

Х и м и я . Б Ж Д

УДК 547.313.2 + 66.095.26.097.3 + 678.742.21

Родина Татьяна Андреевна

Амурский государственный университет,

г. Благовещенск, Россия

E-mail: t-rodina@yandex.ru**Rodina Tatyana Andreevna**

Amur State University,

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: t-rodina@yandex.ru**МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА****ORGANOMETALLIC CATALYSTS FOR ETHYLENE POLYMERIZATION**

Аннотация. Рассмотрено применение металлоорганических катализаторов в процессах полимеризации этилена при низком давлении. Дана сравнительная характеристика различных поколений катализаторов и их влияние на физико-механические свойства полимеров.

Abstract. The use of organometallic catalysts in ethylene polymerization at low pressure is considered. A comparative characteristic of different generations of catalysts and their influence on the physical and mechanical properties of polymers is given.

Ключевые слова: металлоорганические катализаторы, полимеризация, этилен, полиэтилен высокой плотности.

Key words: organometallic catalysts, polymerization, ethylene, high density polyethylene.

DOI: 10.22250/jasu.93.20

Полиэтилен является одним из самых востребованных на рынке полимерных материалов. Его мировое производство превышает 100 млн. тонн в год [1]. Полиэтилен – сырье для производства как товаров бытового назначения – игрушек, упаковочных материалов, посуды и др., так и для создания электроизоляционных, строительных, конструкционных материалов [2]. Разнообразие областей практического применения полиэтилена обусловлено его нетоксичностью, износостойкостью, устойчивостью при обычных условиях к действию органических растворителей и водных растворов солей, кислот и щелочей. Некоторые виды полиэтилена могут выдерживать жесткие условия эксплуатации и применяются для изготовления изделий специального назначения, а также в качестве заменителя более дорогостоящих материалов [3].

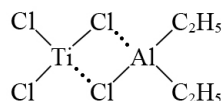
При разработке новых технологий полимеризации этилена большое внимание уделяется поиску новых каталитических систем. Важную роль в создании катализаторов, позволяющих проводить процесс без применения высокого давления и, следовательно, без использования дорогостоящего оборудования, сыграли исследования К. Циглера и Дж. Натта. Предложенные ими металлоорганические катализаторы впервые позволили получить полиэтилен высокой плотности, имеющий повышенную температуру плавления и более высокую прочность.

Катализаторы Циглера – Натта можно отнести к первому поколению катализаторов. Они представляют собой металлоорганические комплексы, образующиеся при взаимодействии алкильных

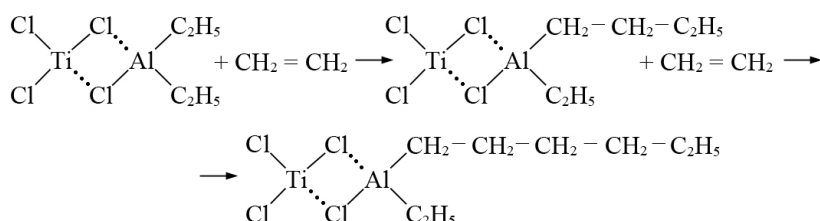
производных металлов I–III групп периодической системы Д.И. Менделеева с галогенидами переходных металлов IV–VIII групп [4]. Типичным катализатором является комплекс триэтилалюминия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и четыреххлористого титана TiCl_4 . Образование каталитического комплекса происходит при смешивании растворов компонентов в органических растворителях (углеводородах). В результате химического взаимодействия TiCl_4 переходит в TiCl_3 :



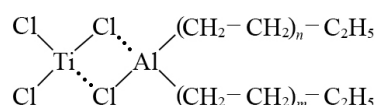
Порошок трихлорида титана адсорбирует на своей поверхности хлорид диэтилалюминия, формируя каталитический комплекс, структурную формулу которого можно представить в следующем виде:



Полимеризация этилена в присутствии катализатора Циглера – Натта протекает по ионно-координационному механизму на активных центрах образующегося комплекса. Молекулы этилена взаимодействуют с катализатором, внедряясь по связи между атомом алюминия и этилом и образуя растущую полимерную цепь:



Взаимодействие молекул мономера с другой этильной группой катализатора приводит к росту следующей полимерной цепи с образованием соединения



Обрыв цепи происходит вследствие передачи цепи на мономер или растворитель [5].

