



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА

“Секрет того, чтобы добиться
чего-то, – начать”

Марк Твен

Получение и свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена, перерабатываемого твердофазным способом



Адонин Николай Юрьевич
д.х.н., профессор РАН

СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН И ЕГО ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА



СВМПЭ

полиэтилен с молекулярной массой более 10^6 г/моль

СВОЙСТВА СВМПЭ

- высокая ударопрочность (до 170 кДж/м²)
- стойкость к абразивному воздействию
- морозостойкость (до -100°C)
- низкий коэффициент трения
- высокая устойчивость к агрессивным средам
- высокая прочность (300-350 сН/текс)
- биосовместимость

СВМПЭ как компонент (наполнитель, матрица) полимерных композиционных материалов (**ПКМ**):

- Дисперсный наполнитель в эластомерах (применение СВМПЭ в составе резины позволяет **повысить стойкость к истиранию в 2-4 раза и понизить температуру хрупкости на 6-8 градусов**)
- Армирование ПКМ волокнами из СВЭМП, включая ткани

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ (ВП) И ВЫСОКОМОДУЛЬНЫЕ (ВМ) НИТИ

- Только ВП и ВМ нити и волокна, обладающие наиболее высокими механическими характеристиками, чаще всего применяются для высокопрочных композитов в СИБ, ЛА, БЛА, ВВСТ.
- Нити из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) имеют наиболее высокие значения удельных упруго-прочностных характеристик, не поглощают воду, обладают биосовместимостью и не теряют свойства в процессе хранения или эксплуатации.

Наименование	Прочность, сН/текс	Модуль упругости, сН/текс	Плотность, г/см ³
СВМПЭ			
Дунеета SK65-SK99	265-416	8500-15800	0.97
Спектра 900-1000	260-320	9000-12000	0.97
ПАРА-АРАМИДНЫЕ ВОЛОКНА			
Кевлар 49-КМ2	210-240	8400-5800	1.43-1.3
Армос (Русар, Руслан)	310-450	9700-11700	1.45-1.46
УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА			
Т300-Т800	205-315	13350-16500	1.76-1.82
СТЕКЛЯННЫЕ ВОЛОКНА			
Е стекло - S стекло	120-165	3450-3700	2.47-2.56



ДОЛЯ СВМПЭ В МИРОВОМ ПРОИЗВОДСТВЕ И ПОТРЕБЛЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

СВМПЭ – полиэтилен с молекулярной массой более **1 млн.** (а.е.м.)

Мировое производство полиолефинов:
~ 300 млн тонн/год
Производство полиэтилена:
~ 120 млн тонн/год

Мировое производство СВМПЭ:
~ 300 тыс. тонн/год
К 2025 году ожидается рост до **650 тыс. тонн/год**

Только около **20 тыс. тонн в год** СВМПЭ перерабатывается в волокна и нити
Дефицит предложения: **~ 60–80 тыс. тонн/год**

Молекулярная масса обычного ПЭ не превышает **500 тыс.** (а.е.м.)

ПРОИЗВОДСТВО СВМПЭ В СССР И РОССИИ

В СССР опытные партии выпускались на Гурьевском химическом заводе в 1980-х

В России – выпуск опытных партий осуществлялся в:

- **ОАО «Казаньнефтеоргсинтез» (2002-2004 г.г.);**
- **ООО «Томскнефтехим» в составе НИОСТ (2004-2009 г.г.).**

Начиная с 2010 года, предполагалось организовать производство от 30 до 50 тыс. тонн в год СВМПЭ на Северной площадке «ОЭЗ ТВТ «Томск»

При наработке опытных партий использовался отечественный катализатор, разработанный в Лаборатории полимеризации Института катализа СО РАН под руководством д.х.н. В.А. Захарова

ПРОИЗВОДСТВО СВМПЭ В СССР И РОССИИ



Президент РФ В.В. Путин и директор Института катализа им. Г.К. Борескова В.Н. Пармон на открытии пилотной установки для производства СВМПЭ г. Томск, апрель 2006 г.

ПРОИЗВОДСТВО СВМПЭ В СССР И РОССИИ

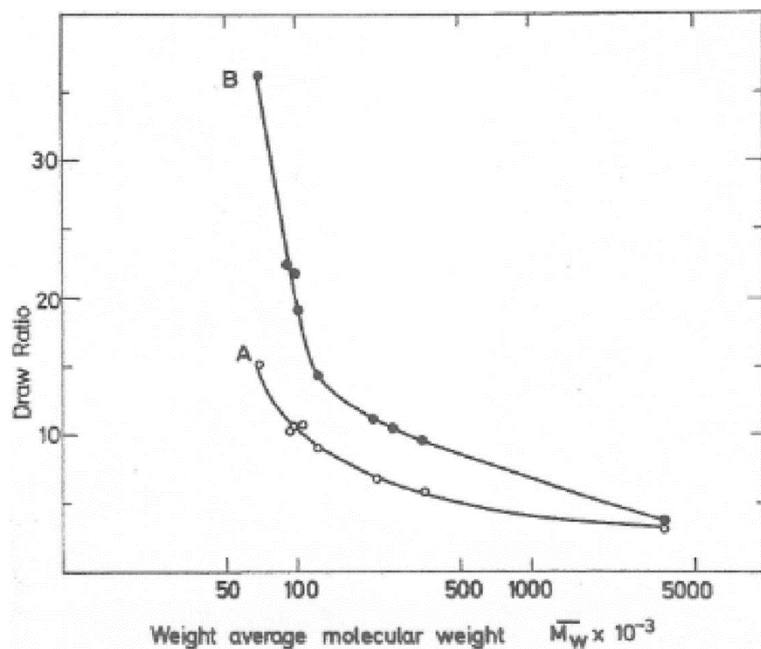


Демонтированное оборудование опытно-промышленных установок по производству носителя для ТМК и СВМПЭ на территории НИОСТА в Особой экономической зоне технико-внедренческого типа (ОЭЗ ТВТ «Томск»).

Оборудование складировано на открытой площадке и готово к передаче/продаже инвестору.

ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК ПОЛИЭТИЛЕНА

Марка полиэтилена	Плотность, г/см ³	Показатель текучести расплава, г/10 мин (190-°C/2,16 кг)	M _w × 10 ⁶ , г/моль	Температура плавления, °C
ПЭВП	0,940 – 0,970	0,1 – 100	0,1 – 0,5	125 – 135
ВМПЭ; ВППЭ	0,940 – 0,970	0,01 – 0,1; 2 – 14	0,2 – 1,0	130 – 135
СВМПЭ	0,940 – 0,970	Не течет	> 3	135 – 148



Зависимость коэффициента вытяжки от молекулярной массы, M_w (А – закалка и В – медленное охлаждение и)

