

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Исследование неоднородности активных центров титан-магниевого катализатора с различной стереоспецифичностью путем анализа молекулярной структуры полипропилена»

Николаева Марина Игоревна, Кошевой Евгений Игоревич

Введение

Большая часть полиолефинов (полипропилена (ПП), полиэтилена (ПЭ) и сополимеров этилена с α -олефинами) производится с использованием высокоактивных катализаторов Циглера-Натта, содержащих в своем составе хлориды титана, нанесенные на магнийсодержащий носитель (нанесенные титан-магниевого катализаторы (ТМК)), в сочетании с алюминийорганическим сокатализатором (АОС). Полимеры, полученные на катализаторах циглеровского типа, имеют широкое молекулярно-массовое распределение.¹ Во многих работах¹⁻³ предполагается, что одной из причин широкого молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров и композиционной неоднородности сополимеров, получаемых на гетерогенных катализаторах Циглера-Натта, является неоднородность активных центров (АЦ). Другим проявлением неоднородности АЦ в случае полимеризации пропилена является образование полимера, содержащего фракции с различной стереорегулярностью.

Прямое экспериментальное исследование неоднородности АЦ затруднено низкой концентрацией самих АЦ в системе, экранирующим действием неактивных форм катализатора и высокой чувствительностью катализатора к кислороду и влажности, что усложняет непосредственное использование спектральных методов. Поэтому одним из подходов к исследованию неоднородности АЦ катализаторов является анализ молекулярной структуры получаемого полимера. Исследование полицентровости каталитических систем относительно молекулярной массы основано на предположении о том, что суммарное ММР полимера можно представить в виде суперпозиции распределений Флори, образованных на различных типах АЦ. В этом случае экспериментально определенные кривые ММР разлагаются на отдельные компоненты Флори.⁴

Широкое распределение по составу для отдельных фракций сополимеров получило название композиционной неоднородности. Для характеристики композиционной неоднородности сополимеров обычно используется метод фракционирования сополимеров путем элюирования при ступенчатом повышении температуры (TREF) или метод ступенчатой кристаллизации из раствора (CRYSTAF). В основе этих методов лежит разделение полимерных молекул с разной степенью разветвленности вследствие их различной растворимости при различной температуре. Также метод TREF широко используется для исследования неоднородности АЦ катализатора по стереоспецифичности. Этот метод позволяет разделять полимер на отдельные фракции с различной стереорегулярностью, в частности на основании

данных, полученных методом TREF, Терано и соавторы⁵ предположили существование четырёх типов активных центров: атактических, низкостереоспецифических и двух высокостереоспецифических.

Состав ТМК, используемых для полимеризации пропилена и этилена может существенно отличаться. ТМК, используемые для стереоспецифической полимеризации пропилена (ТМК-ПП катализаторы), содержат в своем составе помимо носителя ($MgCl_2$) и активного компонента ($TiCl_4$) стереорегулирующие электронодонорные добавки: внутренний донор (ID), вводимый в состав нанесенного катализатора и внешний донор (ED), вводимый в реакционную среду вместе с алюминийорганическим соединением. Электронодонорные соединения ID и ED играют ключевую роль в обеспечении высокой стереоспецифичности ТМК.⁶ ТМК, используемые для полимеризации этилена (ТМК-ПЭ катализаторы), обычно не содержат этих добавок и имеют низкую стереоспецифичность в полимеризации пропилена⁶. В работах^{7,8}, установлено, что в ТМК с очень низким содержанием титана ($<0.1\% Ti$) обладают сверхвысокой активностью, повышенным содержанием АЦ и дают полимер с очень узким ММР. Эти катализаторы могут послужить очень удобным объектом для идентификации возможных структур активных центров. Исследуя состав атактической и изотактической фракций ПП методом TREF, можно определить распределение АЦ ТМК по стереоспецифичности для катализаторов различного состава (ТМК, содержащего внутренний донор, и ТМК с разным содержанием титана).

