


Рис. 1. Зависимость активности ТМК ( $W_a$ ) и изотактичности ПП (I.I.) от  $T_{\text{пм}}$

концентрации  $H_2$  в системе до 0.21 моля активность достигает максимального значения, но уже при 0.31 моля происходит незначительное снижение. Увеличение  $C_{H_2}$  в системе ведет к ожидаемому уменьшению ММ и, соответственно, росту значений ПТР вследствие реакции переноса цепи на водород.

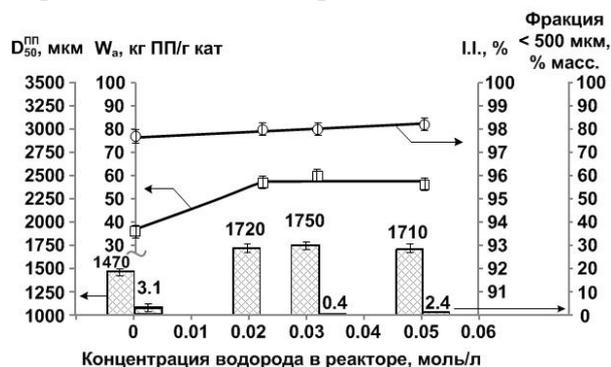


Рис. 2. Зависимость  $W_a$ , I.I. и морфологии ПП от  $C_{H_2}$ .

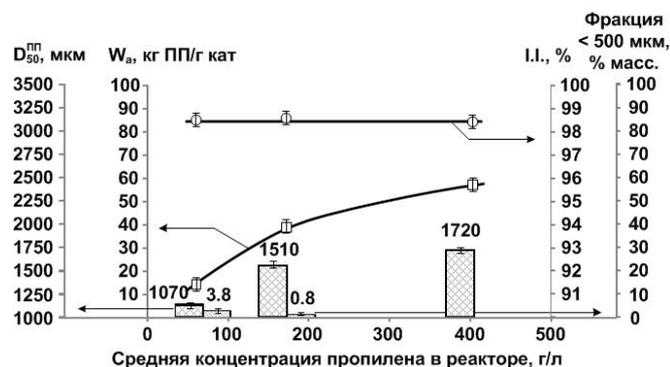


Рис. 3. Зависимость  $W_a$ , I.I. и морфологии ПП от  $C_m$ .

В экспериментах с пониженной **концентрацией мономера** (рис. 3) объем жидкой фазы в реакторе поддерживали добавлением пропана. Выход ПП линейно возрастал с увеличением  $C_m$ , т.е. наблюдается первый порядок скорости полимеризации по концентрации мономера. При снижении  $C_m$  происходит уменьшение  $M_w$ , а  $M_w/M_n$  изменяется незначительно. Это обусловлено увеличением соотношения концентраций  $C_{H_2}/C_m$ , т.к.  $C_{H_2}$  постоянна, а  $C_m$  снижается. Изменение изотактичности ПП при варьировании содержания водорода и мономера не наблюдается. С увеличением **продолжительности** полимеризации ( $t_{пм}$ ) изотактичность и выход ПП линейно возрастают, что указывает на стабильность активности ТМК во времени. С увеличением  $t_{пм}$  происходит незначительное увеличение  $M_w$  и уменьшение значений ПТР ПП, а также сужение ММР.

**Влияние содержания ТЭА и  $D_2$ .** При полимеризации пропилена на исследуемой каталитической системе при прочих равных условиях ( $Al/Si = 20$ , мол.) выход ПП заметным образом зависит от **содержания сокатализатора ТЭА** ( $C_{Al}$ ). Активность возрастает с увеличением мольного соотношения  $Al/Ti$  с выходом на плато в интервале  $1000 \div 1500$ , дальнейшее повышение приводит к некоторому её снижению. Изотактичность ПП существенно не изменяется в пределах  $Al/Ti = 500 \div 3000$  мол. Изменение мольного соотношения ТЭА/ $D_2$  путем уменьшения **концентрации внешнего электронодонорного соединения** ( $Al/Si$  с 5 до 40, мол) показало, что при прочих равных условиях активность полимеризационной системы возрастает, изотактичность ПП и ММ снижаются.

**Морфология образующегося порошка ПП.** Под влиянием различных условий полимеризации пропилена в жидком мономере морфология порошка ПП изменяется следующим образом: с увеличением  $T_{пм}$ ,  $t_{пм}$ ,  $C_m$ ,  $C_{H_2}$ ,  $C_{Al}$  и  $C_{D_2}$  средний размер частиц ПП возрастает. В тоже время для  $T_{пм}$  и  $C_{H_2}$  выявлены максимальные значения, после которых происходит снижение. Схожие закономерности наблюдаются и для более мелких частиц ПП (менее 500 мкм), при этом пылевидная фракция ПП (размер менее 200 мкм) в гранулометрическом составе порошков отсутствует при варьировании условий полимеризации. Установлено, что ТМК в исследованных пределах условий полимеризации формируют частицы ПП с узким гранулометрическим составом. Это является очевидным преимуществом с точки зрения технологичности катализатора полимеризации в жидком

мономере, т.к. от этого будет зависеть стабильность и длительность работы промышленных установок.