A. Ciferri and I.M. Ward, Ultra-high Modulus Polymers, Appl Science Publ. ISBN 0-85334-800-6, 1997

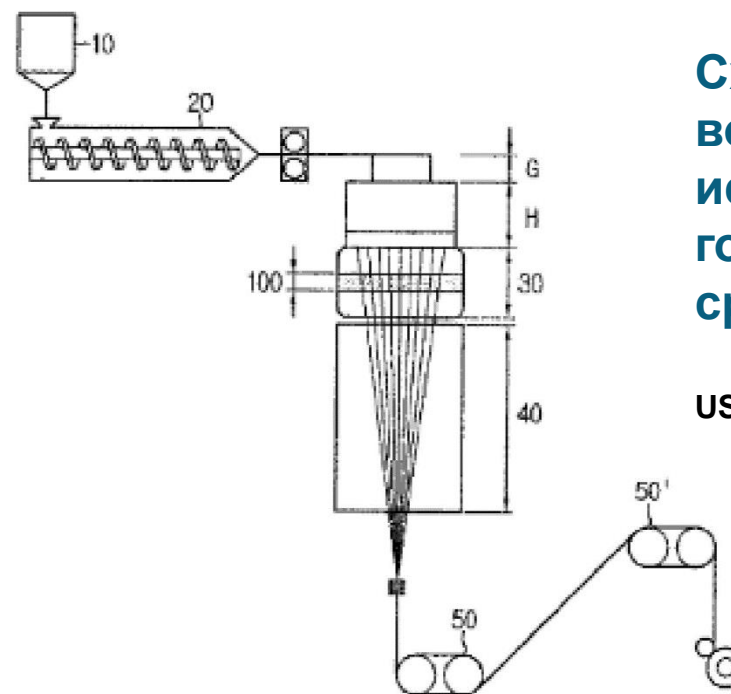
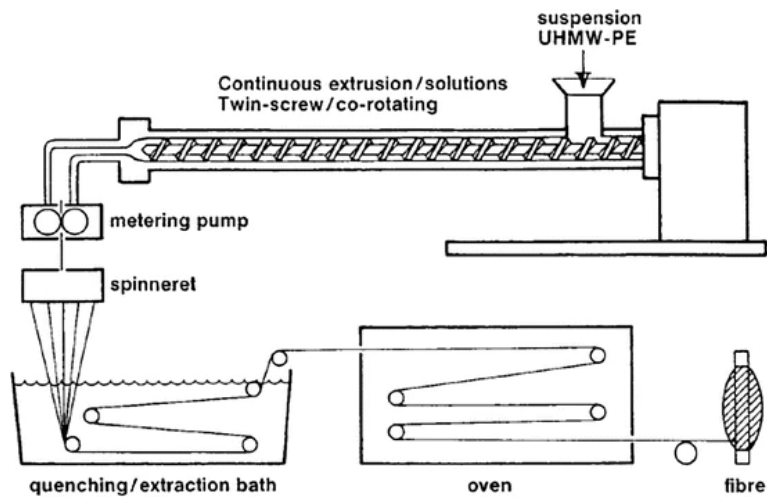


Схема прядения волокна с использованием горячего кожуха сразу под фильерой

US 10 513 803 B2

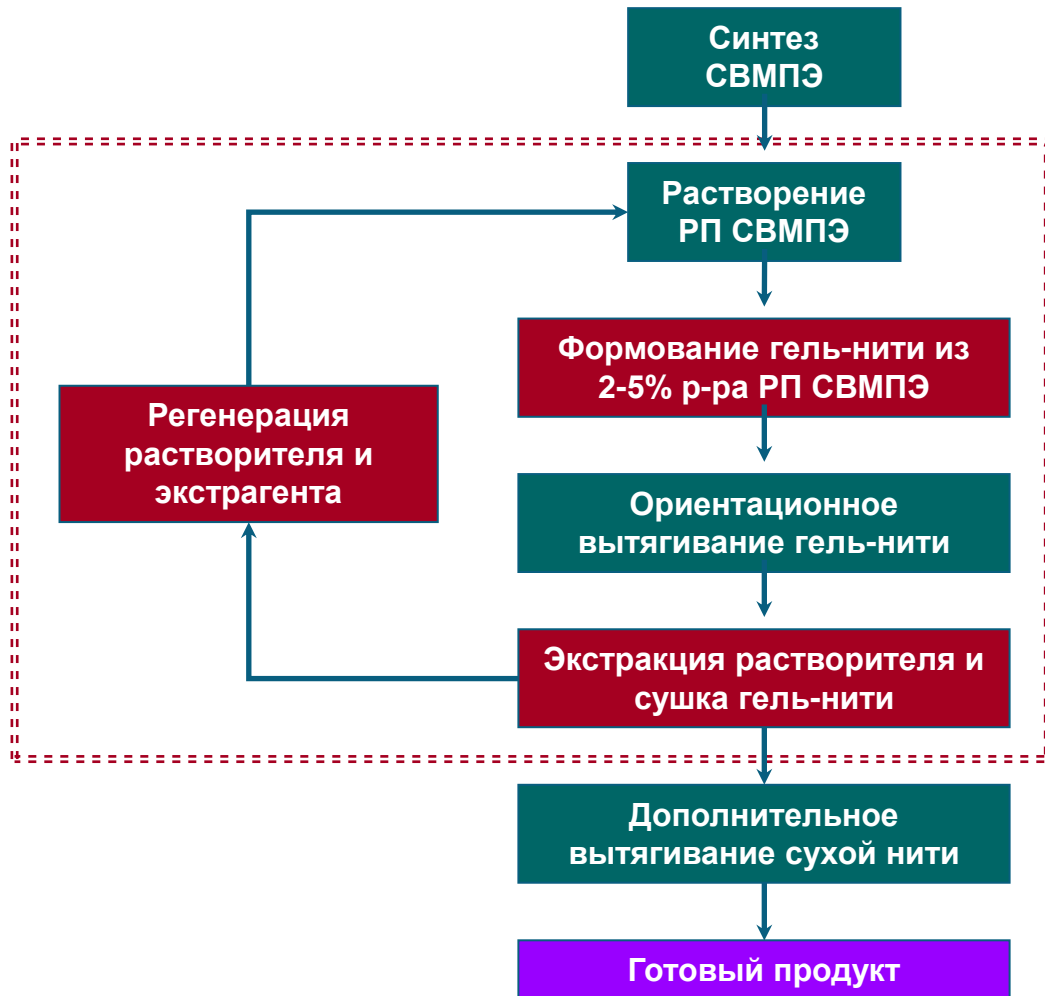
ПРОИЗВОДСТВО ВОЛОКОН И НИТЕЙ ИЗ СВМПЭ

Современное предприятие по производству волокон и нитей из СВМПЭ



Для переработки 1 тонны СВМПЭ требуется около 20 тонн высококипящего растворителя

ПРЕИМУЩЕСТВА ТВЕРДОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ СВМПЭ



Метод безрастворного твердофазного формования РП СВМПЭ позволяет исключить из технологического процесса получения ВП и ВМ нитей наиболее материалоемкие и энергоемкие стадии

ИСКЛЮЧАЮТСЯ СТАДИИ:

- а) ответственные за высокую пожарную опасность гель-технологии
- б) определяющие необходимость содержания больших складских запасов дорогостоящих растворителей
- в) определяющие необходимость организации производства по регенерации растворителей



Себестоимость производства нитей СВМПЭ по безрастворной технологии должна быть на порядок ниже, чем производство аналогичных нитей из СВМПЭ по гель-технологии

ИСТОКИ БЕЗРАСТВОРНОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ СВМПЭ



академик В.А. Каргин
10(23).01.1907 – 21.10.1969



академик Н.Ф. Бакеев
20.11.1932 – 20.07.2016

В 1960 году Н.Ф. Бакеев защитил диссертацию на соискание учёной степени кандидата химических наук («Электронно-микроскопическое исследование процессов упорядочения в аморфных полимерах», рук. В. А. Каргин)
В 1968 году Н.Ф. Бакеев защитил докторскую диссертацию: «Структура аморфных полимеров».

ИСТОКИ БЕЗРАСТВОРНОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ СВМПЭ



ИСТОКИ БЕЗРАСТВОРНОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ СВМПЭ

Том (А) XVII
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
 1975
 № 5

УДК 541.64:536.6:532.78

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

*Н. М. Котов, Н. Ф. Бакеев, Г. П. Белов,
 А. Л. Ефремов, Ю. А. Зубов, М. Б. Константинопольская,
 А. Н. Озерин, В. И. Селихова, В. А. Сокольский,
 В. С. Щирец*

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) изучено влияние давления до 8000 кг/см^2 на плавление и кристаллизацию линейного полиэтилена (ПЭ). Показано, что термограммы плавления и кристаллизации под давлением выше 4000 кг/см^2 характеризуются наличием двух пиков. Существование двух пиков является общим явлением для изотропных и ориентированных образцов, монокристаллов и образцов, содержащих кристаллы с выпрямленными цепями. Рентгенографическое исследо-



Figure 5. Electron micrograph of a fracture surface of polyethylene crystallized under 4800 atm pressure at 226°C. Scale 0.5 μm .

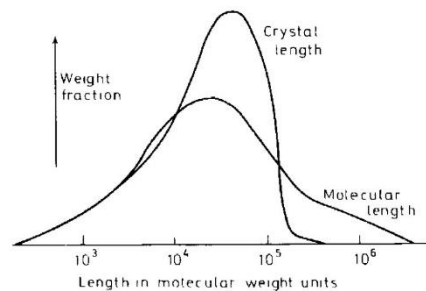


Figure 7. Molecular length distribution of a typical broad molecular weight polyethylene. Superimposed is the crystal length distribution after crystallization at elevated pressure, also in molecular weight units (1 Å corresponds to 11 molecular weight units).

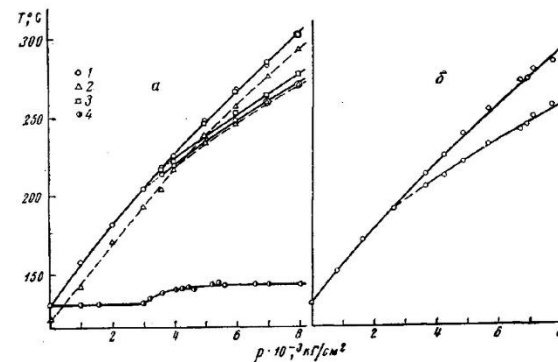


Рис. 2. Барические зависимости для изотропных образцов ПЭ (а) и для ориентированной пленки ПЭ с $\epsilon=1500\%$ (б)

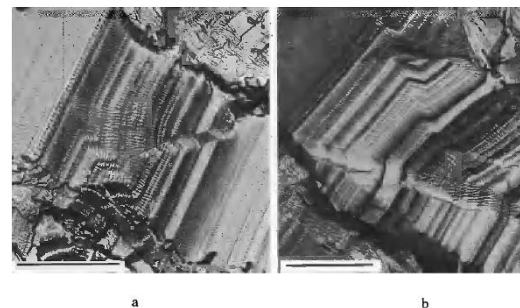


Figure 17 (a) and (b). Fracture surfaces of lamellae showing kink bands decorated with ripples to establish the molecular chain direction. Scale 1 μm . (Ref. 15)

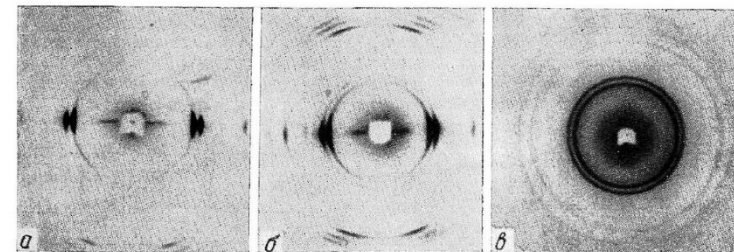


Рис. 5. Рентгенограммы ориентированных образцов, отожженных под давлением 7000 кг/см^2 в течение 2 час. при 262° (в области первого эндотермического пика) (а); 275° (в области между эндотермическими пиками) (б) и 300° (за вторым эндотермическим пиком) (в)

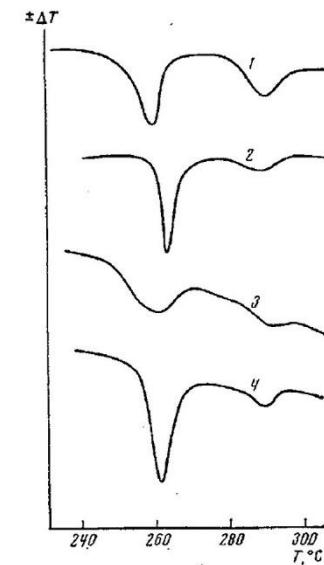


Рис. 3. Термограммы плавления различных образцов ПЭ под давлением 7000 кг/см^2 :

1 — ориентированная пленка ($\epsilon=1500\%$); 2 — ориентированная пленка, отожженная под давлением 7000 кг/см^2 при 262° в течение 2 час. (КВЦ); 3 — мат монокристаллов; 4 — мат монокристаллов, отожженный под давлением 7000 кг/см^2 при 260° в течение 2 час.

ИСТОКИ БЕЗРАСТВОРНОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ СВМПЭ



чл.-корр. РАН Чвалун С.Н.

УДК 544 (6+24):539.3:536.7

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ ПРИ УПРУГОМ НАГРУЖЕНИИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Zubov Ю.А., Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф., Баулин А.А.

Методом дифракции рентгеновских лучей в больших и малых углах изучено поведение плотности аморфных областей при упругом нагружении ориентированных пленок ПЭ различной молекулярной массы. Установлено, что величина и знак теплового эффекта упругой деформации и закон изменения средней плотности аморфных областей определяются количественным соотношением между процессами уплотнения и разуплотнения аморфных областей. Показано, что уплотнение аморфных обла-

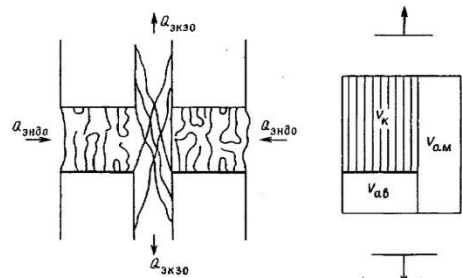


Рис. 1. Схема деформации аморфных областей и схема строения большого периода ориентированного полимера, состоящего из кристаллита объемом V_k , внутрифибриллярной аморфной области объемом $V_{ам}$, межфибриллярной аморфной области объемом $V_{ам}$. Упругое нагружение происходит в направлении оси ориентации макромолекул

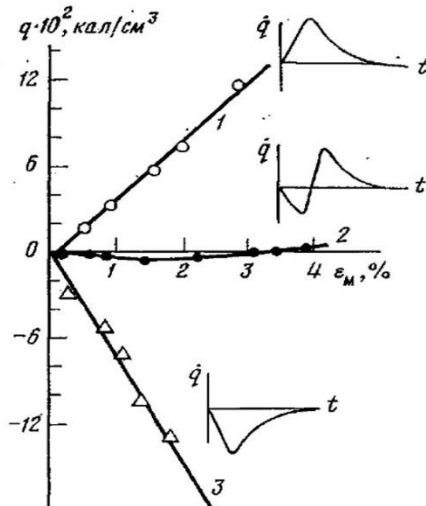


Рис. 2. Вид термограмм и зависимость удельного теплового эффекта q упругого нагружения от величины деформации образца ϵ_m : 1 – ПЭ-1, 2 – ПЭ-2, 3 – ПЭ-3

УДК 544.04:539.2

ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Константинопольская М.В., Озерин А.Н., Щирец В.С., Zubov Ю.А., Бакеев Н.Ф., Баулин А.А.

