

На правах рукописи

СУЛЕЙМАНОВА ЮЛИЯ ВЛАДИМИРОВНА

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ОКТЕНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ
ЦИГЛЕРА-НАТТА, РАЗРАБОТКА АНТИТУРБУЛЕНТНЫХ
ПРИСАДОК И УДАРОПРОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ПОЛИ-1-ОКТЕНА**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Барнаул 2007

Работа выполнена на кафедре органической химии и технологии органического синтеза Томского политехнического университета

Научный руководитель: кандидат химических наук,
доцент
Несын Георгий Викторович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Филимошкин Анатолий Георгиевич

кандидат химических наук
Комарова Наталья Геннадьевна

Ведущая организация: Институт химии нефти СО РАН,
г. Томск

Защита состоится «31» мая 2007 года в 14.00 часов, в ауд. №304, на заседании диссертационного совета К 212.004.06 в Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова по адресу: 656038, г. Барнаул, пер. Некрасова 64 (химический корпус).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Автореферат разослан

« 27 » апреля 2007г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Напилкова О.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разработка эффективных способов получения сверхвысокомолекулярных поли- α -олефинов является актуальной задачей, поскольку полимеры такого типа обладают антитурбулентными свойствами. Их введение в поток углеводородных жидкостей в концентрациях порядка 20 – 30 граммов на одну тонну приводит к увеличению пропускной способности нефтепроводов на 15 – 25 %.

Для получения поли- α -олефинов могут быть использованы каталитические комплексы Циглера-Натта, однако, ряд катализаторов нового поколения (рацемический дихлорид этиленбис(инденил)циркония, некоторые хелатные комплексы дихлорида никеля), не приводят к образованию полимеров с необходимой длиной цепи макромолекул. В связи с этим возникает задача разработки способов полимеризации, обеспечивающих сверхвысокие значения молекулярных масс (порядка 10^7) полимеров.

Ещё одной актуальной задачей является создание полимерных композиций, содержащих поли- α -олефины. Эластомерная природа поли-1-октена открывает путь к разработке морозостойких ударопрочных композиций на основе полипропилена.

Цель и задачи исследования. Целью работы является разработка способа получения сверхвысокомолекулярного поли-1-октена, способного эффективно снижать гидродинамическое сопротивление нефти, а также создание морозостойких ударопрочных полимерных композиций на основе поли-1-октена и полипропилена.

В работе поставлены следующие задачи:

- определить специфическую систему катализатор - сокатализатор - мономер, способную продуцировать высокомолекулярные эластомеры, эффективно снижающие гидродинамическое сопротивление углеводородных жидкостей;
- оценить влияние концентрации катализатора полимеризации 1-октена на эффективность в поведении синтезированных макромолекул в турбулентном режиме течения разбавленных растворов;
- изучить изменение средней молекулярной массы от глубины и температуры полимеризации 1-октена в блоке;
- разработать способ контроля скорости растворения полимера в области концентраций порядка 0,001%;
- разработать метод измельчения эластомерных материалов;
- получить антитурбулентную присадку суспензионного типа на основе поли-1-октена;
- получить морозостойкий и ударопрочный полипропилен, содержащий поли-1-октен в качестве эластомерного компонента.

Научная новизна работы.

1. Найдена и оптимизирована специфическая каталитическая система микросферический трихлорид титана – диэтилалюминийхлорид – 1-октен, способная продуцировать сверхвысокомолекулярные эластомеры, растворимые в любых углеводородных жидкостях.
2. Впервые применён метод электроимпульсной дезинтеграции для диспергирования эластомеров при криогенных температурах.
3. Для исследования кинетики растворения полимера в области концентраций порядка 0,001% впервые применён эффект Томса.
4. Впервые получены морозостойкие композиции полипропилена и сверхвысокомолекулярного поли-1-октена с улучшенными реологическими характеристиками.

Практическая значимость работы.

1. Разработан способ приготовления антитурбулентной присадки суспензионного типа на основе поли-1-октена, способной значительно увеличивать пропускную способность нефтепроводов.
2. Разработана методика и изготовлена пилотная установка электроимпульсного измельчения эластомерных материалов при криогенных температурах.
3. Разработан метод приготовления антитурбулентной присадки суспензионного типа «Альфакаучук» на основе поли-1-октена, способной увеличивать пропускную способность нефтепровода на 15 – 20 %.
4. Создана и испытана морозостойкая композиция на основе высокомолекулярного поли-1-октена и полипропилена, превосходящая по показателю текучести расплава известные аналоги.

Автор защищает:

- способ получения блочного поли-1-октена сверхвысокой молекулярной массы с использованием микросферического трихлорида титана в качестве катализатора;
- метод измельчения эластомеров, основанный на электроимпульсной дезинтеграции;
- методологию применения эффекта Томса для контроля процесса растворения полимеров в области концентраций порядка 0,001%;
- способ получения морозостойкого и ударопрочного полипропилена, включающего сверхвысокомолекулярный поли-1-октен в качестве эластомерного компонента.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на V Всероссийской научно-практической конференции “Химия и химическая технология в XXI веке” (Томск, 2003 г.); XXIII международном симпозиуме по реологии (Валдай, 2006 г.); Международной научной конференции “Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий” (Томск, 2006 г.); конференции молодых учёных “Реология и физико-

химическая механика гетерофазных систем” (Карачарово, 23-28 апреля 2007).

