

Полимерный прорыв ИНХС РАН

Более 15 разработок полимерного направления, выполненных учеными РАН, представил на VII Московском международном химическом саммите Евгений Антипов, заместитель директора Института нефтехимического синтеза. Данное научное направление охватывает всего 10–15 % от объема работ, проводимых институтом, однако участники саммита по достоинству оценили активность ученых в разработке новых полимерных материалов.

Адгезивы ЧДА

Сегодня в мире выпускается огромное количество гидрофобных адгезивов — это все виды пластырей, скотчей и т. п. Они изготавливаются на основе каучуков, стирол-изопрен-стирольных триблочнополимеров, алкилакрилатных сополимеров, сополимеров винилацетата с этиленом, силиконовых полимеров.

В медицине востребованы чувствительные к давлению адгезивы, обладающие гидрофильными свойствами. В содружестве с американской фирмой, которая финансировала данную работу, ученые ИНХС разработали смесевую технологию Coprex, обеспечивающую

плавное регулирование адгезионных, механических свойств и влагопоглощения интерполимерных комплексов путем изменения состава смеси. Данная технология позволяет использовать специфические межмолекулярные взаимодействия и обычные методы смешения полимеров для получения пленок с заданным комплексом механических и адгезионных свойств, а также с заданной влагопоглощающей способностью. Возможно получение таких ЧДА в виде гелей.

Технология запатентована в США (6 патентов), Канаде (2 патента), России (6 патентов) и Японии (1 патент). Однако не все так замечательно: компания R&G в США купила патент, а в России покупателей не нашлось. Никто не хочет внедрять производство ЧДА в РФ, и в настоящее время ИНХС пытается привлечь «Роснано».

Бактериальные полиэферы

Некоторые полиэферы, в частности, производимые биосинтетическим методом полигидроксиалканаты (ПГА), обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с другими полимерами. Одним из наиболее многообещающих полимеров этого класса является поли(β -гидроксibuтират) (ПГБ), а также его сополимеры с другими гомологами, синтез которых осуществляется некоторыми видами бактерий.

Наряду с тем, что ПГА являются альтернативными аналогами синтетических термопластов (сырьем для их производ-

ства являются метанол, отходы сахарной промышленности и др.), привлекает внимание такой комплекс их свойств, как полная биосовместимость, особые оптические, мембранные и пьезоэлектрические характеристики, и, что особенно существенно, их биodeградируемость.

Полимер с успехом можно использовать в медицине в качестве шовных нитей, протезов кровеносных сосудов и т. п., возможно применение в сфере упаковки.

Однако продукт имеет и недостатки. Первый — высокая стоимость материала — 50–100 долларов за килограмм, хотя ряд фирм в США и Японии уже объявили о продаже полимера по цене 2,5–3,5 доллара за килограмм. Второй — сложности при переработке, так как полигидроксibuтират — кристаллизующийся полимер, и для его переработки требуется перевод в расплав ($t_{пл} = 175^\circ\text{C}$), однако при этом он перестает быть полимером и превращается в отдельные мономерные олигомерные фрагменты. И последний недостаток — пленки из такого полимера хрупкие.

Российским ученым удалось устранить трудности переработки путем применения гель-формования — метода, используемого при переработке сверхвысокомолекулярных полимеров. Новый оригинальный подход дал возможность снизить температуру формования до безопасной для термически разрушающегося полимера и при этом оставить запас времени для ориентационной вытяжки макромолекул до начала интенсивной кристаллизации. Впервые был обнаружен обратимый фазовый переход ▶



Евгений Антипов, заместитель директора
ИНХС РАН



Производство синтетической гуттаперчи («Толлятикаучук»)

при деформации волокон ПГБ, что позволило расширить исследования с целью получения нанокompозитов на основе биоразлагаемых полимеров.

Катализаторы

Предметом гордости ИНХС является разработка семейства высокоэффективных конкурентоспособных металлокомплексных катализаторов для полимеризации олефинов и диенов. Это базовый титан-магнийевый нанокатализатор (ТМНК), олигодиецильные металлоалюминиевые комплексы, в которых металл — это Ti, Ni, Co, Cr, Zr, Nd и некоторые другие переходные металлы и биядерные катализаторы — Ti-Mg-системы, модифицированные олигодиецильными комплексами переходных металлов.