Проведено рентгенографическое и электронно-микроскопическое изучение структуры ориентированного высокомолекулярного ПЭ, прошедшего кратковременную термообработку выше равновесной температуры плавления. В этих условиях в процессе рекристаллизации образуется материал с двумя типами надмолекулярной структуры. Обнаружена хорошая корреляция между средними размерами продольной периодичности, полученными методом электронной микроскопии, и рентгенографическими данными.

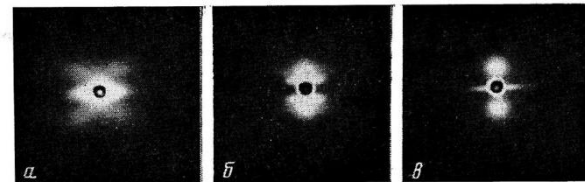


Рис. 2. Малоугловые фоторентгенограммы исходного (а) и обработанных при 420 К в течение 8 (б) и 15 с (в) ориентированных образцов ПЭ

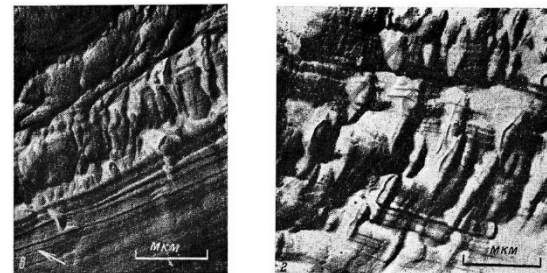


Рис. 3. Микрофотографии поверхности нанокристаллического слоя исходного ориентированного образца (а) и образцов, обработанных при 420 К в течение 8 (б) и 12–15 с (в, г)

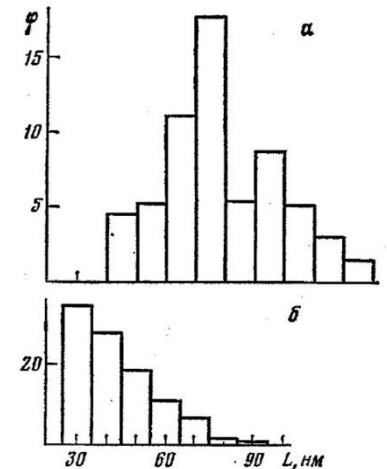


Рис. 4. Распределение по размерам ϕ продольной периодичности в фибриллярном (а) и эпитаксиально-закристаллизованном материале (б) по электронно-микроскопическим данным

ИСТОКИ БЕЗРАСТВОРНОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ СВМПЭ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 34

1992

№ 2

УДК 541.64:539(2+3)536.7

© 1992 г. В. И. Селихова, Ю. А. Зубов, Е. А. Синевиц,
С. Н. Чвалун, Н. И. Иванчева, О. В. Смольянова,
С. С. Иванчев, Н. Ф. Бакеев

СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО РАСТЯЖЕНИЕМ МОНОЛИТИЗИРОВАННЫХ РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ

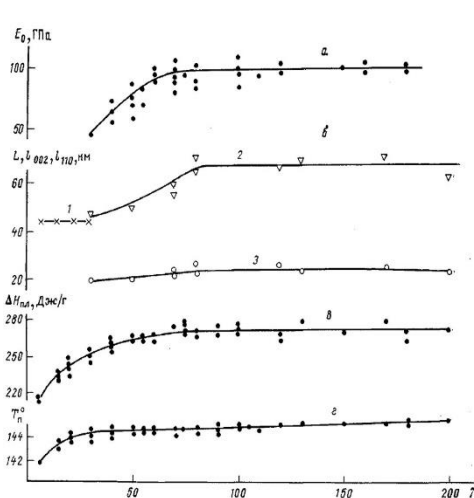


Рис. 2. Зависимость от λ модуля упругости E_p (а); большого периода L (б), продольных l_{022} (в) и поперечных l_{110} размеров кристаллитов (г); теплоты плавления $\Delta H_{пл}$ (е) и температуры пика плавления T_m при $v=10$ К/мин (з)

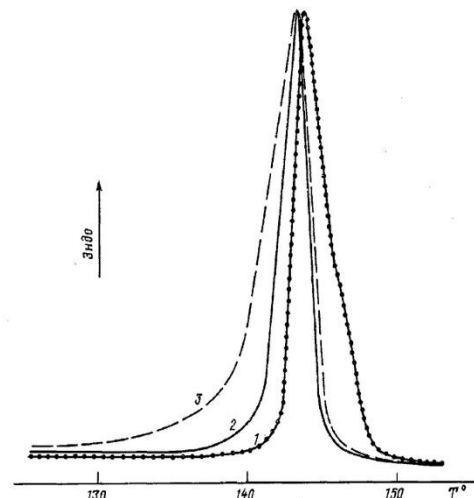
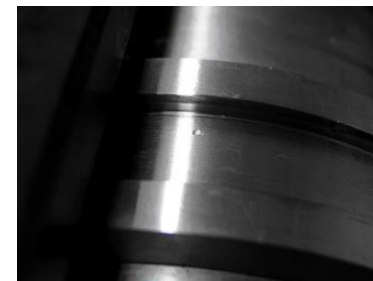
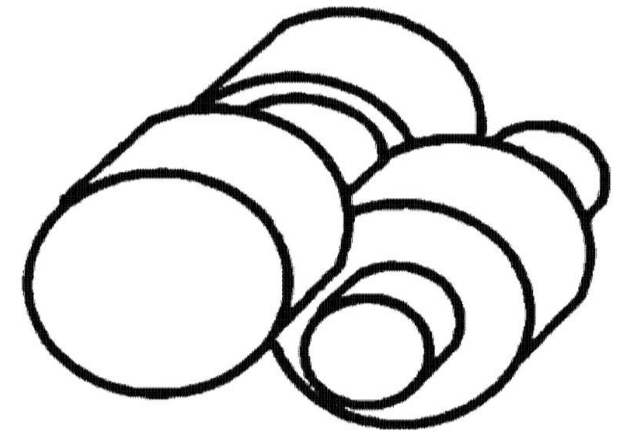


Рис. 4. Термограммы плавления ориентированных образцов ПЭ с $\lambda=80$ (1) и 20 (2) и содержащих кристаллы с выпрямленными цепями (3). $v=10$ К/мин

1. Chanzy H. D., Rotzinger B., Smith P. Pat. 4 769 433 USA, 1988.
2. Sano A., Kobayashi S., Matsuura K., Yokoyama Sh., Kamiya T. EP 0 253 513, 1988.
3. Rotzinger B., Chanzy H. D., Smith P. // Polymer. 1989. V. 30. № 10. P. 1814.
4. Wang L. H., Porter R. S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1990. V. 28. № 12. P. 2441.
5. Kanamoto T., Ohama T., Tanaka K., Takeda M., Porter R. S. // Polymer. 1987. V. 28. № 8. P. 1517.

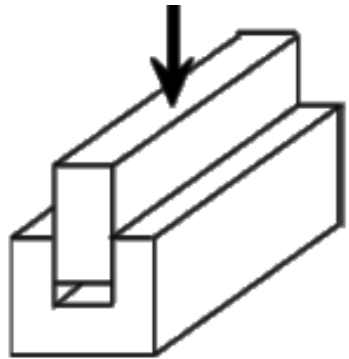


д.х.н. Аулов В.А.

