

характеризующее наличие двойных связей. Молекулярная масса в процессе озонирования в целом изменяется незначительно. Появление полярных групп в структуре НПС_{Сф} приводит к увеличению температуры размягчения.

С другой стороны, увеличение концентрации раствора НПС приводит к снижению степени озонирования (содержание озонидных групп), уменьшению молекулярной массы и температуры раз-

мягчения. Увеличение температуры процесса не оказывает существенного влияния на степень озонирования, но приводит к снижению молекулярной массы и температуры размягчения.

Следует отметить, что озонированные нефтеполимерные смолы обладают меньшей цветностью, а покрытия на их основе обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве пленкообразующих компонентов для лакокрасочных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Ермилова Т.А., Могилевич М.М., Буданов Н.А. Малеинизация нефтеполимерных смол и их композиции с растительными маслами // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1991. – № 2. – С. 3–5.
3. Братичак М.М., Ромашко І.С., Політкіова Л.Г., Мітіна Н.Е. Нафтополімерні смоли з функціональними групами. Синтез, властивості, застосування // Хім. пром-сть України. – 2006. – № 3. – С. 8–11.
4. Ермилова Т.А. Малеинизированные нефтеполимерные смолы и лакокрасочные материалы на их основе: Дис. ... канд. хим. наук. – Ярославль: НИПИ лакокрасочной промышленности, 1991. – 135 с.
5. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Кинетика и механизм реакции озона с двойными связями // Успехи химии. – 1980. – Т. 49. – № 12. – С. 2344–2376.
6. Григорьев Е.И., Береснев В.В. Использование озона в химии и технологии синтетического каучука // Каучук и резина. – 1999. – № 6. – С. 35–41.
7. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Троян А.А., Фитерер Е.П. Синтез и модификация нефтеполимерных смол // Ползуновский вестник. – 2004. – № 4. – С. 42–49.
8. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987. – 264 с.
9. Painter M.K., Hyung-Soo C., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. Crossed ozonide formation in the ozonolysis of styrene // J. Chem. Soc. Perkin trans. – 1986. – Pt. 2. – № 7. – P. 1025–1028.
10. Гайфутдинова Э.К., Береснев В.В. Исследование процесса озонлиза стирола // Ж. приклад. химии. – 1999. – Т. 72. – № 5. – С. 865–867.

Поступила 07.07.2009 г.

УДК 678.71

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ТРУБНЫХ МАРОК

В.С. Станкевич, С.М. Еремкин, Г.В. Несын

ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим», г. Томск

E-mail: svse@niost.ru; ngv@niost.ru

Представлено описание каталитических систем, используемых для полимеризации и сополимеризации олефинов, в частности, этилена и высших α -олефинов, для выявления наиболее перспективных вариантов получения полиэтилена трубных марок. Объектом исследования являются катализаторы на основе переходных металлов, в том числе катализаторы Циглера-Натта, хромсодержащие оксидные, металлоценовые и постметаллоценовые катализаторы. Сделан вывод о том, что наиболее перспективными катализаторами для получения полиэтилена трубных марок являются металлоцены.

Ключевые слова:

Каталитические системы, переходные металлы, полимеризация, сополимеризация, линейный полиэтилен, α -олефины, полиэтиленовые трубы.

Key words:

Catalytic systems, transition metals, polymerization, co-polymerization, linear polyethylene, α -olefins, polyethylene pipes.

Введение

В настоящее время в России в эксплуатации находится около 3 млрд м наружных трубопроводов и около 18 млрд м внутриметровых трубопроводов. В среднем по России износ систем водоснабжения составляет 58 %, и это приводит к тому, что ежегод-

ные потери по горячей и холодной воде составляют около 90 млрд р. Дальнейшее применение стальных трубопроводов при реконструкции, а тем более в новом строительстве, приведет к неоправданным затратам на этапе строительства и к лавинообразному росту расходов по замене изношенных трубопроводов. Единственный способ избежать

этого – полный переход на новые трубопроводные системы из полимеров и композиционных материалов [1].