Разработка «Организация промышленного выпуска противотурбулентной присадки для увеличения пропускной способности нефтепроводов» награждена золотой медалью IV Московского международного салона инноваций и инвестиций, Москва, ВВЦ, 25-28 февраля 2004 г.

Публикации. Научные результаты диссертации изложены в 1 статье, рекомендованной ВАК, в 5 докладах на конференциях и в 2 заявках на патент РФ.

Структура и объём работы

Диссертация изложена на 110 страницах текста и состоит из введения, 4 глав, выводов и приложений, включает 6 таблиц, 27 рисунков и списка литературы из 84 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. В этом разделе кратко сформулированы актуальность, цель, задачи исследования и научная новизна работы.

1 Литературный обзор. В первой части обобщены литературные данные по методам полимеризации высших α -олефинов, эффекту снижения гидродинамического сопротивления полимерными добавками. Показаны преимущества и недостатки каждого из способов получения высших α -олефинов на катализаторах Циглера-Натта. Проанализирована феноменологическая сторона явления, представлены экспериментальные методы исследования эффекта Томса, рассмотрены различные гипотезы относительно механизма снижения сопротивления. Из них приоритет отдан тем, которые включают в рассмотрение физико-химическую природу макромолекул. Вторая часть посвящена изучению вопроса о полимерных композициях. В частности, рассматриваются методы упрочнения, механизм упрочнения при введении эластомерной фазы, влияние температуры на ударную вязкость. Изучены возможные области применения полимеров высших α -олефинов.

2 Экспериментальная часть. Описаны методики синтеза и исследований, применяемые в данной работе. Приведены методы определения вязкостных характеристик полимера, молекулярных масс, способность полимера снижать гидродинамическое сопротивление углеводородных жидкостей. Представлены методы получения антитурбулентной присадки суспензионного типа на основе поли-1-октена, физико-механические и теплофизические методы испытания полимерных композиций с использованием методов, описанных в ГОСТах, ТУ, методы математической обработки результатов.

3 Обсуждение результатов. Изложены результаты исследований влияния различных факторов: температуры, концентрации катализатора,

разных каталитических систем на молекулярную массу и конверсию мономера; влияние этих факторов на эффективность полимера в снижении гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей. Показана возможность использования поли-1-октена в качестве эластомерной фазы в ударопрочных морозостойких композициях полипропилена.

4 Области применения полимеров поли-1-октена. Предложены области применения поли-1-октена в качестве антитурбулентной присадки для снижения гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей и в качестве эластомерного компонента в композициях с полипропиленом для повышения морозостойкости и ударопрочности последнего.

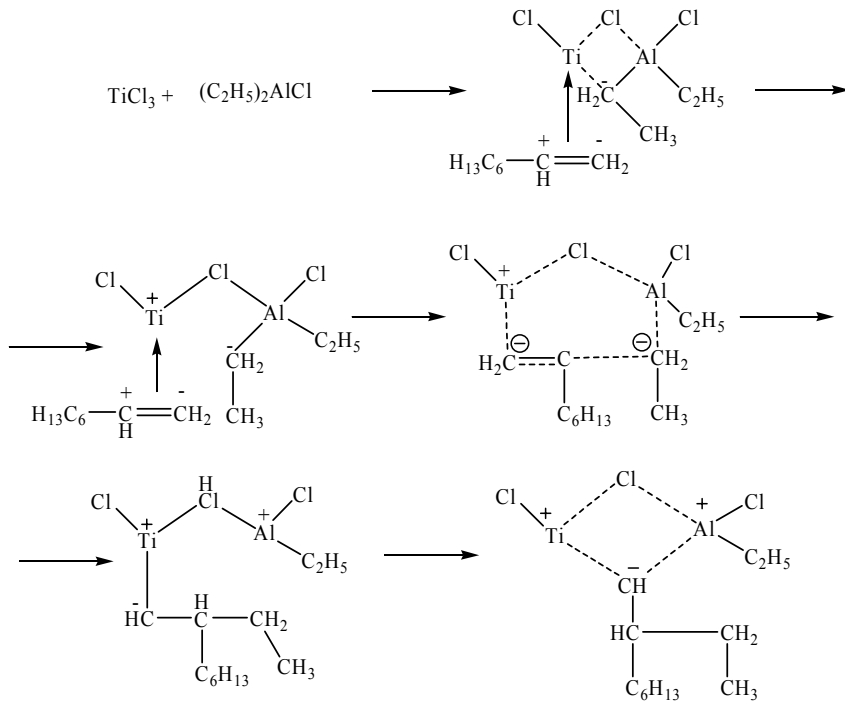
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

С целью получения сверхвысокомолекулярных нефтерастворимых полимеров мы предприняли ряд экспериментов с применением ионно-координационного инициирования полимеризации 1-октена. Лучшие результаты получены при полимеризации высших α -олефинов на катализаторах Циглера-Натта.