В рамках работы проведен расчет некоторых кинетических параметров процесса полимеризации пропилена в жидком мономере для ТМК-3 и определен порядок реакции по  $H_2$  (табл. 3). Энергия активации реакции роста полимерной цепи составила 59.6 кДж/моль (14.2 ккал/моль). Отметим, что в работе *Патера и др.* для ТМК, полученных иным способом, путём «охлаждения эмульсии хлорида магния», в жидком пропилене в интервале 40-80 °С значения  $E_a$  составили от 52,2 до 77,7 кДж/моль. Расчет зависимости значений  $M_n$  от  $C_{H_2}$  в логарифмических координатах дает дробное значение порядка реакции  $n=0.7$ .

**Таблица 3.** Кинетические параметры полимеризации пропилена в жидком мономере для  $TiCl_4/ДБФ/MgCl_2+ТЭА/ЦГМДМС$ .

$E_a$ , кДж/моль	$k_{пер}^H$ , л/моль·с	$k_{миг}$ , 1/с	$k_{пер}^{Al}$ , л <sup>0.5</sup> ·моль <sup>-0.5</sup> ·с <sup>-1</sup>
<b>59.6</b>	<b>163</b>	<b>13.4</b>	<b>95</b>

$E_a$  - энергия активации реакции роста цепи для интервала от 40 до 70 °С;  $k_{пер}^H$  и  $k_{пер}^{Al}$  - константы скорости реакции переноса цепи на водород и ТЭА, соответственно;  $k_{миг}$  - константа скорости миграции;

### Влияние внутреннего донора на свойства ТМК и характеристики ПП

С целью синтеза ПП с необходимыми характеристиками было изучено влияние на полимеризацию мономера титан-магниевых каталитических систем, содержащих различные комбинации внутренних и внешних доноров, определяющих стереоспецифичность и активность катализатора, а также характеристики образующегося полимера. На первом этапе проведено исследование влияния **природы внутреннего донора** на свойства ТМК и ПП.

Стереоспецифичность и активность каталитической системы  $TiCl_4/D_1/MgCl_2 + ТЭА$  при полимеризации пропилена в отсутствие внешнего донора снижается в следующем ряду внутренних доноров:

<b>D<sub>1</sub></b>	<b>БММФ</b>	<b>ДЭДИПС</b>	<b>ДИБФ</b>
Изотактичность, %	96.7	93.6	66.3
Активность, кгПП/г кат	63	58	34

При добавлении  $D_2$  стереоспецифичность системы  $TiCl_4/D_1/MgCl_2 + ТЭА/ЦГМДМС$  при полимеризации пропилена в зависимости от **внутреннего донора** снижается в том же ряду, а активность, напротив, повышается:

<b>D<sub>1</sub></b>	<b>БММФ</b>	<b>ДЭДИПС</b>	<b>ДИБФ</b>
Изотактичность, %	98.3	97.5	96.8
Активность, кг ПП/г кат	46	45	50

Показано, что без  $D_2$  ТМК с ДИБФ имеет низкую стереоспецифичность, что связано с удалением фталата из катализатора при его взаимодействии с ТЭА в процессе полимеризации. Высокая изотактичность ПП в случае ТМК с БММФ в качестве внутреннего донора обеспечивает высокую стереоспецифичность без внешнего донора. Это связано с тем, что 1,3-диэфир в отличие от фталатов не удаляется из катализатора при взаимодействии с ТЭА. Изотактичность ПП в случае ТМК с сукцинатом ниже, чем в случае 1,3-диэфира, но значительно выше, чем в случае фталата. Из полученных данных сделан вывод, что

чувствительность катализаторов к внешним донорам будет максимальной в случае фталатов и минимальной в случае 1,3-диэфира. Также из полученных результатов видно, что активность фталатного катализатора без  $D_2$  является невысокой и существенно увеличивается в присутствии внешнего донора (ЦГМДМС). Отметим, что одновременно с этим стереоспецифичность каталитической системы также значительно увеличивается. Активность нефталатных ТМК без внешнего донора, наоборот, является максимальной и заметно снижается в присутствии  $D_2$ . При этом стереоспецифичность каталитической системы увеличивается в малой степени. Для фталатного ТМК внешний донор замещает удаляемый фталат и сохраняет высокую активность и высокую стереоспецифичность активных центров (АЦ). В случае слабо удаляемых внутренних доноров внешний донор может частично адсорбироваться на АЦ и приводить к снижению активности каталитической системы.

**Показатель текучести расплава (ПТР)** полиолефинов является одним из наиболее важных и часто применяемых показателей реологии полимера, который связан со **среднемассовой молекулярной массой  $M_w$** . Ниже приведена сравнительная оценка ПТР для образцов ПП, полученных на каталитической системе с разными внутренними  $D_1$  без и с ЦГМДМС:

Внешний \ Внутренний донор	ПТР, г/10 мин		
	БММФ	ДЭДИПС	ДИБФ
Без внешнего донора	12.0	2.7	50
с ЦГМДМС	8.0	2.0	7.0

Показано, что фталатный ТМК, как и отмечалось выше, обладает высокой чувствительностью к внешним донорам по сравнению с нефталатными ТМК.