Марки полиэтилена, используемые для изготовления пластиковых труб, должны обладать физико-химическими и механическими свойствами, обеспечивающими их длительную (не менее 50 лет) и безопасную эксплуатацию как в коммунальном хозяйстве, так и в промышленности. Особенно важное значение имеют такие свойства, как устойчивость к образованию трещин, способность выдерживать высокие гидродинамические нагрузки при повышенных температурах (до 110 °С), а также высокая технологичность материала [2, 3]. Анализ патентов показал, что основным способом получения полиэтилена трубных марок является сополимеризация этилена с октеном (реже с гексеном) газофазным или суспензионным способом. Одна из основных тенденций развития данных технологий заключается в стремлении разработчиков увеличить технологичность получающегося полиэтилена при сохранении требуемых прочности, стойкости и долговечности материала.

Исходя из требуемых технических характеристик к полимерному материалу, должны выбираться каталитические системы. Большинство каталитических систем на основе переходных металлов состоят из трех обязательных компонентов: носителя, активного каталитического компонента и сокатализатора (активатора). В качестве активного каталитического компонента используют комплексы переходных металлов, таких как титан, цирконий, гафний, ванадий, железо, кобальт, никель и др. Такие комплексы способны многократно адсорбировать молекулы мономера за счет свободных *d*-орбиталей через образование донорно-акцепторной связи. В зависимости от структуры комплекса каталитические системы на основе переходных металлов делят на четыре основные группы: катализаторы Циглера-Натта, хромокидные катализаторы, металлоцены и постметаллоцены.

Катализаторы Циглера-Натта

Комплексные металлоорганические катализаторы Циглера-Натта являются эффективными стереоспецифическими катализаторами полимеризации и сополимеризации α -олефинов. Их получают взаимодействием металлоорганических соединений металлов I-III групп периодической системы с соединениями (преимущественно галогенидами) переходных металлов IV-VIII групп. Наиболее типичная каталитическая система – это смесь $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_2Cl$. Варьирование компонентов катализатора позволяет получать строго избирательные комплексы по отношению к соответствующим мономерам, а также высокую стереоспецифичность присоединения мономера к растущей цепи.

Для объяснения синтеза стереорегулярных полимеров при полимеризации на катализаторах Циглера-Натта в настоящее время наибольшее при-

знание получили два варианта механизма роста цепи [4]. Первый из них, **биметаллический механизм**, предложенный Натта, можно представить следующей схемой (рис. 1), в соответствии с которой рост цепи происходит по анионно-координационному механизму. Каждый акт присоединения мономера начинается со стадии образования π -комплекса двойной связи мономера (донор) с переходным металлом катализатора (акцептор электронов). Благодаря наличию неспаренных *d*-электронов переходные элементы присоединяют электроны электронодонорных веществ, образуя комплексные соединения с высоким координационным числом (6–8). Возникновение π -комплекса приводит к ослаблению мостиковой связи $Me...R$, что облегчает внедрение мономера в «корень» растущей полимерной цепи. Такой механизм позволяет объяснить высокую избирательность катализаторов Циглера-Натта и возможность получения на них полимеров только изотактической структуры.

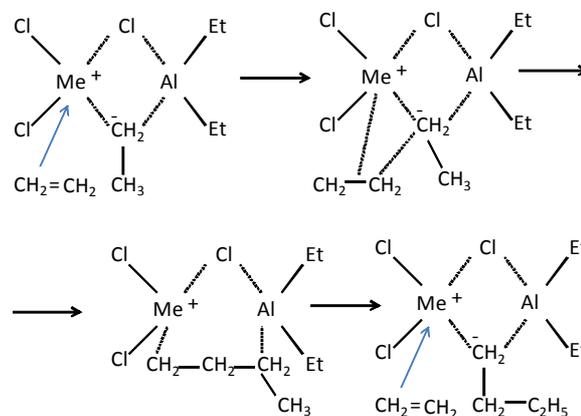


Рис. 1. Биметаллический механизм роста цепи на катализаторе Циглера-Натта

Второй вариант механизма роста, так называемый **монометаллический механизм**, был предложен итальянским исследователем Косси [5]. В соответствии с этим механизмом координация мономера приводит к переходному комплексу из четырех атомов, включая алкильную группировку. Затем переходный комплекс быстро перестраивается за счет внедрения молекулы мономера по связи $Ti-Et$. Одновременно с внедрением мономера и ростом цепи происходит регенерация вакантной *d*-орбитали Ti . Способ ее регенерации определяет возможность получения той или иной стереоструктуры получаемого полимера. Если вакантная орбиталь регенерируется в исходном положении, то полимеризация приводит к получению изотактического полимера. Если же регенерация вакантной *d*-орбитали Ti каждый раз сопровождается изменением ее расположения в октаэдрической конфигурации, то полимеризация приводит к образованию синдиотактического полимера.