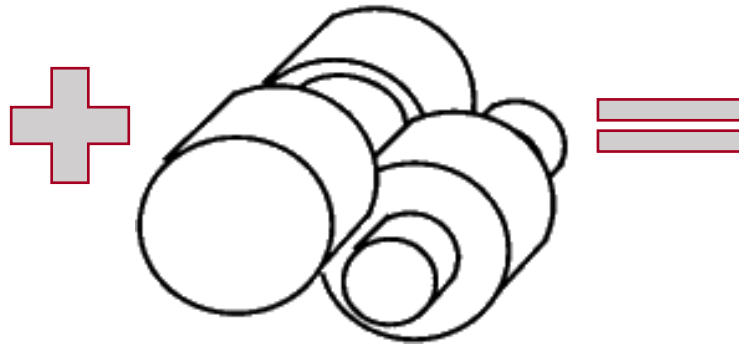


ПРИНЦИП БЕЗРАСТВОРНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РП СВМПЭ

ПРЕССОВАНИЕ



СДВИГ



**БЕЗРАСТВОРНАЯ
ТВЕРДОФАЗНАЯ ПЕРЕРАБОТКА**

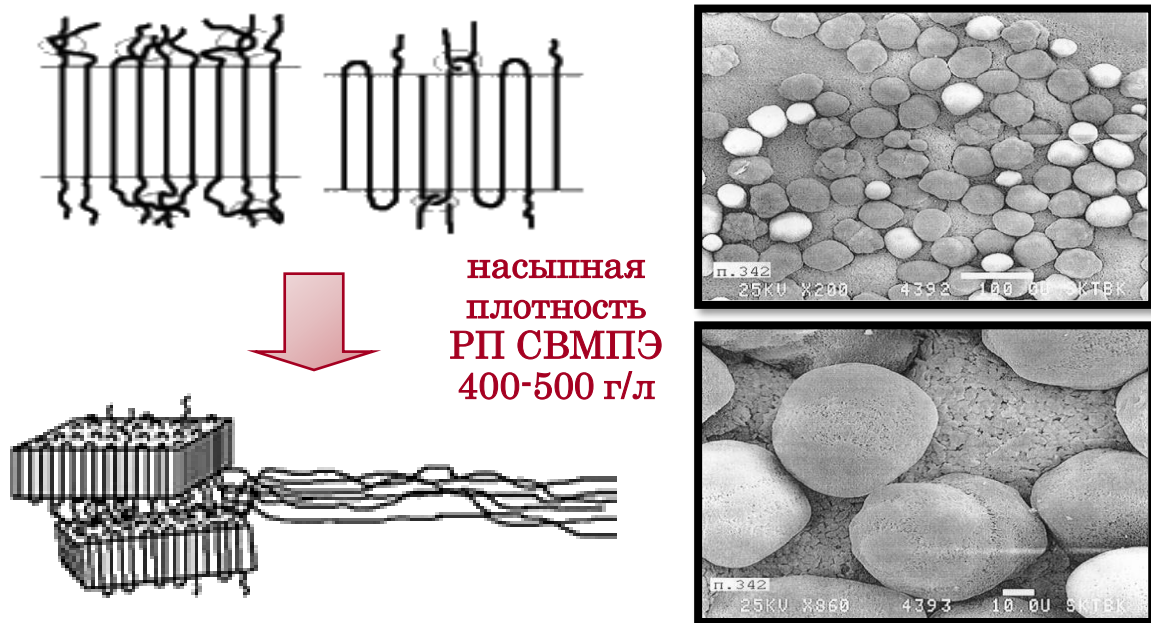


ТЕХНОЛОГИЯ БЕЗРАСТВОРНОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РП СВМПЭ ЗАКЛЮЧАЕТСЯ В ПРИМЕНЕНИИ ХОРОШО ИЗВЕСТНЫХ В МЕТАЛЛУРГИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ОСНОВАННЫХ НА ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МАТЕРИАЛА ПРИ ПРОКАТКЕ НА ВАЛКАХ, КАЛАНДРИРОВАНИИ, ПРЕССОВАНИИ СО СДВИГОМ И Т.Д.

ОСНОВНЫЕ ОТЛИЧИЯ РП СВМПЭ, ПРИГОДНОГО К ПЕРЕРАБОТКЕ ТВЕРДОФАЗНЫМ СПОСОБОМ, ОТ ТРАДИЦИОННЫХ РП СВМПЭ

традиционная нанесенная каталитическая система

межмолекулярные зацепления в аморфных областях не позволяют при вытяжке достигнуть предельных значений механических характеристик

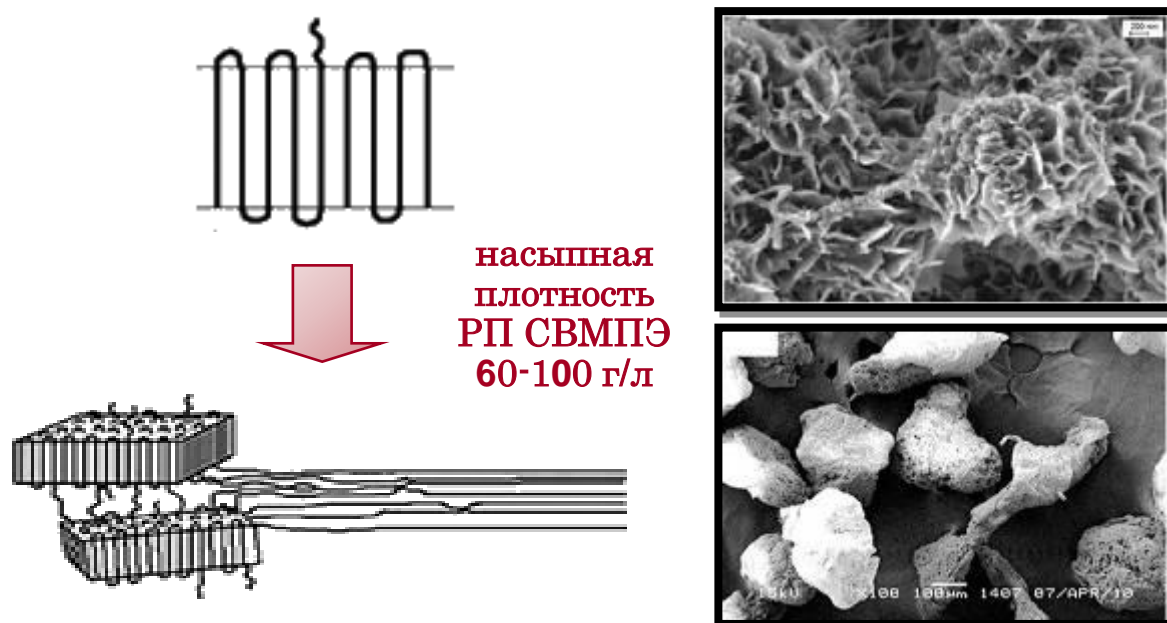


насыпная плотность РП СВМПЭ 400-500 г/л

переработка реакторного порошка СВМПЭ в волокна возможна только по гель-технологии

предлагаемая постметаллоценовая каталитическая система

морфология типа «стопка ламелл» позволяет при вытяжке достигнуть предельные значения механических характеристик



насыпная плотность РП СВМПЭ 60-100 г/л

особая морфология частиц РП СВМПЭ открывает возможность переработки в волокна и пленки по безрастворной твердофазной технологии