Полимеризация этилена в присутствии катализаторов Циглера – Натта позволила получить полиэтилен высокой плотности, с хорошими физико-механическими свойствами. При этом свойства и молекулярную массу получаемого полимера можно регулировать молярным соотношением компонентов катализатора. Так, при молярном соотношении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3:\text{TiCl}_4 = 1:1$ молекулярная масса полимера находится в пределах от 75000 до 350000 а.е.м., а при соотношении 2:1 достигает 10 млн. а.е.м. [5].

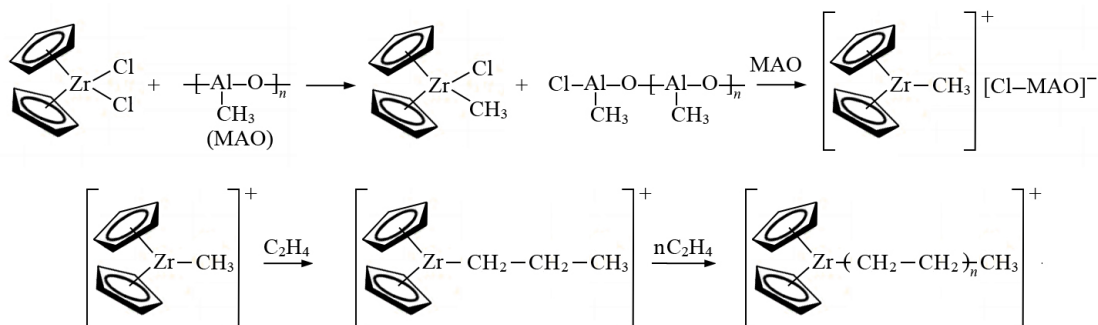
Однако обсуждаемая технология полимеризации этилена имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, большой расход органических растворителей для проведения процесса, регенерация которых является сложной и дорогостоящей. Во-вторых, необходимость отмывки полимера от следов катализатора, которые ухудшают физико-механические характеристики продукта. В-третьих, алкилы алюминия быстро разрушаются в присутствии следов воды и легко самовоспламеняются на воздухе, что делает технологический процесс взрывоопасным. Кроме того, комплексы Циглера – Натта являются многоцентровыми гетерогенными катализаторами, реакционные центры которых расположены на поверхности катализатора случайным образом. Поэтому формирующиеся полимерные цепи могут сильно различаться степенью полимеризации и, следовательно, характеризуются широким молекулярно-массовым распределением, что, в свою очередь, влияет на степень кристалличности полимера, его упругость, способность к деформации, прочностные, термические и другие характеристики.

Для преодоления указанных недостатков последующие исследования в области полимеризации олефинов были направлены на совершенствование каталитических систем. Первым шагом, позволившем устранить стадию отмывки полимера от катализатора и использование больших количеств органических растворителей, было создание катализаторов, нанесенных на твердый носитель. В качестве

носителя могли выступать неорганические адсорбенты – такие как оксид алюминия, силикагель, хлорид магния, а также органические полимеры [6]. Например, хромоорганический катализатор на основе оксида хрома(VI), нанесенный на аморфный диоксид кремния, позволил получить полиэтилен с плотностью 0,956–0,965 г/см³ и высокой молекулярной массой. Высокая степень кристалличности полимера указывала на то, что основная цепь практически не содержит длинных боковых радикалов [7].

Металлоорганические каталитические системы, иммобилизованные на инертных носителях, можно считать вторым поколением катализаторов. Они открыли возможность проведения процесса полимеризации этилена в газовой фазе в широком температурном диапазоне. Для газофазной полимеризации были разработаны металлоорганические катализаторы на основе алюминия, титана, ванадия, закрепленные на носителях и включающие различные модификаторы (кислоты и основания Льюиса, галогеналкилы, хлорбензол и др.). Модифицирующие добавки снижают энергию активации процесса, увеличивают скорость полимеризации, повышают стереоспецифичность катализатора и молекулярную массу образующегося полимера [8–10].