Наиболее эффективными каталитическими системами Циглера-Натта в настоящее время признаны титан-магниевые катализаторы. Основным достоинством титан-магниевых катализаторов яв-

ляется их высокая активность, что обуславливает их востребованность в технологии получения полиэтилена. Одним из лидеров в разработке технологий полимеризации и сополимеризации этилена с использованием титан-магниевого каталитического систем является Китай в лице компании China Petroleum & Chemical Corporation, которой принадлежит несколько патентов [6–8]. Основным направлением их исследований является повышение активности титан-магниевого катализатора за счет увеличения содержания переходного металла (титана), а также увеличения мольного соотношения магния и титана в катализаторе. Увеличение содержания активного компонента катализатора на носителе ограничено наличием избыточной поверхностной энергии такого катализатора, которая вызывает (при соотношении содержания магния и титана свыше 3) спекание активного компонента. Решение данной проблемы разработчики видят в способе приготовления катализатора [6].

Повышение качества полимера достигается в основном за счет регулирования молекулярно-массовых характеристик полиэтилена. Одним из способов увеличения прочности материала является снижение доли низкомолекулярной фракции полиэтилена с помощью введения в реакционную смесь или состав катализатора специальных регулирующих добавок. Например, разработчики Sumitomo Chemical Company (Япония) предлагают использование гетероциклических соединений, преимущественно содержащих кислород, в частности оксиды олефинов и тетрагидрофуран [9].

Стоит отметить, что в России производство титан-магниевого катализаторов было совсем недавно освоено на ООО «Томскнефтехим» [10]. Поэтому становится целесообразным проведение лабораторных испытаний титан-магниевого катализаторов с целью получения полиэтилена трубных марок. При этом важно понимать, что данный тип катализаторов приведет к получению полимера с узким молекулярно-массовым распределением. Поэтому основная трудность заключается в реализации двухреакторной технологии полимеризации для обеспечения широкого молекулярно-массового распределения полимера, что в свою очередь обеспечивает высокую технологичность производимого материала.

Хромоксидные катализаторы

Хромсооксидные катализаторы относятся к группе металлоксидных катализаторов, в которую входят также катализаторы на основе оксида молибдена. Безусловным лидером в реализации процесса получения полиэтилена и его сополимеров на хромоксидных катализаторах является компания Chevron Phillips Chemical Company, США [11].

В общем случае каталитическая система состоит из хромсодержащего комплекса, нанесенного на

твердый носитель. В качестве носителя чаще всего используют смесь фосфата алюминия и оксида алюминия. В качестве сокатализатора используют алюминийорганические соединения и борорганические соединения. Наиболее успешное ведение процесса происходит при использовании титанохромового комплекса. Так же играет роль природа носителя (его пористость), которая способствует образованию активных центров.

Основным методом осуществления процесса является суспензионная полимеризация при средних давлениях и температуре (85...110 °С). Первым шагом в подготовке катализатора является насыщение носителя из особо пористого кремния или алюмосиликата с низким содержанием глинозема водным раствором хромовой кислоты или триоксида хрома. После сушки катализатор активируется в кислородсодержащей среде при температуре 500...700 °С. Это создает активную поверхность катализатора [5].

Механизм полимеризации олефинов на хромоксидных катализаторах схож с монометаллическим механизмом полимеризации на катализаторах Циглера-Натта. При повышенных температурах двойная связь олефина раскрывается, в результате образуется связь между молекулой олефина и атомами кислорода в оксиде хрома. Последующее отщепление двух молекул формальдегида приводит к образованию восстановленного активного комплекса. Дальнейший механизм полимеризации полностью совпадает с механизмом, имеющим место в случае катализаторов Циглера-Натта и металлоценов (рис. 2).