Исследование молекулярных характеристик ПП позволило установить, что ширина ММР зависит от типа внутреннего донора ТМК. Так, если для фталатных ТМК значение  $M_w/M_n$  равно 4.1, то для ТМК с флуореновым донором ММР более узкое – 3.1, а для ТМК с сукцинатным донором полидисперность становится выше – 6.3. Вид кривых на рис. 4 подтверждает влияние внутреннего донора, его природы на ширину ММР.

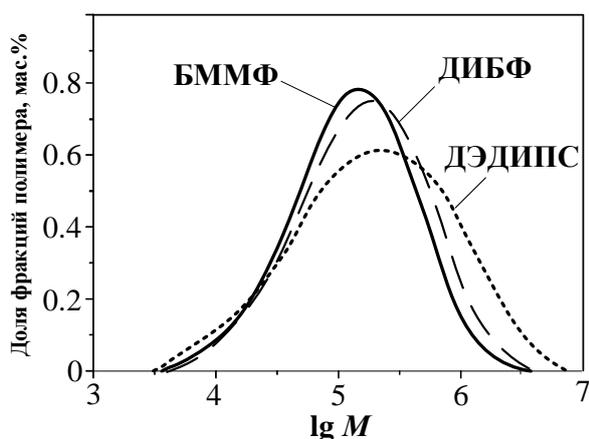


Рис. 4. Вид кривых ММР ПП.

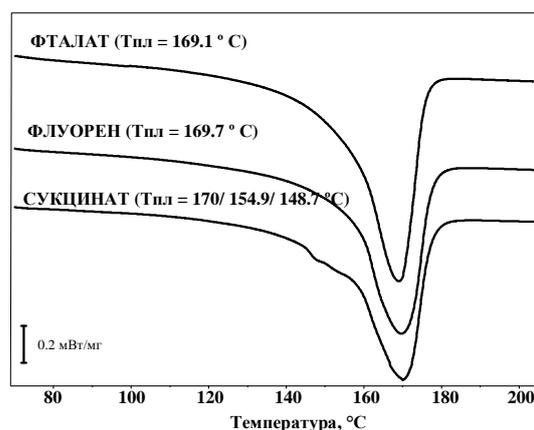


Рис. 5. ДСК-термограммы ПП.

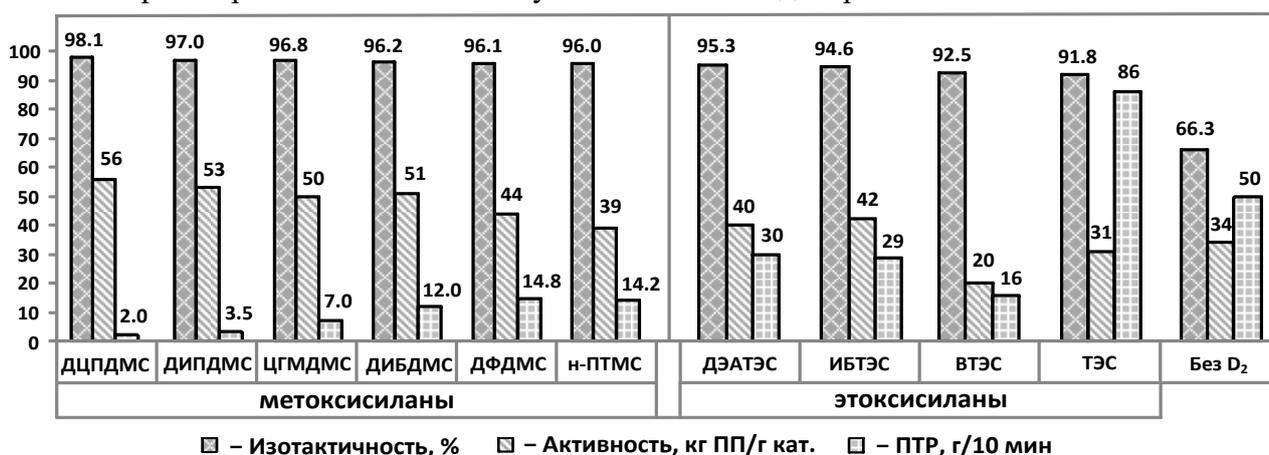
Одним из информативных методов исследований надмолекулярной структуры ПП является дифференциальная сканирующая калориметрия. Для изотактического ПП характерно несколько модификаций полиморфных структур:  $\alpha_1$ -,  $\alpha_2$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификации. Такие полиморфные структуры ПП легко обнаруживаются методом ДСК при нескольких

циклах «нагревание-охлаждение». Хорошо известно, что образцы изотактического ПП высокой стереорегулярности при обычных скоростях кристаллизации образуют преимущественно кристаллиты  $\alpha_1$ -модификации. Выявлено, что у образцов ПП, полученных на нефталатных катализаторах с  $D_2$  (ЦГМДМС), значения  $T_{пл}$  и кристалличности( $\chi$ ) немного выше, а температура кристаллизации ( $T_{кр}$ ) ниже, чем у полимеров, синтезированных на фталатных катализаторах (Рис. 5).

Установлено, что для образцов ПП, полученных на ТМК с фталатом и 1,3-диэфиром в присутствии  $D_2$ (ЦГМДМС) характерно наличие одного фазового перехода в области от 169 до 170°C, что свидетельствует об образовании ПП с кристаллической фазой  $\alpha_1$ -модификации. Однако при использовании сукцината в качестве внутреннего донора на кривой ДСК полимера появляются дополнительные низкотемпературные пики плавления при 148.7 и 154.9°C, относящиеся к плавлению менее стабильной  $\beta$ -модификации. Выявлены интересные особенности в процессе кристаллизации для фталатных и нефталатных ТМК, обусловленные различием в стереорегулярности и молекулярно-массовых характеристиках ПП.