Типичными катализаторами Циглера-Натта являются двухкомпонентные комплексы, образующиеся при взаимодействии алкильных соединений алюминия (реже бериллия, магния, цинка) с галогенидами титана (реже ванадия, кобальта или других переходных металлов). Хотя механизм действия катализаторов Циглера-Натта до сих пор является дискуссионным, можно сделать три обобщения, достаточно экспериментально обоснованные и широко принятые в настоящее время:

- взаимодействие компонентов катализатора приводит к образованию алкильных производных переходных металлов, способных координировать молекулы мономера;
- координация молекулы мономера происходит около атома переходного металла катализатора с образованием координационной связи между ними;
- процесс полимеризации протекает путём внедрения координированной молекулы мономера по связи металл-углерод между переходным металлом и последним звеном растущей полимерной молекулы.

В нашей работе с целью получения сверхвысокомолекулярного полиоктена были применены каталитические комплексы $TiCl_3$ -диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ) и титан-магнийевый катализатор (ТМК)-триэтилалюминий (ТЭА).



Координация молекул ненасыщенного мономера вблизи переходного металла возможна, если атом металла обладает электроноакцепторными свойствами. Такая электронная недостаточность возникает при восстановлении переходного металла, поэтому одну из функций алкилалюминия в составе катализатора можно рассматривать в алкилировании переходного металла при одновременном удалении от него электроноакцепторных групп (или атомов). Другой функцией алюминийорганического соединения является стабилизация связи титан-углерод, по которой идёт процесс роста цепи, так как в чистом виде алкильные производные переходных металлов чрезвычайно неустойчивы.

Известно, что циглеровская гомополимеризация этилена и пропилена приводит к образованию сверхвысокомолекулярных продуктов. Однако оба эти полимера имеют высокую степень кристалличности и способны растворяться лишь вблизи температуры плавления. Мы модифицировали технологию полимеризации пропилена применительно к высшим α -олефинам и получили поли-1-октен, который имел хорошую растворимость в нефти, сверхвысокую молекулярную массу (порядка 10^7) и гребнеобразное строение.

Высшие 1-алкены в качестве мономеров получают в промышлен-

ности олигомеризацией этилена в присутствии алюмоорганических катализаторов, они являются крупнотоннажными продуктами. Одним из крупнейших мировых производителей высших α -олефинов является ОАО «Нижнекамскнефтехим». Из ряда 1-алкенов от C_4 до C_{26+} гексен и октен используют как сомономеры в полимеризации этилена для придания ему большей теплостойкости. Однако по ряду причин именно эти фракции нижнекамского комбината пользуются ограниченным спросом. Дело в том, что они содержат в виде примесей небольшое количество внутренних и разветвлённых алкенов, которые при гомополимеризации способны дезактивировать высокоактивные катализаторы Циглера – Натта последних поколений. По крайней мере, наши эксперименты на титан-магниевых катализаторах не привели к получению сверхвысокомолекулярных полимеров, по-видимому, по этой причине.

Оказалось, что система микросферический TiCl_3 – ДЭАХ мало чувствительна к примесным алкенам, и способна при использовании октена продуцировать сверхвысокомолекулярные эластомеры как в среде растворителя, так и в массе мономера.

Нами была видоизменена схема получения присадки растворного типа, а именно: полимеризацию проводили в массе мономера, а затем продукт блочной полимеризации растворяли в углеводородном растворителе. К преимуществам данного способа получения по сравнению с растворной полимеризацией можно отнести следующее:

- более высокая молекулярная масса, более высокая эффективность полимера, а, следовательно, меньший расход присадки для достижения данного уровня снижения сопротивления;
 - возможность растворения полимера в углеводородном сырье непосредственно перед использованием (на месте закачки в трубопровод).
- Однако имеются и минусы:
- необходимость измельчения блочного полимера перед растворением;
 - большая продолжительность самой стадии растворения, до 4 суток при перемешивании при 60°C .

При длительном перемешивании вязкого раствора в реакторе происходит частичная механодеструкция макромолекул. Об этом свидетельствует рис 1, где представлена концентрационная кривая снижения сопротивления (DR) для полиоктена до и после растворения в реакторе.