Полимер, полученный с использованием хромоксидных катализаторов, обладает высокой устойчивостью к растрескиванию и широким молекулярно-массовым распределением, что делает его ценным материалом для производства пластиковых труб. Повышение активности катализатора при сохранении качества получаемого полимера является основной задачей, которую необходимо решить. Активность катализатора сильно зависит от мольного соотношения фосфора и алюминия в составе носителя. С ростом данного соотношения активность увеличивается и достигает максимума при 0,7...0,9. При соотношении P/Al менее 0,3 активность катализатора столь мала, что его промышленное использование становится нецелесообразным [12]. Главная сложность заключается в том, что именно при соотношении P/Al 0,3 получается материал с широким молекулярно-массовым распределением, высокой прочностью и устойчивостью к образованию трещин. Одним из возможных способов повышения активности катализатора является его обработка фторирующим агентом, например, фторидом аммония [11]. В случае успешного решения проблемы активности хромоксидные катализаторы могут стать наиболее эффективными катализаторами полимеризации олефинов.

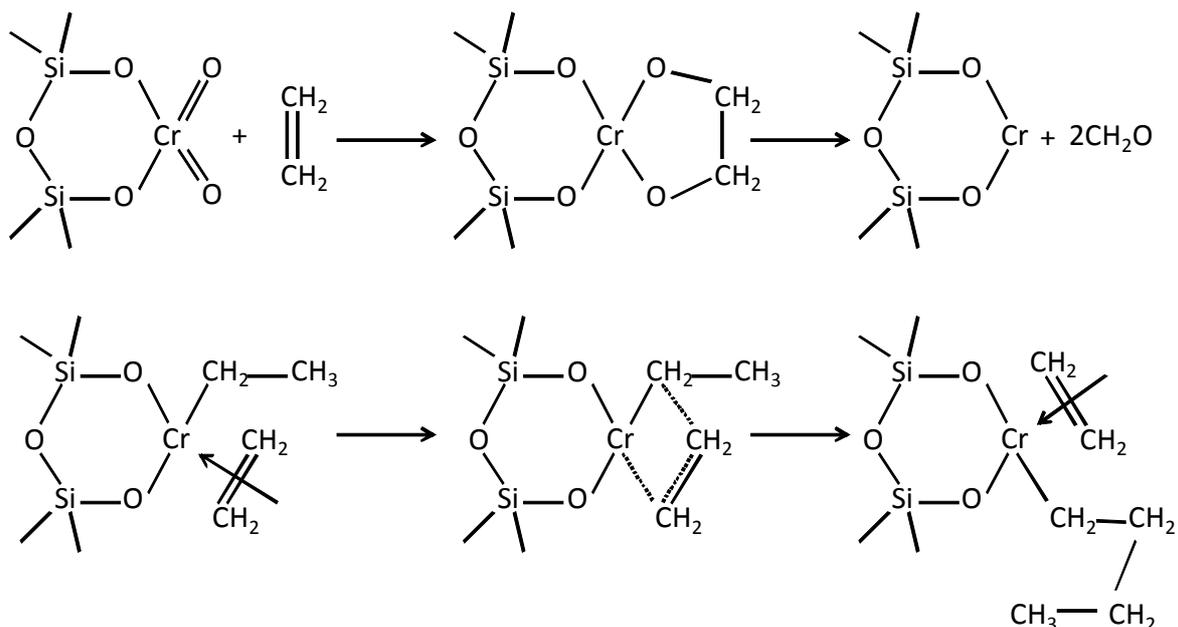


Рис. 2. Механизм полимеризации олефинов на хромоксидных катализаторах

Металлоцены

Еще один способ получения линейного полиэтилена трубных марок – синтез на металлоценовых катализаторах. Это комплексные металлоорганические соединения, в которых атом переходного металла (Ti, Zr, Hf, Cr) связан с ароматическим лигандом бисциклопентадиенила. Этот металлический атом расположен на равном расстоянии от всех атомов углерода и является активным центром полимеризации (рис. 3).