### Влияние внешних доноров на свойства ТМК и ПП

На втором этапе проведено исследование влияния природы внешнего донора на свойства ТМК и образующегося ПП. Учитывая, что фталатный ТМК обладает высокой чувствительностью к внешним донорам по сравнению с нефталатными ТМК, эксперименты проводились с титан-магниевым катализатором, содержащим диизобутилфталат с целью выявления наиболее эффективных  $D_2$  с точки зрения придания преимуществ каталитическим свойствам – активности и стереоспецифичности. В качестве  $D_2$  использовали алкоксисиланы, обладающие двумя и более алкоксигруппами и с разными типами углеводородных заместителей (алифатические, ароматические, алициклические, аминные и винильные группы): метоксисиланы и этоксисиланы. Свойства каталитических систем с разными донорами сравнивали между собой и со свойствами ТМК без внешнего донора. Показано (Рис. 6), что введение исследуемых доноров в полимеризационную систему приводит к значительному росту  $I.I.$  полимера по сравнению с ТМК в отсутствие внешнего донора.



**Рис. 6.** Влияние внешнего донора (метоксисиланов и этоксисиланов) на активность ТМК и характеристики ПП. Условия полимеризации (см. табл.1).

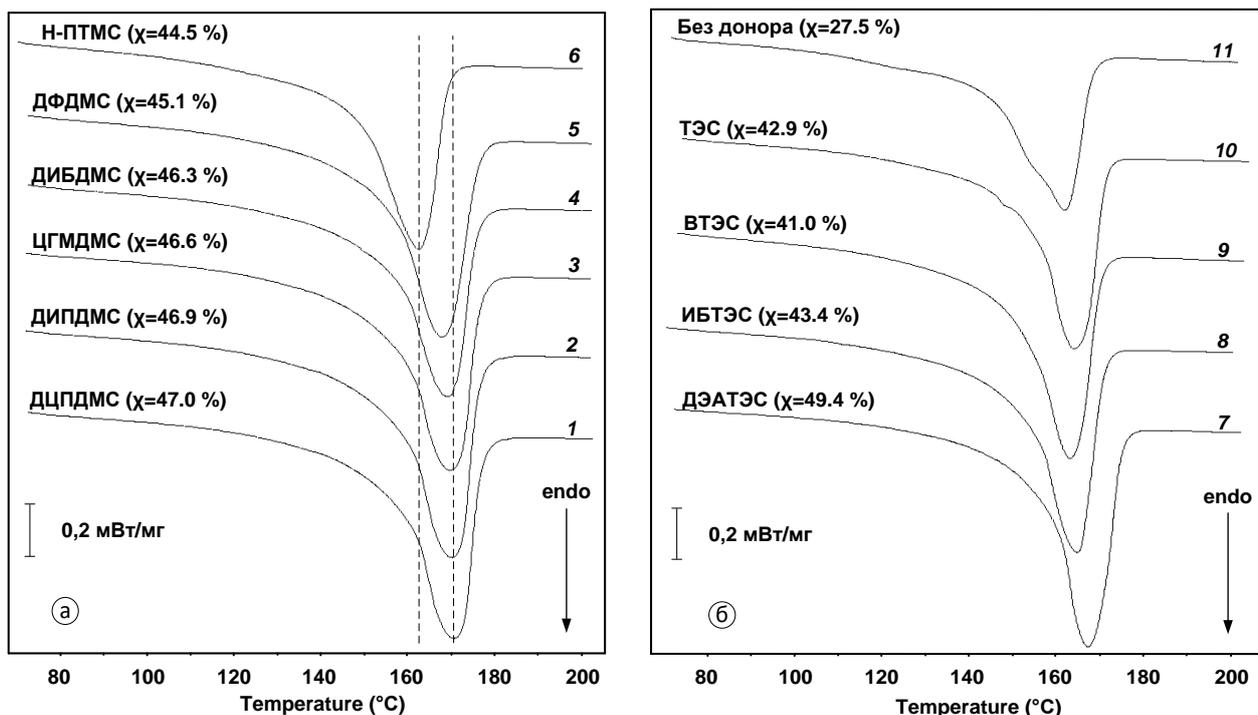
Из полученных данных видно, что внешние доноры, содержащие две метоксигруппы, позволяют синтезировать изотактический ПП с высоким  $I.I.$  (96÷98 %), донор с тремя метоксигруппами ( $n$ -ПТМС) показал меньшую стереоселективность ТМК ( $I.I.$ =96.0 %). Доноры,

содержащие три этоксигруппы, приводят к получению ПП с пониженной изотактичностью. В целом, триэтоксисиланы по сравнению с метоксисиланами из-за большего размера алкоксигрупп образуют, по-видимому, более лабильные комплексы на поверхности катализатора, что ведет к снижению в среднем стереоспецифичности активных центров и, соответственно, уменьшению стереоселективности полимеризации. Донор ТЭС, содержащий 4 этоксигруппы, приводит к синтезу ПП с наименьшей из исследованных доноров изотактичностью (I.I. = 91.8 %).