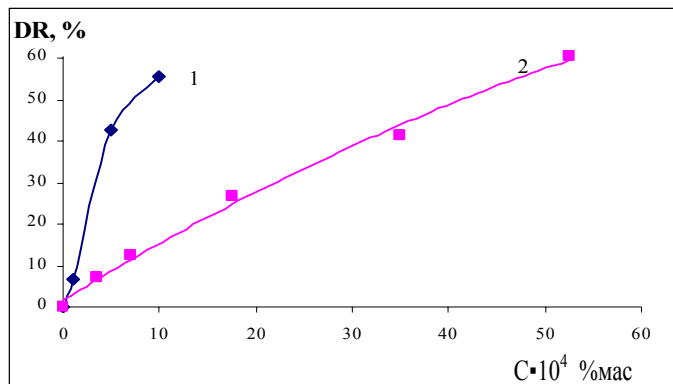


Рис 1 – Зависимость снижения гидродинамического сопротивления поли-1-октена от концентрации 1 – до растворения полимера; 2 – после растворения.

Кроме микросферического TiCl_3 были испытаны несколько образцов титано-магниевых катализаторов (TiCl_4 , нанесённый на MgCl_2), из которых образец, синтезированный в Институте катализа СО РАН, проявил самую высокую активность при гомополимеризации высших α -олефинов. Данные, полученные на этом образце, в сравнении с данными на TiCl_3 , представлены на рис 2 и 3.

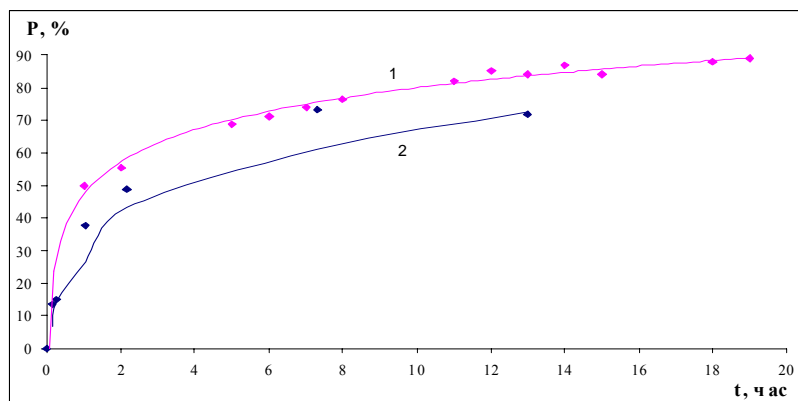


Рис 2 - Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации 1-октена на TiCl_3 (кривая 1) и ТМК (кривая 2)

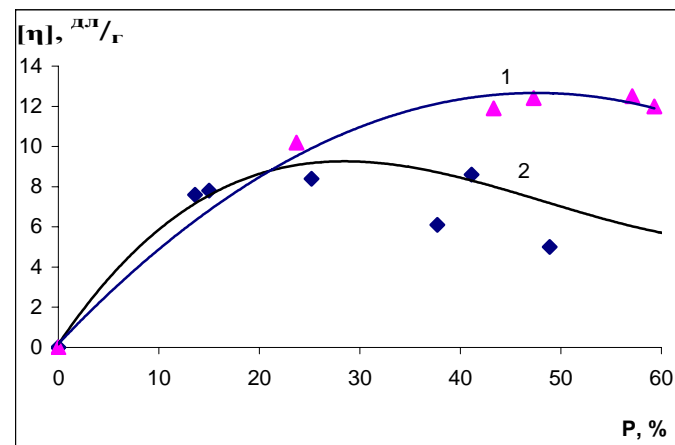


Рис 3 - Изменение характеристической вязкости от глубины полимеризации 1-октена на TiCl_3 (1) и ТМК (2)

В условиях близкой кинетики (рис. 2) образцы, полученные на TiCl_3 , обладают большей молекулярной массой (рис. 3) при степени конверсии, превышающей 20%. Различие эффективности f в снижении сопротивления ещё более заметно (рис. 4).

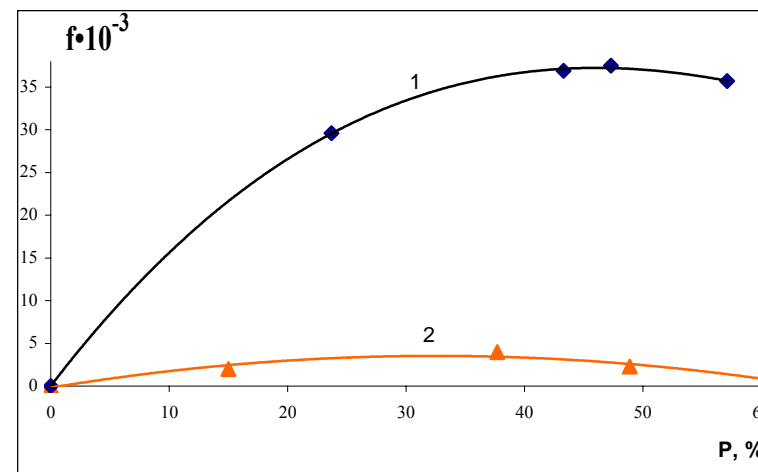


Рис 4 - Изменение эффективности полимера от глубины полимеризации 1-октена на TiCl_3 (1) и ТМК (2).

Эффективность f есть молекулярная характеристика полимера, представ-

ляющая величину снижения сопротивления на единицу концентрации полимера при бесконечном разбавлении.