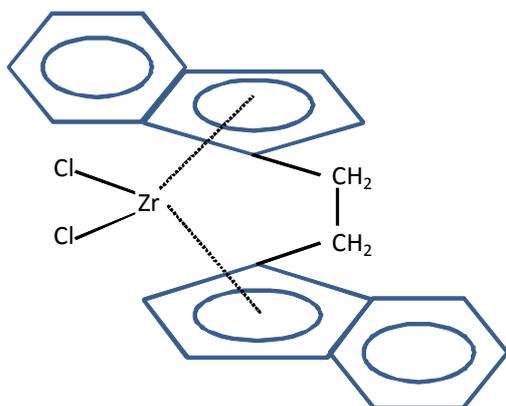


Рис. 3. Строение молекулы этиленбис(инденил)дихлорида циркония

Чтобы заставить металлоценовый комплекс выступать в роли катализатора полимеризации, необходимо ввести добавку метилалюмооксана. В процессе активации катализатора метилалюмооксид заменяет атомы хлора на метильные группы. Метильные группы также подвержены отрыву от молекулы комплекса. Когда одна из них отрывается, то остается комплекс (рис. 4).

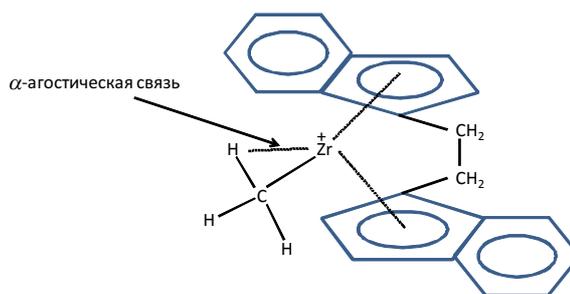


Рис. 4. Цирконоцен с α -агостической связью

На рис. 4 можно видеть, что положительно заряженный цирконий стабилизирован, так как электроны из углерод-водородной связи поделены с цирконием. Это называется α -агостической связью. Так как для заполнения всех электронных орбиталей циркония необходима более прочная связь, чем агостическая, в этот момент в процесс включается олефиновый мономер. Его двойная углерод-углеродная связь насыщена электронными парами, которые он может разделить, поэтому он делит одну электронную пару с цирконием. Образование комплекса стабилизирует цирконий, но ненадолго. Электроны в связи циркония с атомом углерода метильной группы смещаются, создавая связь между атомом углерода метильной группы и одним из атомов углерода в олефине. Пара электронов, которая образовывала комплекс металла с алкеном, смещается, создавая прямую связь между цирконием и одним из атомов углерода в алкене. Образование этой связи происходит через четырехзвенное промежуточное состояние. Цирконий в конечном состоянии становится таким же, как и в исходном, то есть только с агостической связью с углерод-водородной связью в алкиленовом моно-