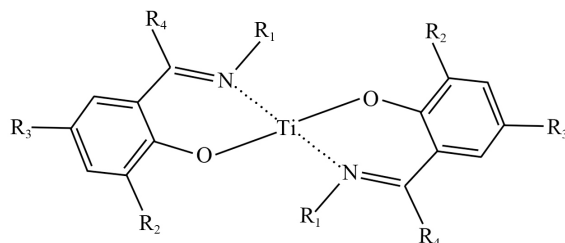
Следующим этапом в повышении эффективности процесса полимеризации следует считать создание катализаторов третьего поколения – гомогенных металлоценовых катализаторов, представляющих собой координационные металлоорганические соединения. В простейшем случае комплекс содержит один или два циклопентадиенильных кольца C₅H₅, которые образуют π-связи с атомом переходного металла IV группы Периодической системы (Ti, Zr или Hf). Дальнейший синтез металлоценовых катализаторов существенно расширил их ассортимент за счет включения в состав комплексов переходных металлов V, VI, VIII групп Периодической таблицы (V, Cr, Fe, Ni, Co), а также хелатных циклических и полициклических кислород- и азотсодержащих лигандов [6, 11–14]. Для активации катализатора применяется алюминийорганическое соединение – полиметилалюмоксан (MAO), [–Al(CH₃)O–]_n [6]. Механизм действия металлоценовой каталитической системы рассмотрен в [12]:



На первой стадии происходит взаимодействие дихлорида цирконоцена (ZrCp₂Cl₂) с метилалюмоксаном (MAO), сопровождающееся обменом лигандов и образованием хлорида метилцирконоцена (ZrCp₂CH₃Cl), который далее превращается в активный каталитический ион [ZrCp₂CH₃]⁺. Катион метилцирконоцена взаимодействует с молекулой этилена, которая через промежуточный π-комплекс (на схеме не показан) внедряется по связи Zr–CH₃, с образованием катиона пропилцирконоцена, в качестве первого интермедиата процесса полимеризации. Затем следует поэтапное внедрение последующих молекул этилена с получением катионного алкилцирконоцена. β-Элиминирование дает полимерную цепь, содержащую концевую двойную связь C=C.

Отличие металлоценовых каталитических систем от предыдущих поколений катализаторов заключается в их моноцентровости. Катализаторы на основе металлоцена содержат много реакционных центров, но все они идентичны, что дает возможность получать идентичные полимерные цепи и устраняет вариабельность полимеров. Однородность активных центров позволяет контролировать молекулярную структуру полиэтилена, что приводит к улучшению его свойств по сравнению с обычными полимерами. Металлоценовый полиэтилен характеризуется узким молекулярно-массовым распределением, обладает высокой оптической прозрачностью и повышенными механическими свойствами [14].

Новый класс катализаторов полимеризации этилена представляет собой комплексы переходных металлов IV–VIII групп Периодической системы с азотсодержащими лигандами, которые получили название постметаллоценовых катализаторов [6, 12]. Они включают широкий ряд координационных соединений титана, циркония, гафния, железа, кобальта, никеля и других d-металлов на основе дииминных, дииминопиридиновых, феноксииминных лигандов, содержащих в циклах различные алкильные заместители:



Как и в случае металлоценовых катализаторов, в постметаллоценовую каталитическую систему входит сокатализатор – полиметилалюмоксан (MAO) или перфторфенилборат [13]. Механизм действия постметаллоценовых катализаторов аналогичен рассмотренным ранее.

Как и металлоценовые катализаторы, постметаллоцены являются одноцентровыми и относятся к гомогенному типу. Катализаторы этого типа характеризуются высокой активностью в полимеризации олефинов и позволяют получать полимеры с новым комплексом свойств. Изменяя структуру катализатора путем замены металла-комплексобразователя типа связанных лигандов, варьируя количество и строение алкильных заместителей в циклических фрагментах, можно контролировать скорость полимеризации, молекулярную массу полимера в широком диапазоне, молекулярно-массовое распределение, стереохимию полимерных цепей. Постметаллоценовые катализаторы применяются для получения линейных высокомолекулярных полиэтиленов, полиэтиленов с короткоцепочечными ответвлениями, сополимеров и блок-сополимеров этилена с другими мономерами [6].

Постметаллоцены в настоящее время являются наиболее перспективными катализаторами для управления термическими и физико-механическими свойствами образующихся полиолефинов, они позволяют существенно расширить ассортимент продуктов полимеризации. Достоинствами этих каталитических систем являются их стабильность в условиях полимеризационного процесса, доступность и сравнительная безопасность при использовании.