Из полученных данных видно, что стереорегулирующая способность исследованных доноров снижается в ряду: диметокси → триметокси → триэтокси → тетраэтокси. Таким образом, **чем больше число и размер алкоксигрупп, тем ниже изотактичность**. В случае влияния структуры алкильных заместителей видно, что стереорегулирующая способность внешних доноров снижается в ряду заместителей: **разветвленные у первого атома углерода С (или N) от кремния → разветвленные у последующих атомов углерода С → линейные**.

Введение D<sub>2</sub> в состав ТМК приводит к **активации** полимеризационной системы (Рис. 6), но рост активности происходит не во всех случаях. Так, с донором ТЭС не наблюдается увеличения выхода ПП, а с донором ВТЭС выход полимера снижается. Наибольший выход ПП достигается при использовании ДЦПДМС – 56 кг ПП/г кат. Активность ТМК уменьшается примерно в том же ряду доноров, что и его стереоспецифичность. Очевидно, это обусловлено строением D<sub>2</sub>, т.е. чем больше число и размер алкоксигрупп и меньше объем углеводородного заместителя в D<sub>2</sub>, тем ниже активность системы. По-видимому, увеличение лабильности доноров ведет к временной потере стереоспецифичности активных центров и его активности из-за другой (неизоспецифической) координации пропилена и замедленной реактивации центра после неизоспецифического внедрения.

Изучение молекулярных характеристик ПП позволило установить, что при полимеризации пропилена с разными D<sub>2</sub> образуется полимер с ММР, ширина которого составляет  $M_w/M_n = 4.1 \div 5.0$ . Введение исследуемых D<sub>2</sub> в реакционную систему приводит к увеличению ММ полимера и, соответственно, уменьшению значений ПТР (кроме донора ТЭС). ПТР, как и в случае стереоспецифичности и активности ТМК (Рис.6), существенным образом зависит от структуры D<sub>2</sub>, возрастая с 2 г/10 мин (в случае ДЦПДМС) до 86 г/10 мин (при введении ТЭС) как результат соответствующего уменьшения средней длины полимерной цепи. В целом, средняя длина цепи уменьшается примерно в том же ряду доноров, что и I.I. ПП. По-видимому, увеличение лабильности доноров ведёт к временной потере стереоспецифичности АЦ и замедлению роста цепи из-за образования в ней стереодефектов (после неизоспецифического внедрения пропилена). При введении различных D<sub>2</sub> заметно изменяются и термические свойства образцов ПП. Так, в отсутствие D<sub>2</sub> на термограмме ДСК (рис. 7) проявляется два пика плавления: в области 156°C – слабый, низкоинтенсивный перегиб и 161.9°C – более интенсивный пик. Первый из них относят к одной из β-модификаций кристаллической структуры, а второй – к плавлению α<sub>2</sub>-модификации кристаллитов изотактического ПП. Низкое значение  $\Delta H_{пл}$  и  $\chi$  ПП, широкий интервал  $T_{пл}$ , присутствие дополнительного низкотемпературного пика свидетельствуют о высоком содержании аморфной структуры, что подтверждается как низким значением I.I. (66,3%), так и пониженным значением  $M_n$ , что также способствует образованию кристаллических структур β-формы.



**Рис. 7.** ДСК-термограммы образцов ПП, полученных с разными внешними донорами: а – метоксисиланы, б – этоксисиланы.

Таким образом, показано, что в образцах ПП с низкой изотактичностью (для образца ПП, полученного в отсутствии внешнего донора на фталатном ТМК) наблюдается явление полиморфизма. Введение стереорегулирующих внешних доноров ДЦПДМС и ДЭАТЭС приводит к получению ПП с высокой стереорегулярностью и с образованием кристаллических структур преимущественно моноклинного типа.

В ходе данной работы установлены зависимости между изотактичностью, термическими, молекулярными характеристиками и физико-механическими (ударопрочностными) свойствами ПП, полученного на ТМК с внутренним фталатным донором и разными внешними донорами (см. табл.4).

В ряду исследованных доноров показатели модуль упругости при изгибе, ударная вязкость по Шарпи и относительное удлинение при разрыве образцов ПП существенно зависят от  $\chi$  и среднемассовой ММ. Как видно из представленных данных, с увеличением  $\chi$  полимера  $E_{II}$  образцов ПП возрастает. Изменение  $A_{23^\circ C}$  в ряду метоксисиланов и этоксисиланов в большей степени зависит от  $M_w$ , чем от кристалличности ПП. Наибольшее значение  $A_{23^\circ C}$  было получено для ПП, синтезированного в отсутствии  $D_2$ . Подобное изменение согласуется с классическими представлениями об ударопрочности ПП, когда с достаточно существенным ростом аморфной фазы происходит уменьшение  $\chi$  и, несмотря на небольшую ММ полимера, повышается ударная вязкость.

В ряду метоксисиланов и этоксисиланов наилучшими показателями модуля упругости при изгибе образцов ПП характеризуются доноры ДЦПДМС и ДЭАТЭС, соответственно. При этом ДЦПДМС одновременно с этим приводит к получению ПП с повышенной ударной вязкостью, а ДЭАТЭС к высокой прочности при разрыве и  $\epsilon_p$ . Поэтому дальнейшие исследования проводились с использованием указанных двух доноров, показавших высокую эффективность.