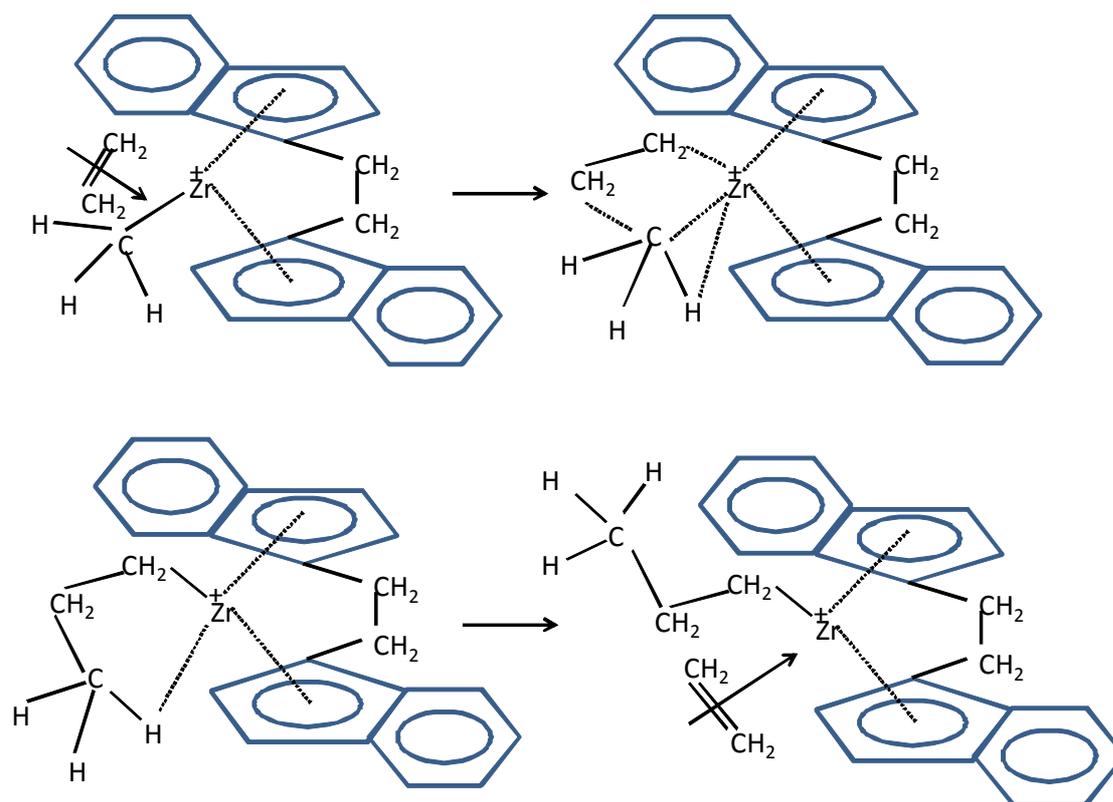


Рис. 5. Рост полимерной цепи этилена на цирконоцене

мере. Дальнейшая полимеризация идет по такому же механизму, что и первая (рис. 5). В результате получается изотактический полимер, метильные группы которого всегда находятся по одну сторону полимерной цепи.

Современные металлоценовые каталитические системы можно разделить на две группы. К первой группе относятся бис-металлоценовые комплексы переходных металлов IV группы (титана, циркония и гафния). В основе каталитических систем второй группы находятся комплексы тех же переходных металлов, но при этом атом металла связан только с одной циклопентадиенильной группой. Наиболее часто используемыми металлоценами являются цирконоцены благодаря своей высокой каталитической активности [5].

Металлоценовые катализаторы обладают такими достоинствами как высокая активность, очень высокая производительность, высокая стереоспецифичность. Использование металлоценов позволяет эффективно регулировать молекулярно-массовые характеристики полимера, его плотность и физико-механические свойства. Именно поэтому металлоцены можно считать наиболее перспективными катализаторами для получения полиэтилена трубных марок.

Значительных успехов в применении металлоценовых катализаторов для получения полиэтилена трубных марок достигли компании Dow Chemical Company (США), Univation Technologies

(США), Kador&Partner (Германия), LG Chem (Корея), Solvay Polyolefins Europe-Belgium (Бельгия).

Для увеличения технологичности полимера предлагается использовать каталитическую систему, состоящую из двух различных металлоценов, нанесенных на твердый компонент (например, оксид кремния). Один металлоцен способствует получению низкомолекулярного полиэтилена, в то время как другой синтезирует высокомолекулярный полимер. Проблема заключается в сложности приготовления таких катализаторов [13].

Постметаллоцены

Открытый недавно новый класс постметаллоценовых катализаторов полимеризации этилена и α -олефинов – это каталитические системы на основе феноксиминовых комплексов циркония, титана и других переходных металлов. Примером является катализаторы, разработанные японской фирмой Mitsui Chemicals [14]. В работах этой компании выявлена высокая способность феноксиминовых каталитических систем к внедрению в полимерную цепь α -олефинов различного строения, включая пространственно затрудненные мономеры.

Постметаллоценовые катализаторы позволяют получить полимер с более высокой молекулярной массой, а следовательно более прочный, чем с использованием металлоценовых катализаторов. На данный момент основной тенденцией в развитии

постметаллоценовых катализаторов является поиск и создание новых комплексов на основе «поздних» переходных металлов (железа, никеля и др.). В частности, исследователи Института катализа СО РАН [15] разработали бинарную каталитическую систему на основе бис-(имино)пиридильного комплекса хлорида железа и бис-(имино)аценафтильного комплекса бромиды никеля. Такая каталитическая композиция является очень эффективной для получения бимодального полиэтилена, в том числе и трубных марок. Бимодальное молекулярно-массовое распределение также может быть достигнуто за счет использования двойного «петлевого» реактора [12].