Отсюда можно заключить, что система микросферический $TiCl_3$ – диэтилалюминийхлорид является уникальной в плане продуцирования сверхвысокомолекулярных полимеров высших α -олефинов.

Для успешного осуществления блочной полимеризации 1-октена были подобраны концентрация $TiCl_3$ и геометрия реактора таким образом, чтобы обеспечивался эффективный отвод тепла в процессе полимеризации. Концентрация катализатора определяет качество продукта. Чем медленнее скорость полимеризации, тем выше молекулярная масса полимера с одной стороны, с другой – меньшая скорость реакции обуславливает меньшее тепловыделение, что также благоприятно сказывается на качестве полимера.

На рис. 5 представлена зависимость гидродинамической эффективности полиоктена (показатель молекулярной массы) от концентрации катализатора (трихлорида титана), в массе мономера. Конверсия мономера во всех случаях составляла около 85 %.

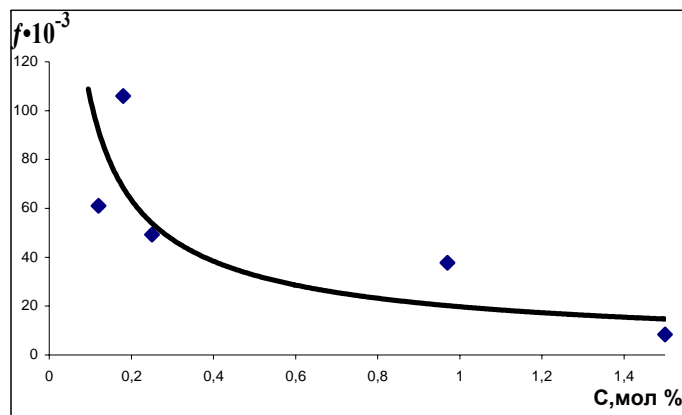


Рис 5 - Зависимость гидродинамической эффективности полиоктена (показатель M) от концентрации $TiCl_3$ в массе мономера.

Чтобы получить блочный эластомер сверхвысокой молекулярной массы, для данного образца мономера и катализатора проводили серию пробных полимеризаций и выбирали концентрацию катализатора, немного превышающую критическую, при которой реакция не шла из-за присутствия примесных соединений. Как правило, эта величина составляла примерно 0,2 % мольн. В этом случае продолжительность полимеризации до глубоких степеней конверсии при комнатной температуре составляла около 2 недель (рис. 6).

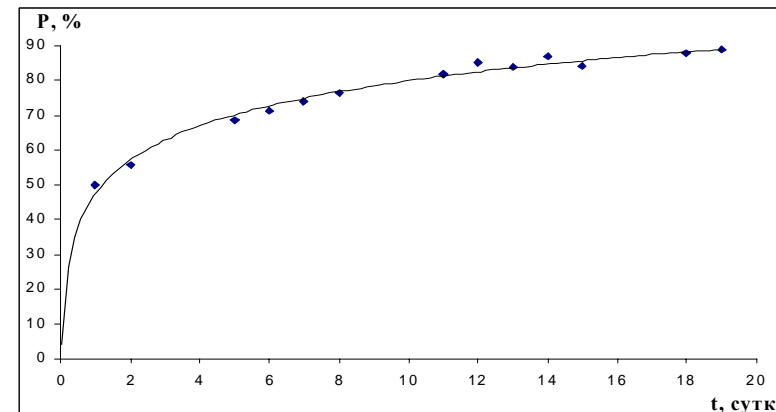


Рис 6 - Изменение содержания полимера P от продолжительности блочной полимеризации 1-октена. $[TiCl_3] = 0,2\%$ мольн., $t = 20^\circ C$.

Зависимость молекулярной массы полиоктена от глубины превращения мономера является немонотонной. Оптимальная конверсия для блочной полимеризации составляет примерно 50-60 % (рис. 7), что приблизительно вдвое выше, чем для полимеризации в среде растворителя. Однако, осуществлять обрыв полимеризации при таком значении степени конверсии весьма затруднительно из-за высокой вязкости среды.

Отметим, что эффективность полимера и его характеристическая вязкость изменяются симбатно. Это означает, что по гидродинамическим тестам в турбулентном режиме течения можно проводить сравнительную оценку объема макромолекулярного клубка, а следовательно и молекулярной массы разных образцов полимера.

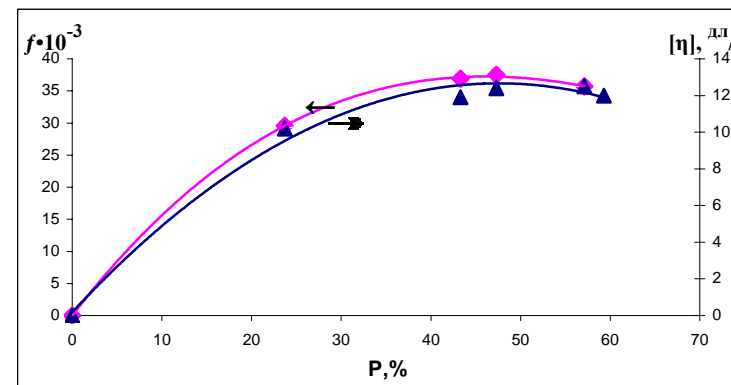


Рис 7 - Зависимость характеристической вязкости и эффективности полимера от степени конверсии 1-октена при полимеризации в массе.