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ РП СВМПЭ



академик Г.А. Толстикова
21.01.1933 – 25.04.2013



чл.-корр. РАН С.С. Иванчев
01.12.1932 – 16.07.2019

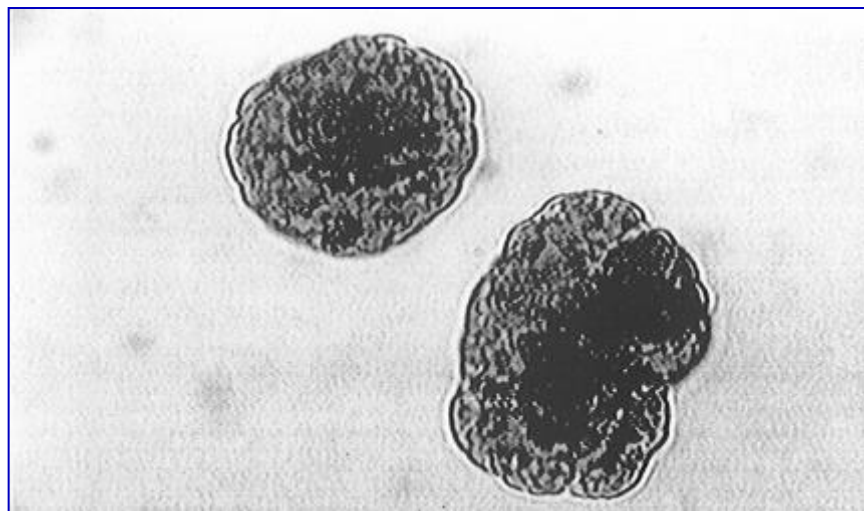
ПЕРЕХОД К НОВЫМ КАТАЛИЗАТОРАМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Нанесенные титанмагниевые катализаторы



ИКТ-8-20

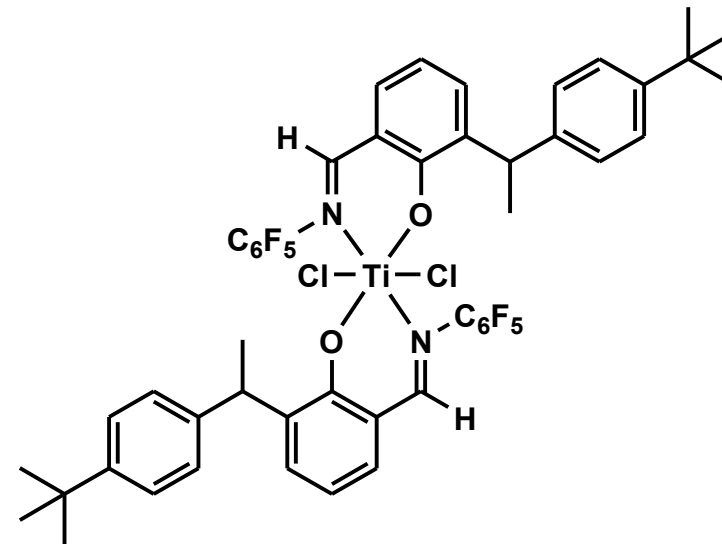
Патенты: РФ 2064836
WO 95/35163



Предлагаемая
постметаллоценовая
каталитическая система



Патенты: РФ 2552636
РФ 2561921



СОЗДАНИЕ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ФИЛИАЛА ИНСТИТУТА КАТАЛИЗА В 1998 ГОДУ



**академик В.Н. Пармон
Директор ИК СО РАН**



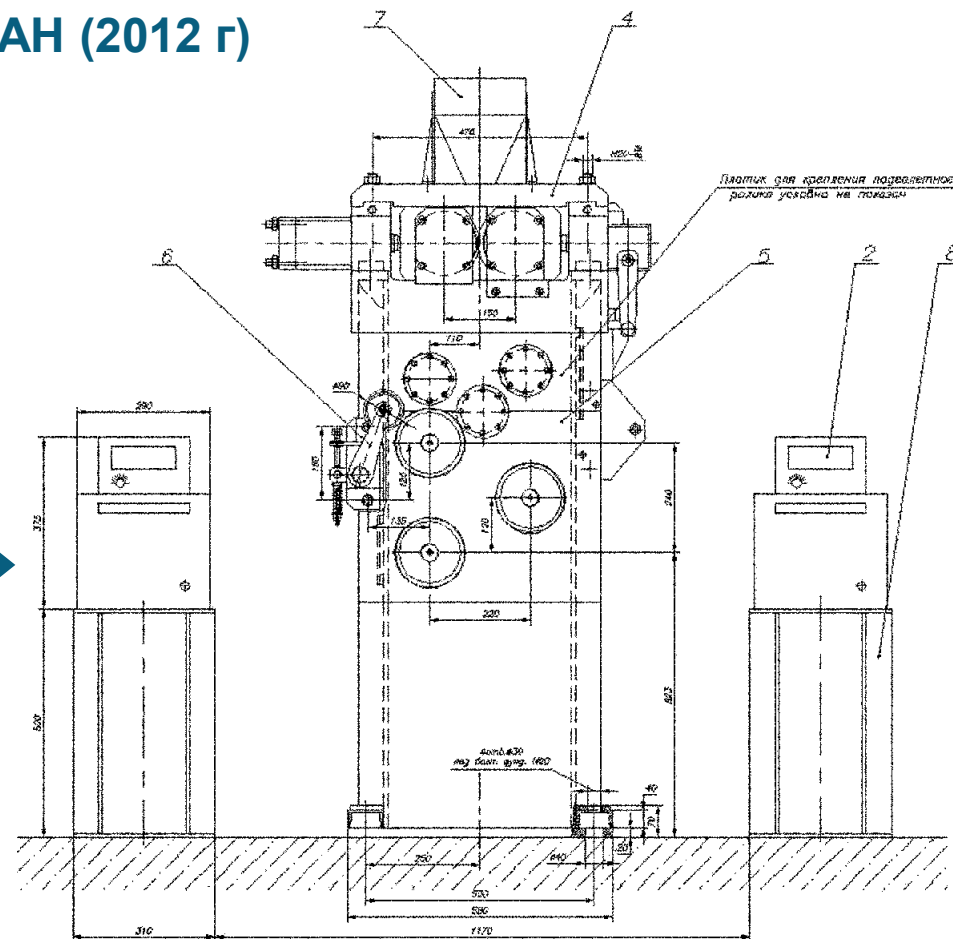
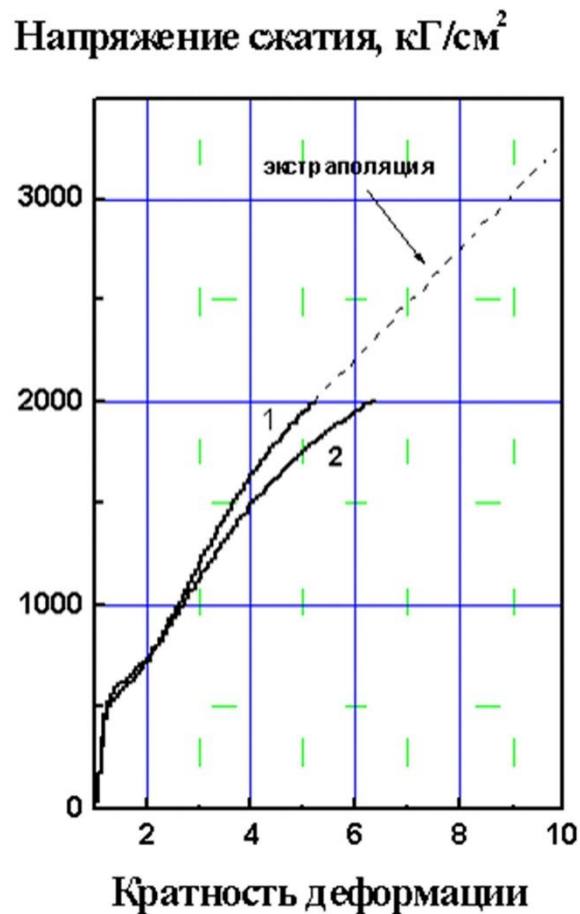
**чл.-корр. РАН С.С. Иванчев
Директор СПбФ ИК СО РАН**

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ РП СВМПЭ

Установка по монолитизации РП СВМПЭ с ИСПМ РАН (2012 г)