Катализаторы — наноразмерные (35 нм). Сегодня в ИНХС имеется возможность получать 3,5 литров в год катализаторной суспензии. Отличительной особенностью разработанных нанокатализаторов является чрезвычайно высокая каталитическая активность (100 кг полимера и более на 1 г Ti). Процесс синтеза не имеет мировых аналогов и является очень простым, в отличие от известных методик приготовления традиционных каталитических систем, что позволяет в 2,5 раза снизить себестоимость, а главное, дает стабильный комплекс свойств синтезируемых полимеров, не зависящих от партии к партии катализатора.

Производство нанокатализаторов является практически безотходным и экологически более чистым, чем синтез традиционных каталитических систем, вследствие отсутствия необходимости в отмывке от побочных продуктов и реге-

нерации отходов. Рыночные перспективы использования результатов данного исследования связаны с многотоннажной потребностью в РФ (сотни тыс. т в год) для наработки полиолефинов и синтетических каучуков высокого

ТМНК ИНХС можно использовать для получения как крупнотоннажных, так и малотоннажных полимеров.

качества, производство которых в настоящее время в России либо вообще отсутствует, либо имеет место в ограниченном количестве по зарубежным лицензиям и на зарубежных каталитических системах.

На основе ТМНК, разработанных в ИНХС РАН, предлагаются к реализации на производственных предприятиях России три блока новых технологий, включающих 10 high-tech-полимеризационных процессов.

Крупнотоннажные полимеры

Получение на ТМНК крупнотоннажно востребованных полимеров включает упрочненные сорта полиэтилена трубных марок (в частности, ПЭ-100), изотактический полипропилен (стереоспецифичность — до 99%), высококачественную синтетическую гуттаперчу (1,4-транс-полиизопрен), превосходящую по свойствам природный продукт.

В ОАО «Казаньоргсинтез» успешно произведена первая промышленная партия (400 тонн) бимодального полиэтилена низкого давления типа ПЭ-100. Такой ПЭ можно применять для изготовления напорных труб, в частности для систем газораспределения с давлением до 12 атм и сетей водоснабжения, что позволит уйти от импортозависимости. Апробация катализатора для получения изотактического ПП проведена на «Нижнекамскнефтехиме», а 1,4-транс-полиизопрен или синтетическая гуттаперча получена в Тольятти на предприятии «Сибур».

Малотоннажные полимеры

ТМНК с успехом можно использовать и в малотоннажной полимерной химии. Так, ПЭ сверхвысокой молекулярной массы, предназначенный для получения сверхвысокопрочных сверхвысокомодульных волокон специального назначения, полученный на основе катализатора ИНХС, имеет отличные характеристики. Данный продукт, несмотря на широкое применение, в РФ пока не производится.

Полибутен-1 — материал нового поколения, перспективный пластик для изготовления высокопрочных и вместе с тем эластичных труб различного профиля позволит заменить менее прочный и более хрупкий при низких температурах полипропилен. Единственным обладателем лицензии на производство



полибутена-1 является компания Basell. В настоящее время в Европе имеется единственный производитель мономера бутена-1 — завод, принадлежащий компании Basell в Нидерландах. В отличие от других мономеров, технология выделения бутена-1 из нефтехимического сырья довольно сложная, но она имеется в Татарстане. Используя ТМНК, можно получить новое современное экологически безопасное производство мощностью от 30 до 40 тыс. т продукции в год.

В «Нижнекамскнефтехиме» на стадии проектной проработки находится процесс переработки альфа-олефинов фракции C_6 в полигексен-1, являющийся перспективной антитурбулентной присадкой. В лаборатории ИНХС в 2009 году была проведена успешная полимеризация мономера из Татарстана на ТМНК, в результате получен атактический полимер. Высокомолекулярный полигексен-1 позволяет снижать гидродинамическое сопротивление при транспортировке нефти на 47% при концентрации полимера 0,0025%. Присадка представляет собой раствор или суспензию сверхвысокомолекулярного полимера, хорошо растворимого в сырой нефти, дизельном топливе, бензине, сжиженном нефтяном или природном газе. Стоимость подобных присадок — 15–20 долл./кг. Основные производители: Baker Hughes Inc. (USA), Conoco Specialty Products Inc. (USA), Fortum Oil & Gas (Finl.).