**Таблица 4.** Физико-механические свойства ПП, полученного с ТМК (D<sub>1</sub> – фталат) и различными D<sub>2</sub>.

<i>Метоксисиланы</i>	ДЦПДМС	ДИПДМС	ЦГМДМС	ДИБДМС	ДФДМС	<i>n</i> -ПТМС
<i>E<sub>n</sub></i> , МПа	1150	1145	1140	1080	1100	960
<i>A</i> <sub>23°С</sub> , кДж/м <sup>2</sup>	8.7	7.9	7.9	6.8	6.8	6.9
$\epsilon_p$ , %	63	74	76	320	300	-
$\chi_s$ , %	47.0	46.9	46.6	46.3	45.1	44.5
<i>M<sub>w</sub></i> , кг/моль	441	385	300	270	250	220
<i>Этоксисиланы</i>	ДЭАТЭС	ИБТЭС	ВТЭС	ТЭС	Без D <sub>2</sub>	
<i>E<sub>n</sub></i> , МПа	1160	1050	920	990	270	
<i>A</i> <sub>23°С</sub> , кДж/м <sup>2</sup>	5,3	6.0	6.0	5.2	19.0	
$\epsilon_p$ , %	270	510	520	310	670	
$\chi_s$ , %	49.4	43.4	41.0	42.9	27.5	
<i>M<sub>w</sub></i> , кг/моль	200	200	260	140	180	

#### Исследование титан-магниевого каталитического систем с эффективным сочетанием внутренних и внешних доноров

По результатам проведенных исследований ТМК с различными **внутренними и внешними донорами** подобраны высокоэффективные каталитические системы полимеризации пропилена, позволяющие синтезировать образцы ПП с заданными характеристиками. В таблице 5 представлено влияние различных сочетаний внутреннего и внешнего доноров на процесс полимеризации с ТМК и свойства ПП.

**Таблица 5.** Влияние различных сочетаний внутреннего и внешнего доноров на процесс полимеризации с ТМК и свойства ПП.

D <sub>1</sub>	1,3-диэфир				фталат				сукцинат			
	Без D <sub>2</sub>	D	C	U	Без D <sub>2</sub>	D	C	U	Без D <sub>2</sub>	D	C	U
<i>I.L.</i> , %	96.7	98.5	98.3	98.4	66.3	98.1	96.8	95.3	93.6	98.1	97.5	97.5
$\chi_s$ , %	46.3	48.5	48.8	46.1	27.5	47.0	46.6	49.4	45.2	47.8	48.3	47.1
Выход, кг ПП/г кат	63	47	46	40	34	56	50	40	58	50	45	36
ПТР, г/10 мин	12.0	5.1	8.0	6.0	50	2.0	7.0	30	2.7	2.0	2.0	3.3
<i>M<sub>w</sub></i> , кг/моль	240	360	280	350	180	440	300	200	490	500	450	410
<i>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></i>	3.4	3.3	3.1	3.6	4.2	4.3	4.1	4.5	7.2	5.7	6.3	5.9
<i>E<sub>n</sub></i> , МПа	1000	1150	1100	1080	270	1150	1140	1160	975	1260	1210	1100
<i>A</i> <sub>23°С</sub> , кДж/м <sup>2</sup>	6.2	6.9	5.7	6.7	19.0	8.7	7.9	5.3	8.7	6.0	6.1	5.5
$\epsilon_p$ , %	613	96	90	136	670	63	76	270	122	43	67	44

Установлено, что наибольшие значения **модуля упругости при изгибе ПП** достигнуты для сукцинатного катализатора с диметоксисиланами - ДЦПДМС и ЦГМДМС (*E<sub>n</sub>* = 1260 и 1210 МПа, соответственно) в качестве D<sub>2</sub>. Наименьшие значения *E<sub>n</sub>* получены для флуоренового катализатора с внешним донором ДЭАТЭС (1080 МПа). В случае фталатного ТМК с разными D<sub>2</sub> значения *E<sub>n</sub>* близки (1140÷1160 МПа). Выявлено, что без D<sub>2</sub> значения модуля упругости снижаются в небольшой степени для нефталатных ТМК

( $E_n = 975 \div 1000$  МПа) и значительно для фталатного катализатора ( $E_n = 270$  МПа), что связано с уменьшением  $I.I.$  и  $\chi$  полипропилена в последнем случае.

Для **ударной вязкости** по Шарпи в ряду исследуемых доноров в большей степени наблюдается зависимость от ММ, чем от  $\chi$  полимера. Видно, что в случае ТМК с ДИБФ в зависимости от диапазона ММ образуется ПП с разным уровнем  $A_{23^\circ C}$ , наибольшее значение достигнуто для фталатного катализатора с ДЦПДМС ( $8.7$  кДж/м<sup>2</sup> при  $M_w = 441$  кг/моль), наименьшее – с донором ДЭАТЭС ( $5.3$  кДж/м<sup>2</sup> при  $M_w = 200$  кг/моль). В случае сукцината в ряду внешних доноров ДЦПДМС, ЦГМДМС и ДЭАТЭС получены близкие значения ударной вязкости  $6.0$ ,  $6.1$  и  $5.5$  кДж/м<sup>2</sup>, при этом молекулярная масса составила  $500$ ,  $450$  и  $410$  кг/моль, соответственно, т.е.  $M_w$  изменялась не существенно. В случае ТМК с 1,3-диэфиром в присутствии  $D_2$  ЦГМДМС  $A_{23^\circ C}$  ПП составила  $5.7$  кДж/м<sup>2</sup>, что ниже, чем у ПП, полученного на катализаторах с ДИБФ ( $7.9$  кДж/м<sup>2</sup>) и ДЭДИПС ( $6.1$  кДж/м<sup>2</sup>).