Заключение и выводы

Рассмотрены каталитические системы полимеризации олефинов на основе переходных металлов с целью оценки их применения для получения полиэтилена трубных марок. Представлены катали-

тические системы на основе титан-магниевого, хромовидных катализаторов, металлоценов и постметаллоценов. Основное внимание при проведении исследования было уделено изучению влияния состава и структуры каталитических систем на свойства образующегося полимера.

Анализ патентов и периодической литературы показал, что наилучшие результаты в получении полиэтилена трубных марок были достигнуты компаниями, использующими металлоценовые катализаторы. В частности, компания Dow Chemical уже выпустила на рынок несколько марок материала PE-RT, который можно использовать для производства труб горячего водоснабжения. Успешное применение металлоценовых катализаторов обусловлено прежде всего возможностью эффективно регулировать молекулярно-массовое распределение полимера и положение молекул сомономера (например, октена-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сценарный прогноз развития рынка полимерных и металлопластиковых труб в 2009–2020 гг. [Электронный ресурс]. – режим доступа: <http://www.plastinfo.ru/information/articles/227>. – 25.08.2009.
2. Schramm D., Jeruzal M. PE-RT, a new class of polyethylene for industrial pipes // *Plastics R&D*, Dow Chemical Company, 2009. – P. 1–11.
3. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, V. 2. Ethylene polymers, HDPE. – N.Y.: Wiley InterScience, 2009. – P. 382–411.
4. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, V. 8. Ziegler-Natta Catalysts. – N.Y.: Wiley InterScience, 2009. – P. 517–536.
5. Peacock A.J. *Handbook of polyethylene*. – N.Y.: Markel Dekker, 2000. – 534 p.
6. Pat. 7405176 USA. IPC' C08F 4/02. Solid main catalyst component for ethylene polymerization, a process for preparing the same and a catalyst containing the same / Xiao, et al. – Заявлено 28.04.04; Опубл. 29.07.08.
7. Pat. 7172988 USA. IPC' B01J 31/00. Catalyst component for ethylene polymerization, a process for preparing thereof and catalyst comprising the same / Gao, et al. – Заявлено 15.10.03; Опубл. 6.02.07.
8. Pat. 7153804 USA. IPC' B01J 31/00. Catalyst component for ethylene polymerization, the preparation thereof and catalyst comprising the same / Chen, et al. – Заявлено 12.04.05; Опубл. 26.12.06.
9. Pat. 6538079 USA. IPC' C08F 10/00. Process for producing catalyst for ethylene polymerization and process for producing ethylene polymer / Kumamoto, et al. – Заявлено 16.03.01; Опубл. 25.03.03.
10. В Томскнефтехиме начато производство титан-магниевого катализаторов [Электронный ресурс]. – режим доступа: <http://www.metallinfo.ru/ru/news/29173>. – 30.08.2009.
11. Pat. 7208441 USA. IPC' B01J 31/00. Polymerization catalyst systems and process thereof and therewith / E.A. Benham, P.J. DesLauriers, M.P. McDaniel, A.R. Wolfe. – Заявлено 23.11.04; Опубл. 24.04.07.
12. Applic. 0155620 USA. IPC' B01J 27/24. Bimodal polyethylene / O. Lavastre, L. Gallard, A. Razavi. – Опубл. 5.07.07.
13. Pat. 7304118 USA. IPC' C08F 10/00. Polyethylene pipe having better melt processibility and high resistance to stress and method of preparing the same using metallocene catalyst / K.S. Lee, et al. – Заявлено 7.04.05; Опубл. 4.12.07.
14. Pat. 7335716 USA. IPC' C08F 10/00. Ethylene (co) polymers and use thereof / M. Takahashi, et al. – Заявлено 16.06.2000; Опубл. 26.02.08.
15. Пат. 2248374 РФ. МПК' C08F 4/70. Двухкомпонентный нанесенный катализатор полимеризации этилена, способ его приготовления и способ получения полиэтилена с использованием этого катализатора / С.С. Иванчев и др. – Заявлено 29.01.04; Опубл. 20.03.05, Бюл. № 8.

Поступила 23.09.2009 г.