

## КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

### «Исследование состава и морфологии новых модификаций титан-магниевых катализаторов полимеризации олефинов и процессов формирования образующихся на них полимеров»

*Кошевой Евгений Игоревич*

#### *Введение*

Нанесенные титан-магниевые катализаторы (ТМК) состава  $TiCl_4/MgCl_2 + AlR_3$ , широко используемые в производстве полиолефинов, постоянно совершенствуются и изучаются с целью оптимизации технологии полимеризации и улучшения качества образующихся полиолефинов. Помимо высокой активности, одними из важнейших технологических характеристик нанесенных катализаторов являются их морфология (пористая структура и форма частиц), размер и распределение частиц по размерам. Эти характеристики катализатора определяют такие важные технологические характеристики образующегося в процессе полимеризации порошка полимера как его насыпную плотность, гранулометрический состав, текучесть, наличие или отсутствие нежелательной пылевидной фракции. В основе взаимосвязи между морфологией и гранулометрией катализатора и полимера лежит явление «репликации», определяемое механизмом формирования твердой частицы полимера на поверхности твердого катализатора. Это явление достаточно хорошо изучено и обосновано к настоящему времени.<sup>1,2</sup> На начальном этапе полимеризации происходит фрагментация частиц катализатора растущим полимером на микрочастицы.<sup>1</sup> В процессе фрагментации образуется частица полимера, строение которой зависит от морфологии катализатора и условий полимеризации. Существуют различные представления о механизме фрагментации катализатора и формирования частиц полимера. Исследование процессов полимеризации на первых стадиях формирования полимера (форполимеризация) позволяет лучше понять механизмы фрагментации частиц катализатора и формирования частиц полимера и выявить факторы, определяющие строение частиц полимера.<sup>2</sup>

В лаборатории каталитической полимеризации ИК СО РАН были разработаны новые модификации ТМК для полимеризации этилена, для которых используются носители, полученные хлорированием раствора магнийорганического соединения  $Ph_4Mg_3Cl_2$  алкилхлорсиланами в присутствии ряда модифицирующих компонентов.<sup>3-5</sup> Новые модификации ТМК, в отличие от ранее разработанных,<sup>6,7</sup> позволяют получать полимеры с повышенной насыпной плотностью и узким распределением частиц по размерам, а также лучше регулируют молекулярную массу полиэтилена водородом. Для некоторых

катализаторов была установлена предварительная корреляция между пористой структурой и насыпной плотностью: малый объем пор приводил к повышенной насыпной плотности полимера.

Исследование новых модификаций катализаторов физико-химическими методами позволит установить особенности их состава, структуры и текстуры, а изучение процессов форполимеризации олефинов на таких катализаторах может дать дополнительные данные об их структуре, её связи с пористой структурой катализаторов, и объяснить особенности морфологии частиц полимеров, образующихся на новых модификациях ТМК. Объединение полученных данных может привести к установлению общих закономерностей между пористой структурой катализаторов и структурой полимерных частиц полученных на них.

#### *Цель работы*

Выявление особенностей состава и структуры новых модификаций титан-магниевых катализаторов в результате исследования их химического и фазового состава, пористой структуры и текстуры в сравнении с ранее разработанными модификациями катализаторами.

Установление взаимосвязей между физико-химическими свойствами катализаторов, процессами формирования и свойствами образующихся на них полимеров (морфология, плотность и молекулярная масса полимеров) с целью дальнейшего целенаправленного прогнозирования и улучшения характеристик катализаторов.

#### *Основные задачи*

1. Исследование химического и фазового состава новых модификаций носителей и катализаторов в сравнении с ранее разработанными модификациями катализаторов.
2. Исследование изменения текстурных характеристик и пористой структуры в процессе формирования катализаторов и их последующей активации алюминийорганическими соединениями.
3. Испытание полученных катализаторов в полимеризации этилена и сравнение каталитических характеристик с физико-химическими свойствами ТМК с целью выявления свойств, обеспечивающих улучшенные каталитические свойства новых модификаций ТМК.
4. Исследование процессов фрагментации катализаторов и формирования полимеров на новых модификациях катализаторов в сравнении с ранее разработанными модификациями ТМК с целью объяснения улучшенных свойств полимеров, полученных на новых модификациях ТМК.
5. Поиск связей между структурой и текстурой полимерных частиц, образующихся в процессе полимеризации и пористой структурой частиц катализатора.

*Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)*

1. Синтез различных модификаций нанесенных титан-магниевого катализаторов, отличающихся способом синтеза носителя, приготовление и активация катализаторов.
2. Изучение состава соединений, полученных с использованием модифицирующих компонентов, по данным элементного анализа и исследования соединений, содержащихся в новых модификациях носителей, методами  $^1\text{H}$ -ЯМР,  $^{13}\text{C}$ -ЯМР - спектроскопии и хром-масс-спектрометрии.
3. Отработка методик исследования образцов носителей и катализаторов методами РФА и СЭМ в инертной атмосфере. Исследование синтезированных образцов методами РФА, СЭМ и низкотемпературной адсорбции азота, определение фазового состава, текстурных и структурных характеристик образцов.
4. Проведение реакции форполимеризации этилена на различных модификациях ТМК с различным выходом полимера. Исследование полученных полимеров методами СЭМ и низкотемпературной адсорбции азота. Исследование взаимосвязей между структурными характеристиками полимеров, полученных на различных модификациях ТМК, и пористой структурой катализаторов.

*Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование*

Синтезированы различные модификации нанесенных титан-магниевого катализаторов. Отработаны методики исследования образцов методами РФА и СЭМ в инертной атмосфере. Для носителей, полученных с использованием  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  в качестве модифицирующей добавки показано наличие в их составе  $\text{OEt}$ -групп. Установлена предварительная взаимосвязь между пористой структурой ТМК и насыпной плотностью полученных на них полимеров.

*Использованная литература*

1. Böhm L.L. *Macromol. Symp.* **2001**, 173, 55.
2. McKenna T.F., Soares J.B.P. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 3931.
3. Микенас Т.Б., Захаров В.А., Никитин В.Е., Ечевская Л.Г., Мацько М.А. *Патент РФ № 2303605*, **2007**.
4. Mikenas T.B., Nikitin V.E., Zakharov V.A., Mozgunova N.V., *RF Patent 2320410*, **2008**.
5. Захаров В.А., Микенас Т.Б., Никитин В.Е. *Патент РФ № 2306178*, **2007**.
6. Zakharov V.A., Makhtarulin S.I., Yermakov Yu.I., Nikitin V.E., *USSR Author's Certificate 726702*, **1978**.
7. Nikitin V.E., Mikenas T.B., Zakharov V.A., *RF Patent 2257263*, **2005**.