Цель работы

Цель настоящей работы состоит в исследовании взаимосвязи между составом ТМК с различной стереоспецифичностью и молекулярной структурой получаемого ПП (ММ, ММР, стереорегулярность). Учитывая полицентровый характер этих катализаторов, важной задачей является установление характера неоднородности активных центров, проявляющейся в различном регулировании ММР и стереорегулярности получаемого ПП.

Основные задачи

1. Получить ПП на ТМК-ПП катализаторе (содержащем внутренний донор) и ТМК с разным содержанием титана (0.07 и 3.5% Ti) в присутствии и отсутствие внешнего донора. Определить влияние таких параметров как условия активации катализатора сокатализатором $AlEt_3$ и присутствие внешнего донора на молекулярную структуру получаемого ПП.
2. Изучить молекулярно-массовые характеристики полученных ПП.
3. Расфракционировать полученные ПП по стереорегулярности и исследовать их молекулярную структуру. Выделить атактическую, низкоизотактическую и высокоизотактическую фракции.
4. С помощью теоретического разложения кривых ММР полимеров на компоненты Флори⁹ определить количество типов активных центров, параметры, влияющие на характер

распределения АЦ, и сформулировать представления о природе АЦ различного типа, образующихся в имеющихся катализаторах.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

1. Исследовать влияние состава катализатора (внутренний/внешний донор, содержание титана в ТМК) на молекулярную структуру получаемого ПП.
2. Методом фракционирования по составу (TREF) выделить фракции с различной стереорегулярностью. Исследовать полученные фракции с различной стереорегулярностью методами гель-проникающей хроматографии и ЯМР-спектроскопии. Разложить полученные кривые ММР атактической, низкоизотактической и изотактической фракции на компоненты Флори, соответствующие модельному распределению полимера, полученному на одном типа активных центров.
3. Исследовать распределение АЦ ТМК по стереоспецифичности на ТМК различного состава.
4. Сформулировать представления о распределении активных центров различного типа, образующихся в имеющихся катализаторах.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

В работах^{7,8} было исследована молекулярная структура ПЭ и сополимеров этилена с α -олефинами, полученных на ТМК с разным содержанием титана. Было показано, что ТМК с низким содержанием титана (0.07 % Ti) обладает существенно более высокой активностью по сравнению со стандартным ТМК и одновременно позволяет получать ПЭ с более узким ММР.^{7,8} Полиэтилен, полученный на катализаторе ТМК-0.07, имеет более узкое ММР ($M_w/M_n = 3.3$) и кривая ММР описывается тремя компонентами Флори в отличие от ТМК с высоким содержанием титана (3-5 % Ti).

В лаборатории каталитической полимеризации ИК СО РАН имеется комплекс самого современного оборудования для анализа молекулярной структуры полимеров: высокотемпературные гель-хроматографы "PL 220" и "Waters 150C" для определения молекулярно-массовых характеристик полимеров; автоматизированная установка для разделения полимеров на фракции (PolymerChar PREP mc2); дифференциальный сканирующий калориметр "DSC 204 F1 Phoenix Netzch" для проведения термического фракционирования.

Использованная литература

1. Zucchini, U.; Cecchin, G. *Advances in Polymer Science* **1983**, 51, 101.
2. Natta, G.; Pasquon, I. *Advances in Catalysis* **1959**, 11, 1.
3. Bohm, L. L. *Polymer* **1978**, 19, 562.
4. Flory, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **1940**, 62, 1561.
5. Liu, B.; Nitta, T.; Nakatani, H.; Terano, M. *Macromolecular Symposia* **2004**, 213, 7.
6. Barbe, P. C.; Cecchin, G.; Noristi, L. *Advances in Polymer Science* **1986**, 81, 1.
7. Echevskaia, L. G.; Matsko, M. A.; Mikenas, T. B.; Nikitin, V. E.; Zakharov, V. A. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102, 5436.
8. Nikolaeva, M. I.; Mikenas, T. B.; Matsko, M. A.; Echevskaia, L. G.; Zakharov, V. A. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 115, 2432.