**Относительное удлинение при разрыве** ПП также существенно отличается в зависимости от природы внутреннего и внешнего доноров в ТМК. Так, например, в случае ДИБФ с диметоксисиланами значение  $\epsilon_p$  образцов ПП составляет  $63-76\%$ , а с донором ДЭАТЭС величина  $\epsilon_p$  выше в  $3.5 \div 4$  раза и составляет  $270\%$ . Для сукцинатного ТМК наименьшим значением  $\epsilon_p$  обладает полимер, синтезированный в присутствии внешних доноров ДЦПДМС и ДЭАТЭС ( $43-44\%$ ), наибольшими – с ЦГМДМС ( $67\%$ ).

Что касается **прочности при разрыве**, то максимальное значение ( $22.4$  МПа) достигается на катализаторе ТМК с ДИБФ с ДЭАТЭС. Очевидно, что с ростом ММ ПП и снижением в нем доли низкостереорегулярной фракции упругие и ударопрочностные свойства полимера улучшаются, в тоже время эластические свойства материала снижаются, т.е. ПП становится «жестким» и более хрупким, что и проявляется в случае сукцината. С другой стороны, увеличение аморфной фазы в полимере способствует увеличению  $\epsilon_p$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые исследована полимеризация пропилена в жидком мономере с использованием разработанных титан-магниевых каталитических систем ТМК-ИК. Показано, что отечественные ТМК обладают высокими каталитическими свойствами (стереоспецифичность, активность, чувствительность к водороду) при полимеризации в жидком мономере и обеспечивают получение ПП с лучшей морфологией, чем зарубежные ТМК. Выявлены закономерности и получены кинетические данные полимеризации жидкого пропилена при различных условиях синтеза.
2. Проведены систематические исследования, установлены закономерности и особенности формирования характеристик ПП в зависимости от свойств каталитической системы  $TiCl_4/D_1/MgCl_2+TЭA/D_2$ , содержащей внутренние доноры на основе сложных и простых диэфиров (фталатов/нефталатов) и внешние алкоксисилановые доноры. Чувствительность ТМК с фталатом к внешним донорам является максимальной, в том время, как для 1,3-диэфира – минимальной.
3. Показано, что, варьируя природу внешних доноров (метокси- и этоксисиланов) в каталитической системе на основе ТМК, возможно получить полимер с различными значениями изоактичности и ММ. Установлено, что чем больше число и размер алкоксигрупп, а также меньше разветвленность алкильных заместителей в  $D_2$ , тем ниже активность и стереоспецифичность каталитической системы, ниже ММ синтезируемого ПП. Показано, что входящий в состав каталитической системы внутренний донор в ТМК определяет

полидисперность ПП, в то время, как внешние доноры не оказывают существенного влияния на ММР. Природа алкоксисилановых добавок в титан-магниевого каталитической системе влияет на структуру ПП, вызывая образование различных кристаллических фаз.

4. Установлены зависимости между изотактичностью, термическими, молекулярными и ударопрочностными характеристиками полимера. Выявлено, что чем выше изотактичность, кристалличность и ММ, тем выше модуль упругости при изгибе. Для ударной вязкости по Шарпи в ряду исследуемых доноров в большей степени наблюдается зависимость от ММ, т.е. чем она ниже, тем меньше стойкость к удару. Относительное удлинение при разрыве увеличивается с ростом атактической фракции в структуре полимера.

5. Разработаны каталитические системы с разными сочетаниями внутренних и внешних доноров ( $D_1/D_2$ ), позволяющие синтезировать ПП для разных областей применения с улучшенными потребительскими свойствами и необходимым балансом вязкостных и ударопрочностных свойств, а именно:

а) диизобутилфталат/ДЦПДМС: приводит к получению высоких значений модуля упругости при изгибе (1150 МПа) и ударной вязкости ( $8.7 \text{ кДж/м}^2$ ), полимер применим для получения жесткой упаковки, контейнеров, бутылей методом литья;

б) диизобутилфталат/ДЭАТЭС: приводит к получению высоких значений ПТР (30 г/10 мин), модуля упругости при изгибе (1160 МПа) и относительного удлинения при разрыве (270 %), полимер применим для производства гибких упаковок и контейнеров методом высокоскоростного литья под давлением;

в) диэтил-2,3-диизопротилсукцинат/ДЦПДМС: приводит к получению высоких значений модуля упругости при изгибе (1260 МПа) и средних значений ударной вязкости ( $6.7 \text{ кДж/м}^2$ ), полимер применим для получения полипропиленовых труб и ящиков методом экструзии;

г) 9,9'-бис(метоксиметил)флуорен /ДЭАТЭС: приводит к получению высоких значений ударной вязкости ( $6.7 \text{ кДж/м}^2$ ) и относительного удлинения при разрыве (136 %), полимер применим для получения волокон и нитей методом формования.