Суспензионные присадки на основе поли-1-октена. Чтобы ввести блочный поли-1-октен в нефтепровод, необходимо его либо растворить, либо перевести в дисперсное состояние и приготовить суспензию в среде нерастворителя. Первый вариант имеет ряд недостатков. Продолжительный процесс растворения, высокая вязкость и малое содержание полимера предопределили преимущественное использование суспензионных присадок в настоящее время.

Растворные присадки целесообразно применять лишь там, где имеет значение быстрота их растворения, т.е. на коротких нефтепроводах, которые применяются, например, при разработке шельфовых месторождений. Кстати, в этом случае целесообразно доставлять блочный полимер в виде быстрорастворимой крошки на место закачки и готовить растворную присадку, используя сырую нефть в качестве растворителя.

Для приготовления суспензионной присадки, как мы упоминали, блочный полимер следует перевести в дисперсное состояние. Измельчение каучукоподобных материалов представляет собой непростую задачу. Распространённым способом измельчения является их дробление при криогенных температурах, т.е. ниже температуры стеклования полимера. Для этого используют мельницы ударного типа. Мы впервые применили новый способ измельчения эластомеров – метод электроимпульсной дезинтеграции. Суть его в следующем: куски полимера размером 2...4 см помещали в специальную камеру, заливали жидким азотом, выдерживали некоторое время для охлаждения и пропускали через смесь высоковольтный разряд. Проходя через полимер, либо создавая ударную волну в среде жидкого азота, разряд разрушал полимер. Днищем камеры служило сито с ячейками определённого размера. Подавая определённое количество импульсов, добивались заданного размера частиц образца.

Физическое измельчение монолитного полимерного материала всегда приводит к механодеструкции образца, и высоковольтное дробление высших поли- α -олефинов здесь не исключение. На рис. 8 представлена концентрационная зависимость DR для образцов поли-1-октена до (кривая 1) и после криогенного измельчения (кривая 2). Как видно из рисунка, данный уровень DR для образца, не подвергнутого механодеструкции, достигается при концентрации как минимум вдвое меньшей, чем у измельчённого образца.

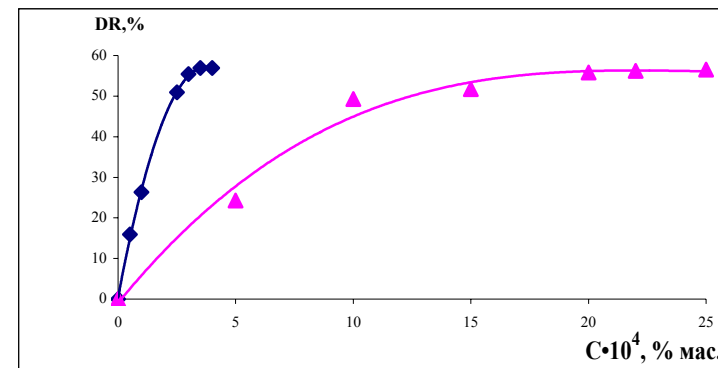


Рис 8 - Концентрационная зависимость DR в нефресе для образцов поли-1-октена до (кривая 1) и после криогенного измельчения (кривая 2)

Чтобы полимерная крошка не слипалась при нагревании до температуры окружающей среды, её сразу смешивали с дисперсионной средой (вода, изопропанол или водно-спиртовая смесь), содержащей поверхностно-активное соединение на основе солей высших жирных кислот.

Для предотвращения расслаивания суспензии в композицию добавляли загуститель для дисперсионной среды: для спиртовой среды – поливинилацетат или поливинилбутираль, для водной – полиакриламид, полиэтиленоксид либо карбоксиметилцеллюлозу. Содержание полимерной крошки в такой суспензии можно доводить до 35 %. При этом она сохраняет текучее состояние, что позволяет проводить её закачку в нефтепровод.

Полимерная присадка, приготовленная по указанному способу, получила название «Альфакаучук-С».

Необходимо было определить оптимальный размер гранул полимера. Уменьшая размер частиц, мы увеличиваем скорость растворения присадки в нефти, но снижаем молекулярную массу полимера вследствие механодеструкции. Необходимую степень измельчения определили из результатов экспериментов по исследованию скорости растворения частиц полиоктена различного размера (рис. 9). Растворение проводили в нефресе при перемешивании на магнитной мешалке в ламинарном режиме. Полимер вносили в количестве от 0,001 до 0,01 %.