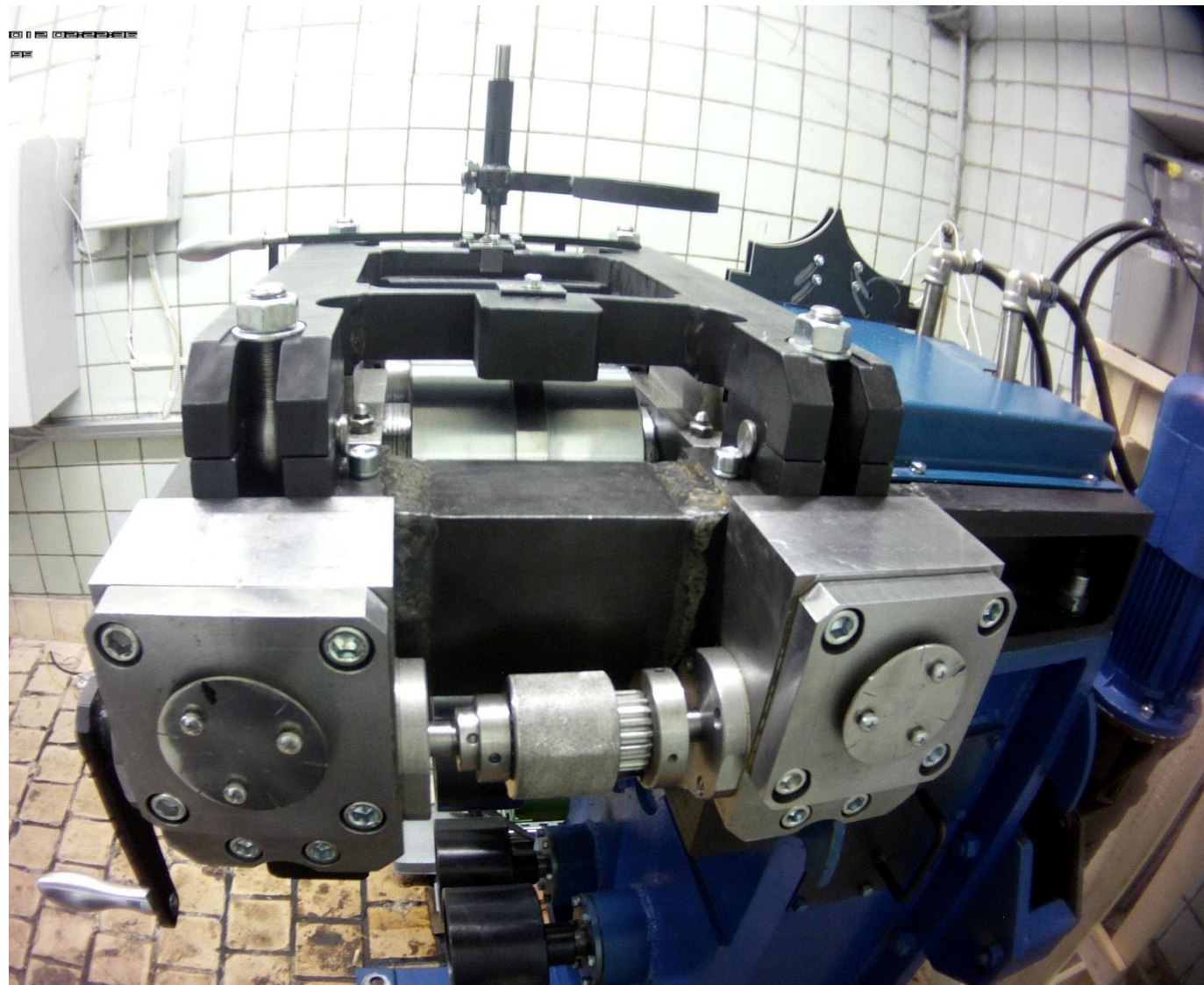


чл.-корр. РАН А.Н. Озерин



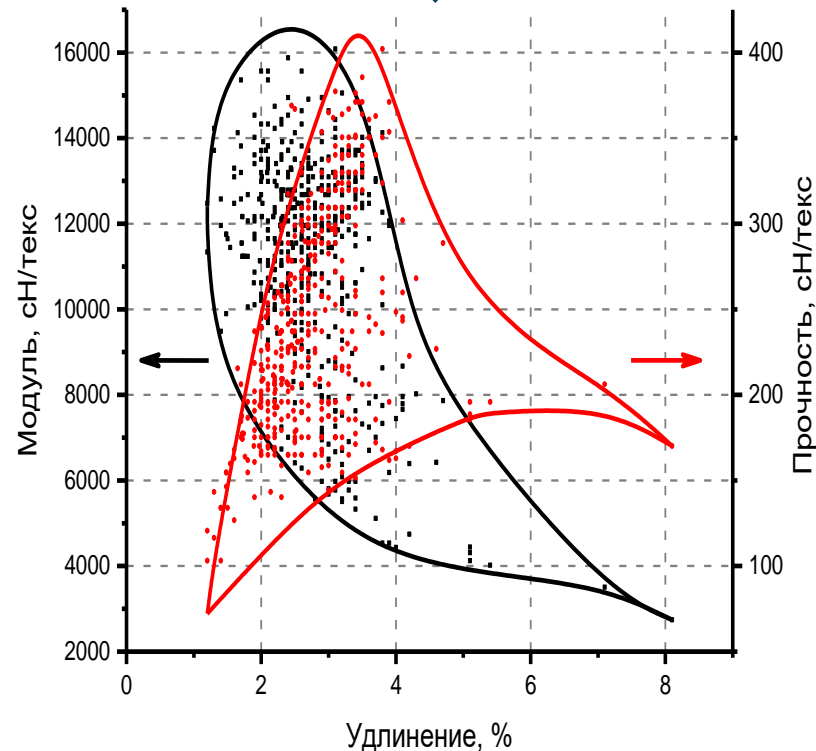
ВНИИМЕТМАУ

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ РП СВМПЭ



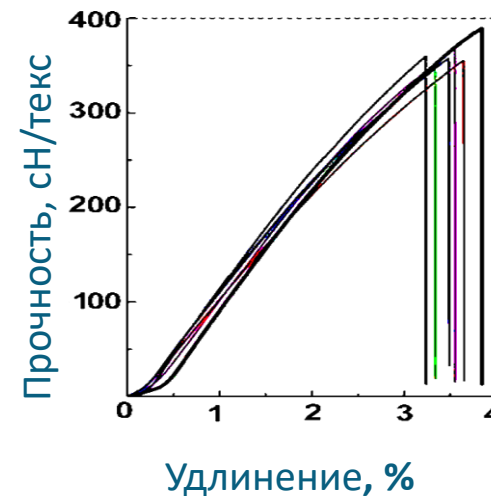
УСТАНОВЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СВОЙСТВАМИ РП СВМПЭ И СВОЙСТВАМИ ПОЛУЧАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Статистика по > 500 индивидуальным синтезам

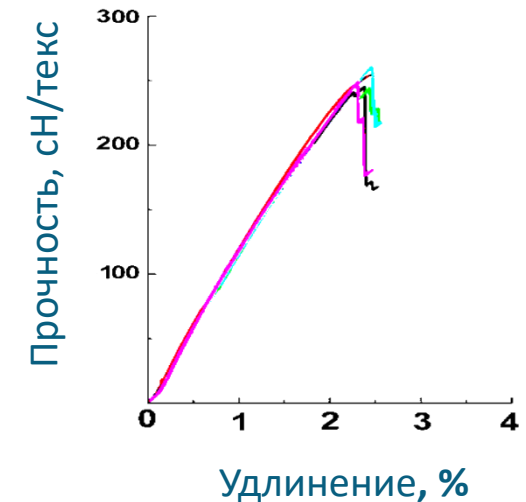


Пленочные нити	Высоко-прочные	Высоко-модульные
Прочность, сН/текс	360-400	250-375
Модуль, сН/текс	11000-15000	15000-16500
Удлинение, %	3.0-4.0	2.0-3.0
ММ×10 ⁶	4.0-5.0	5.25-6.25
Насыпная плотность, г/см ³	0.07-0.08	0.05-0.06