6. Исследованные отечественные ТМК-ИК, обладая рядом преимуществ, имеют основания для продвижения и использования в процессе синтеза полипропилена по технологии «Сферипол».

#### **Публикации в изданиях рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертации:**

1. Салахов, И.И. Влияние нуклеатора на основе кальциевой соли 1,2-циклогександикарбоновой кислоты на теплофизические и физико-механические свойства полипропилена / И.И. Салахов, Н.П. Борейко, А.З. Батыршин, М.В. Шуйский, Е.В. Темникова, М.Г. Фатыхов // Пластические массы. – 2012. – №12. – С.9-12.
2. Salakhov, I., Polymerization of Propylene in Liquid Monomer Using State of the Art High Performance Titanium–Magnesium Catalysts / I. Salakhov, A. Batyrshin, S. Sergeev, G. Bukatov, A. Barabanov, A. Sakhabutdinov, V. Zakharov, Kh. Gilmanov / Catalysis in Industry. – 2014. – Vol: 6: No. 3. P.198-201.
3. Salakhov, I., Effect of Titanium–Magnesium Catalyst Morphology on the Properties of Polypropylene upon Propylene Polymerization in a Liquid Monomer / I. Salakhov, A. Batyrshin, S. Sergeev, G. Bukatov, A. Barabanov, M. Matsko, A. Sakhabutdinov, V. Zakharov / Catalysis in Industry. – 2016. – Vol: 8: No. 3. P.213-216.

4. Патент № 182284 U1 РФ МПК C07C 11/06, C07C 7/12. Установка доочистки пропилена до полимеризационной чистоты / Шарифуллин И.Г., Салахов И.И, Батыршин А.З., Амирханов А.Т., Бородин Р.Г., Латфуллин В.Р.; заявитель и патентообладатель ПАО «Нижекамскнефтехим». – 2018117975; заявл. 15.05.2018; опубл. 13.08.2018.
5. Батыршин, А.З. Влияние условий полимеризации на процесс синтеза полипропилена в среде жидкого мономера / А.З. Батыршин, Г.Д. Букатов, И.И. Салахов, С.А. Сергеев, М.А. Мацько, А.А. Барабанов // Нефтехимия. – 2019. – №2 – С.159-165.
6. Salakhov, I., Polypropylene Synthesis in Liquid Monomer With Titanium–Magnesium Catalyst: Effect of Different Alkoxysilanes As External Donors / I. Salakhov, G. Bukatov, A. Batyrshin, M. Matsko, A. Barabanov, E. Temnikova, N. Shaidullin / Journal of Polymer Research. – 2019. No. 26. P. 126-136.
7. Салахов, И.И. Синтез полипропилена в жидком мономере в присутствии титан-магниевого катализатора: эффект различных внутренних доноров / И.И. Салахов, Г.Д. Букатов, А.З. Батыршин, М.А. Мацько, А.А. Барабанов, А.Н. Тавторкин, Е.В. Темникова, А.Г. Сахабутдинов // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т.92. – №6 – С.767-780.  
**Тезисы докладов, представленных на конференциях:**
8. Салахов, И.И. Полимеризация пропилена в жидком мономере в присутствии альтернативного титанмагниевого катализатора / И.И. Салахов, А.З. Батыршин, С.А. Сергеев, Г.Д. Букатов, А.А. Барабанов, Н.П. Борейко, А.Г. Сахабутдинов, В.А. Захаров // Сборник статей VIII международной конференции "Инновационные нефтехимические технологии-2012". – Нижнекамск: 2012. – С.57.
9. Батыршин, А.З. Влияние морфологии титанмагниевого катализатора ИК-8-21 и условий процесса жидкофазной полимеризации на свойства полипропилена / А.З. Батыршин, И.И. Салахов, С.А. Сергеев, Г.Д. Букатов, А.А. Барабанов, А.Г. Сахабутдинов, В.А. Захаров // Сборник тезисов докладов V семинара памяти профессора Ю.И.Ермакова "Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям". – Алтай:2015.–С.108-109.
10. Батыршин, А.З. Влияние условий полимеризации пропилена в присутствии титанмагниевого катализатора на молекулярные характеристики полипропилена / А.З. Батыршин, И.И. Салахов, М.А. Мацько, В.А. Захаров, С.А. Сергеев // Тезисы докладов IX международной научно-практической конференции "Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии". – Нижнекамск: 2016. – С.20-21.
11. Батыршин, А.З. Полимеризация пропилена в присутствии титанмагниевого катализатора: эффект внешних доноров / А.З. Батыршин, И.И. Салахов // Тезисы докладов V Российская конференция с международным участием, посвященная памяти академика В.Н. Ипатьева "Актуальные проблемы нефтехимии". – Звенигород: 2016. – С.225-226.
12. Батыршин, А.З. Влияние внешних электронодонорных соединений на полимеризацию пропилена в жидком мономере в присутствии титан-магниевого катализатора / А.З. Батыршин, И.И. Салахов // Тезисы докладов VI Всероссийской научной конференции "Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров". – Уфа: 2018. – С.4-5.