Нефтехимический завод Basell по производству олефинов (Нидерланды)

Другие процессы

Использование ТМНК позволит осуществить и другие практически важные процессы. Например, тонкую очистку мономеров (олефинов и диенов) от алленовых и ацетиленовых примесей, микрокапсулирование — покрытие твердых наночастиц наполнителя «шубой» из полимера для увеличения совместимости с полимерной матрицей, олигомеризацию этилена с целью получения высших альфа-олефинов $C_4 - C_{16}$.

Промышленная реализация процессов ионно-координационной полимеризации возможна только при использовании мономеров высокой степени чистоты. В случае полимеризации олефинов (в том числе этилена) и 1,3-диенов основными примесями, ингибирующими процесс, являются алленовые и ацетиленовые углеводороды. В ИНХС разработан относительно простой энергосберегающий и экологически благоприятный способ каталитической очистки олефинов и диенов до полимеризационной степени чистоты. Его преимущества по сравнению с традиционными методами:

- относительная простота технологического оформления;
- низкие энергетические затраты — процесс проводится практически при комнатной температуре (30–40 °C);
- высокая эффективность катализатора — однократный контакт смеси с раствором катализатора обеспечивает очистку мономеров до следовых количеств примесей.

Одним из эффективных способов модификации свойств резин является их наполнение — введение твердых тонкодисперсных порошкообразных веществ — наполнителей, которые способствуют улучшению физико-механических

и технологических свойств резин. В лаборатории ИНХС разработан новый способ повышения эксплуатационных характеристик резино-технических изделий за счет увеличения прочности сцепления между каучуковой матрицей и частицами твердого наполнителя (Al_2O_3 , SiO_2 и др.), капсулированными в тонкий слой транс-1,4-полибутадиена или транс-1,4-полиизопрена. В результате прекращается выкрашивание твердых наполнителей из резин, что позволяет увеличить пробег шин. Кроме того, улучшаются экологические условия в процессе вулканизации, т. к. «пыление» в атмосферу отсутствует. Если исходить из того, что 70% СК идет на производство шин и резино-технических изделий (около 700 тыс. т/год), то можно представить эффективность коммерциализации предлагаемого способа.

В настоящее время линейные альфа-олефины получают из этилена следующими методами: высокотемпературная олигомеризация этилена в присутствии триэтилалюминия, низкотемпературная олигомеризация этилена на металлокомплексных катализаторах. Одностадийный процесс высокотемпературного синтеза высших альфа-олефинов реализован фирмами Galf Chem. Corp. — 50 тыс. т/год и Mitsubishi Chem. Ind. — 26 тыс. т/год. Процессы низкотемпературной олигомеризации этилена с использованием комплексных катализаторов реализованы фирмами ICI,

В ИНХС разработан новый способ повышения эксплуатационных свойств РТИ.

Monsanto, Shell и др. В лаборатории РАН разработаны каталитические системы на основе олигоденильных Zr-Al комплексов в сочетании с алюминийорганическими соединениями, активными в олигомеризации этилена с образованием линейных альфа-олефинов от C_4 до C_{16} следующего состава: C_4 — 6%, C_6 — 20%, C_8 — 29%, C_{10} — 18%, C_{12} — 13%, C_{14} — 4%, C_{16} — 10%. Основное преимущество российского способа по сравнению с зарубежными — полное отсутствие образования в качестве побочных продуктов полимера.

Спикер подчеркнул, что из представленных в докладе направлений внедрены два, причем одно из них за рубежом. Кроме рассмотренных ТМНК имеет дополнительные возможности для различных процессов полимеризации.

Представленные на саммите разработки в случае их внедрения на производствах способны дать компаниям-производителям совокупную экономию в миллиарды рублей. ■



Трубы на основе полимеров обладают устойчивыми механическими свойствами, высокой термостойкостью и прочностью