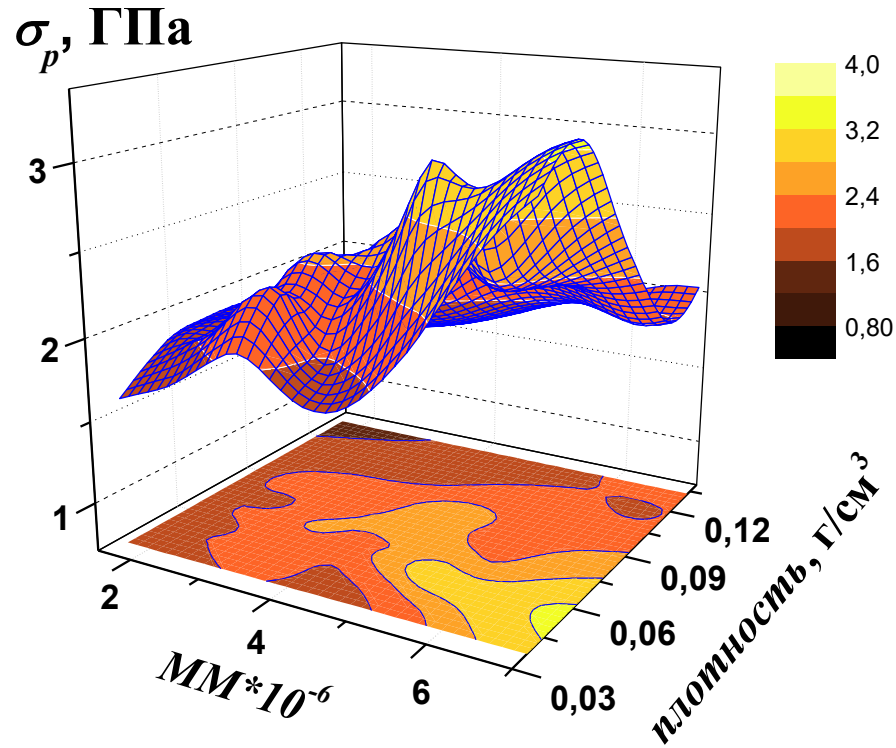
ДИСКРЕТНЫЙ РЕЖИМ



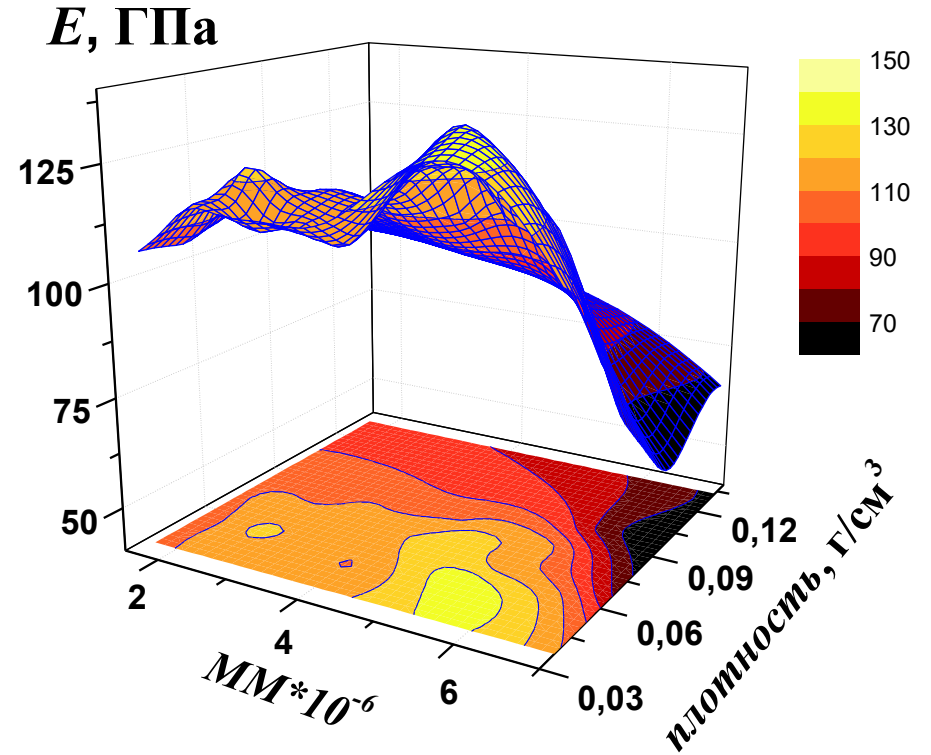
НЕПРЕРЫВНЫЙ РЕЖИМ



АНАЛИЗ И СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ТРЕБОВАНИЙ К СВОЙСТВАМ РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ

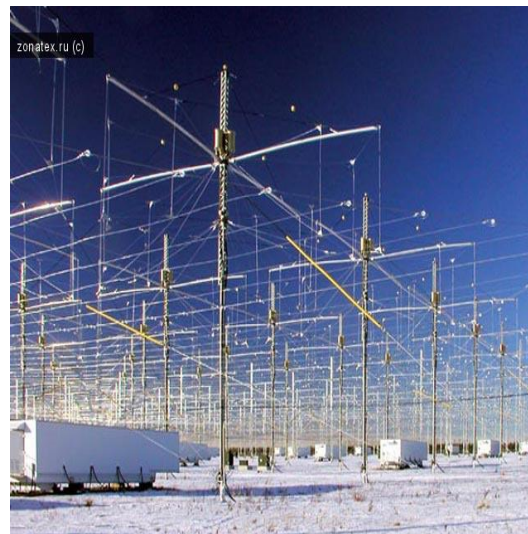


«Остров» перерабатываемости:
MM > 5*10⁶
насыпная плотность (0.03 ÷ 0.09) г/см³

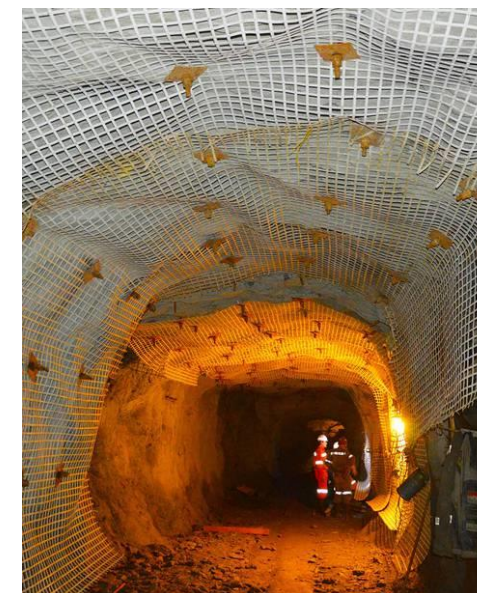


«Остров» перерабатываемости:
MM (4.5 ÷ 7.0)*10⁶
насыпная плотность (0.03 ÷ 0.09) г/см³

ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РП СВМПЭ



ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РП СВМПЭ



**“Секрет того, чтобы добиться
чего-то, – начать”**

Марк Твен



**ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА**

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