Через определённые промежутки времени отбирали пробы объёмом 15 мл и разбавляли гептаном так, чтобы величина DR лежала в пределах от 10 до 50%. Этот интервал обусловлен тем, что концентрационная зависимость DR носит характер кривой с насыщением (рис. 8). Предельная величина снижения сопротивления для полимеров высших α -олефинов составляет 60 - 70 %. Поэтому однозначную информацию о

концентрации раствора несёт лишь восходящая ветвь концентрационной кривой. Этим и был обусловлен выбор интервала DR при разбавлении проб.

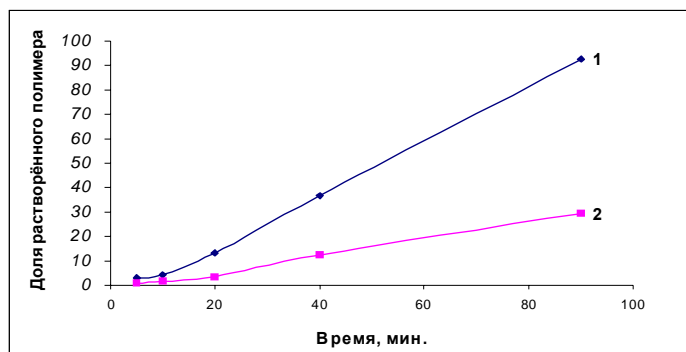


Рис 9 - Скорость растворения суспензий различной дисперсности, кривая 1- диаметр частиц полимера от 1 до 2 мм; кривая 2 - диаметр частиц от 2 до 3 мм.

Как видно из рисунка 9, частицы диаметром 2 мм в условиях эксперимента полностью растворились в нефрасе после 90 минут перемешивания. За это же время частицы, диаметром 3 мм растворились лишь на треть. Это означает, что частицы полиоктена диаметром 2 мм, будучи введёнными в турбулентный поток нефти, растворятся там за час – полтора.

Если принять среднюю линейную скорость нефти за 10 км/час, а среднюю длину сегмента нефтепровода за 120 км, получим, что присадка обрабатывает около 90 % длины нефтепровода. Это вполне приемлемая скорость растворения, - ведь даже растворная присадка растворяется в нефтепроводе не менее получаса. Так что крошка размером 2 мм вполне подходит для обработки нефтепроводов.

Такое измельчение полимера хоть и вызывает частичную деструкцию макромолекул, не настолько губительно для полимера, чтобы повлиять на конкурентоспособность присадки.

Реокинетические исследования процесса растворения полимера с помощью эффекта Томса в области концентраций полимера порядка 0,001% нами проведено впервые. Никакой другой метод не реагирует на присутствие столь низких концентраций макромолекул в растворе.

Присадка «Альфакаучук-С», полученная согласно предложенной нами схеме, практически не уступает зарубежному аналогу «Liquidpower» по гидродинамическим показателям (рис. 10), но имеет в несколько раз меньшую стоимость.

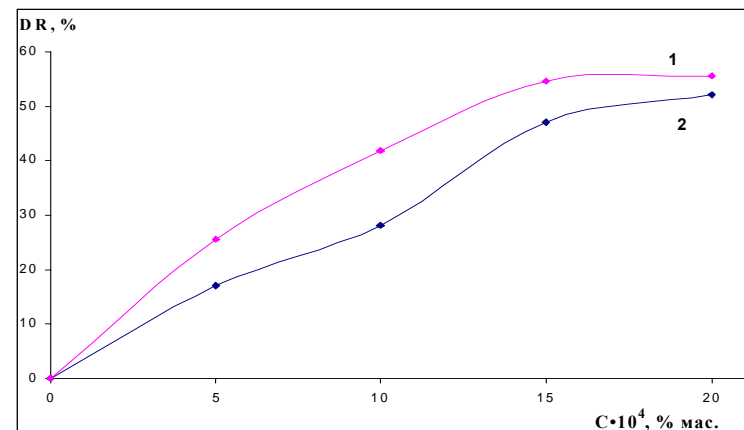


Рис 10 - Зависимость величины снижения гидродинамического сопротивления нефраса от концентрации присадки: 1 – Альфакаучук -С, 2 – Liquidpower.

Экспериментально показано, что присутствие полимера в тех концентрациях, при которых он применяется для снижения гидродинамического сопротивления (порядка нескольких миллионных долей), никоим образом не сказывается на качестве моторного топлива.

Полипропилен, модифицированный высокомолекулярным поли-1-октенем.

Одним из наиболее успешных методов модификации полимеров является метод упрочнения эластомерами. В этом процессе незначительное количество эластомера, обычно 10-20%, вводится в жёсткую матрицу в виде дисперсной фазы. В результате получается продукт, который обладает значительно большим сопротивлением разрушению, чем исходный полимер: возрастают ударная прочность, удлинение при разрыве и работа разрушения, понижается хрупкость.