Поиск путей совершенствования катализаторов, повышения их селективности и эффективности до сих пор остается актуальной задачей. Осуществляемые исследования направлены на получение каталитических систем, позволяющих управлять морфологией и молекулярной архитектурой полимеров, создание новых сокатализаторов и модифицирующих добавок, разработку процессов получения полимеров, сочетающих высокие потребительские свойства с доступными способами переработки. Кроме того, каталитические системы должны обладать широким диапазоном условий функционирования, отличаться доступностью, экономичностью, безопасностью производства, эксплуатации и хранения.

1. Волкова А.В. Рынок крупнотоннажных полимеров-2020. – М.: Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 2020. – 74 с.

2. Производство полимеров, в том числе биоразлагаемых. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 32–2017. – М.: Бюро НДТ, 2017. – 401 с.

3. Клепиков, Д.Н., Жигарева, Г.В., Масанов, А.Ю. Современные технологии производства и востребованные в России марки полиэтилена // Вестник химической промышленности. – 2015. – № 1 (82). – С. 26-34.

4. Белокурова, А.П., Агеева, Т.А. Химия и технология получения полиолефинов: учебное пособие. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2011. – 126 с.

5. Воробьев, В.А., Андрианов, Р.А. Технология полимеров: учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 1980. – 303 с.
6. Иванчѐв, С.С. Успехи в создании новых катализаторов полимеризации этилена и α -олефинов // Успехи химии. – 2007. – № 76 (7). – С. 669-690.
7. Dobbin, C. An Industrial Chronology of Polyethylene // Handbook of Industrial Polyethylene and Technology. – Scrivener Publishing LLC, 2018. – P. 3-24.
8. Kumawat, J.K., Gupta, V.K. Fundamental Aspects of Heterogeneous Ziegler-Natta Olefin Polymerization Catalysis: An Experimental and Computational Overview // Polymer Chemistry. – 2020. – V. 38, № 11. – P. 6107-6128.
9. Крыжановский, А.В., Иванчѐв, С.С. Синтез линейного полиэтилена на нанесенных катализаторах Циглера – Натта // Высокомолекулярные соединения. – 1990. – Т. 32, № 7. – С. 1383-1399.
10. Xie, T., McAuley, K.B., Hsu, J.C.C., Bacon, D.W. Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1994. – V. 33, № 3. – P. 449-479.
11. Malkan, S.R. Improving the use of polyolefins in nonwovens / Polyolefin Fibres. – Woodhead Publishing, 2017. – P. 285-311.
12. Shamiri, A., Chakrabarti, M.H., Jahan, S., Hussain, M.A., Kaminsky, W., Aravind, P.V., Yehye, W.A. The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability // Materials. – 2014. – V. 7, № 7. – P. 5069-5108.
13. Седов, И.В., Махаев, В.Д., Матковский, П.Е. Моноцентровые катализаторы в промышленном производстве полиэтилена // Катализ в промышленности. – 2011. – № 6. – С. 40-52.
14. Лина, Л., Сяохун, У. Zr-содержащий металоценовый катализатор на силикагеле и его роль в каталитической полимеризации этилена // Вестник молодого ученого УГНТУ. – 2015. – № 2. – С. 135-137.

УДК 331.45

Иваныкина Татьяна Викторовна

Амурский государственный университет,

г. Благовещенск, Россия

E-mail: tat-ivanykina@yandex.ru

Ivanykina Tatiana Viktorovna

Amur State University,

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: tat-ivanykina@yandex.ru

Краснопеева Анастасия Викторовна

Амурский государственный университет,

г. Благовещенск, Россия

E-mail: mitiha2305@gmail.com

Krasnopeeva Anastasia Viktorovna

Amur State University,

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: mitiha2305@gmail.com

**СБОР И УТИЛИЗАЦИЯ МЕДИЦИНСКИХ ОТХОДОВ В ГБУЗ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ
«ЗЕЙСКАЯ БОЛЬНИЦА ИМ. Б.Е. СМИРНОВА»**

**COLLECTION AND DISPOSAL OF MEDICAL WASTE IN GBUZ AMUR REGION
«ZEYSKAYA HOSPITAL NAMED AFTER B.E. SMIRNOV»**

Аннотация. Рассматриваются классы медицинских отходов, а также процесс их сбора и утилизации в ГБУЗ Амурской области «Зейская больница им. Б.Е. Смирнова». Предлагаются рекомендации по улучшению процесса сбора и утилизации отходов.