Одновременно неизбежно увеличивается вязкость расплавов (снижается показатель текучести расплава - ПТР), что вызывает снижение производительности литьевых машин. Именно эту характеристику, ПТР, удалось значительно улучшить при замене традиционного эластомера СКЭПТ-50 (тройной сополимер этилена, пропилена и диена) на высокомолекулярный полиоктен (ВМПО) в морозостойких композициях полипропилена (табл. 1).

Таблица 1 - Физико-механические и теплофизические характеристики бамперных композиций полипропилена* с эластомерами разного типа**

Наименование показателя	Эластомер		Требования
	СКЭПТ-50	ВМПО	
Показатель текучести расплава, г/10 мин	9,1	6,7	>6
Предел текучести при растяжении, МПа	23,0	22,5	Не менее 20
Относительное удлинение при разрыве, %	380	640	Не менее 400
Ударная прочность по Шарпи без надреза при минус 40°С, кДж/м ²	63	84,2	Не менее 70
Температура размягчения по Вика при нагрузке 10 Н, °С	146	146	Не менее 135
Усадка, %	1,2	1,2	1,1 – 1,3
Морозостойкость, °С	- 60	- 60	Ниже минус 40

* В таблице опущены данные по другим ингредиентам (антиоксиданты, пигменты, ПАВ и др.), поскольку их содержание было идентичным в обоих случаях.

**Содержание обоих эластомеров – по 16% мас.

Из таблицы видно, что изменение ПТР происходит без ущерба остальным физико-механическим характеристикам композиции. При этом относительное удлинение при разрыве, а также ударная прочность по Шарпи без надреза при минус 40°С в случае поли-1-октена выше, чем в случае СКЭПТ 50.

ВЫВОДЫ

1. Предложена система катализатор-сокатализатор-мономер (TiCl₃-ДЭАХ-1-октен), способная продуцировать высокомолекулярный поли-1-октен, со сверхвысокими значениями молекулярных масс (10⁷).
2. Изучена зависимость средней молекулярной массы от глубины и температуры полимеризации 1-октена в блоке. Показано, что наибольшая степень полимеризации достигается при 23°С и конверсии мономера около 40%.

3. Оценено влияние концентрации катализатора полимеризации 1-октена на способность синтезированных макромолекул изменять турбулентный режим течения разбавленных растворов.
4. Разработан новый реокинетический способ контроля скорости растворения полимера в области концентраций порядка 0,001%.
5. Предложен новый метод электроимпульсного измельчения эластомерных материалов до размеров ≈ 2 мм.
6. Получена эффективная антитурбулентная присадка суспензионного типа на основе поли-1-октена, а также морозостойкий и ударопрочный полипропилен, содержащий поли-1-октен в качестве эластомерного компонента.

Основное содержание диссертации отражено в работах:

1. Сулейманова Ю.В. Получение противтурбулентной присадки суспензионного типа / Г.В. Несын, Ю.В.Сулейманова // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции “Химия и химическая технология в XXI веке”. – Томск, 2003. – С.61-62.
2. Несын Г.В. Полимеры высших α-олефинов как добавки для увеличения пропускной способности нефтепроводов / Г.В. Несын, Ю.В.Сулейманова // Материалы III Всероссийской научной конференции “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий”. – Томск, 2004. – С.79-80.
3. Несын Г.В. Полимеры высших α-олефинов как добавки, увеличивающие пропускную способность нефтепроводов / Г.В. Несын, Ю.В.Сулейманова, Н.М. Полякова // Тез. докл. 23 Междунар. симп. по реологии, 19-24 июня 2006 г. - Валдай, 2006. – С. 89.
4. Несын Г.В. Антитурбулентная присадка суспензионного типа на основе полимеров высших α-олефинов / Г.В. Несын, Ю.В.Сулейманова, Н.М. Полякова, Г.П. Филатов // Известия ТПУ. – 2006. – №3. – С. 112-115.
5. Сулейманова Ю.В. Технология и применение длинноцепных эластомеров на основе высших α-олефинов / Ю.В. Сулейманова, Г.В. Несын // Материалы международной научной конференции “Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий” г. Томск, 2006 г. – С.473-474.
6. Филатов Г.П. Заявка на патент РФ № 2005111516 Способ разрушения полиоктена / Г.П. Филатов, Г.В. Несын, Г.Л. Лобанова, Э.Н. Таракановский, В.В. Лопатин, К.В. Юшицин, Ю.В. Сулейманова. Приоритет от 18.04.2005г.
7. Несын Г.В. Заявка на патент РФ № 2006145015. Ударопрочная композиция полипропилена / Г.В. Несын, Н.М. Полякова, Н.В. Трухачева, Ю.В. Сулейманова, Э.А. Майер, С.Н. Днепровский, И.Г. Рыжикова, А.И. Агафонова. Приоритет от 17.12 2006 г.

8. **Сулейманова Ю.В.** Модификация полиолефинов длинноцепными эластомерами / Ю.В. Сулейманова, К.Б. Коновалов, Г.В. Несын // Тез. докл. Конференции молодых учёных “Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем”. – Карачарово, 2007.