

НОВЫЙ СОКАТАЛИЗАТОР ДЛЯ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКЕНОВ НА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2019 г. Л. А. Ришина^{1*}, Y. V. Kissin², С. Ч. Гагиева³, С. С. Лалаян¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Rutgers, The State University of New Jersey, Department of Chemistry and Chemical Biology, NJ, USA

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: rishina@polymer.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 20.02.2019;

после доработки 28.02.2019;

принята в печать 20.03.2019

Изучен эффект сокатализатора в реакциях гомо- и сополимеризации алкенов на металлокомплексных катализаторах различного типа. Обобщены результаты исследований реакций полимеризации этилена, пропилена и высших линейных 1-алкенов, а также сополимеризации этилена с линейными 1-алкенами на различных металлокомплексных катализаторах в сочетании с бинарным сокатализатором $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ при $[\text{Al}]:[\text{Mg}] > 2.5$. Исследованы традиционные катализаторы: TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$, TiCl_3 , и постметаллоценовые комплексы титана с различными органическими лигандами. Бинарный сокатализатор значительно увеличивает активность традиционных катализаторов по сравнению с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и активность постметаллоценовых комплексов в сравнении с полиметилалюмоксаном (МАО). Активные центры этих каталитических систем неоднородны по кинетическим параметрам, стереоспецифичности и сополимеризующей способности. Эффективность сокатализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ связана с образованием *in situ* высокодисперсного MgCl_2 и иммобилизацией катионных активных центров на его поверхности.

Ключевые слова: полимеризация алкенов, металлокомплексные катализаторы, кинетика, молекулярно-массовое распределение, гель-проникающая хроматография, ИК- и ЯМР¹³С-спектроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, рентгено-структурный анализ.

DOI: 10.1134/S0207401X19090085

ВВЕДЕНИЕ

Комбинации AlR_2Cl и MgR'_2 при молярном отношении $[\text{Al}]:[\text{Mg}] > 2.5$ являются эффективными сокатализаторами для всех типов металлокомплексных катализаторов в реакциях полимеризации алкенов [1]. В этой работе мы обобщаем результаты последних исследований реакций полимеризации этилена, пропилена и высших линейных 1-алкенов, а также сополимеризации этилена с линейными 1-алкенами в присутствии различных металлокомплексных катализаторов в сочетании с бинарным сокатализатором $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Были исследованы традиционные катализаторы: TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$, TiCl_3 , и постметаллоценовые (ПМЦ) комплексы титана с различными органическими лигандами. Для сравнения использовали традиционные активаторы металлокомплексных катализаторов $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и полиметилалюмоксан (МАО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Этилен и пропилен полимеризационной степени чистоты (99.9 об.%) Московского нефтеперерабатывающего завода применяли без дополнительной очистки. TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (раствор в гептане 0.8 моль/л) и $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (раствор в гептане 0.5 моль/л) фирмы “Acros” использовали без дополнительной очистки. Толуол квалификации “осч”, 1-гексен и 1-октен кипятили над Na и перегоняли в токе аргона. 1-децен выдерживали над молекулярными ситами и продували аргоном.

В табл. 1 приведены использованные в работе ПМЦ-комплексы. Синтез лигандов и комплексов описан в работах [2–4]. Комплексы II, III и V вводили в реакционную среду в чистом виде, а комплексы I и IV в виде суспензии в толуоле без выделения MgCl_2 , который является побочным продуктом синтеза.

Таблица 1. Постметаллоценовые комплексы титана

Комплекс	Формула
Диоксолановый комплекс, I	$[(4R,5R)-2,2-(CH_3)_2-\alpha,\alpha',\alpha'-\text{тетра}-(F_3\text{-фенил})-1,3\text{-диоксолан}-4,4\text{-диметанол}]TiCl_2$
Нафталатный комплекс, II	1,1'-ди-2-нафталат-бис(изо-пропокси)Ti
Феноксиминный комплекс, III	бис-[N-(3,5- <i>t</i> -Bu ₂ -салицилиден)-2,3,5,6-F ₄ -анилин]TiCl ₂
Салигениновый комплекс, IV	{2-[α,α -(CF ₃) ₂ -метанолато]-4,6- <i>t</i> -Bu ₂ -фенолато}TiCl ₂
Хинолиновый комплекс, V	{2-[оксалат(дифенил)метил]-8-гидроксихинолинат}TiCl ₂ ⋯(HO <i>i</i> -C ₃ H ₇)

Реакции полимеризации

Все реакции полимеризации проводили в стальном реакторе объемом 200 мл с мешалкой. Перед проведением экспериментов реактор вакуумировали в течение 1 ч при температуре опыта. Полимеризацию пропилена осуществляли в режиме полного заполнения реактора жидким мономером по методике, приведенной в работе [5]. В случае полимеризации этилена и сополимеризации этилена с 1-алкенами реактор заполняли толуолом (или *n*-гептаном) или смесью растворителя с 1-алкеном; объем жидкой фазы составлял 100 мл. Затем в реакционную среду последовательно вводили Al(C₂H₅)₂Cl и Mg(C₄H₉)₂. Полученную смесь насыщали этиленом и затем разбивали внутри реактора ампулу с катализатором. Давление в реакторе в ходе опытов поддерживали постоянным, компенсируя расход этилена подпиткой из калиброванной емкости. Полученные полимеры и сополимеры обрабатывали смесью этилового спирта с HCl (10%-ный раствор), затем многократно промывали водой и спиртом и сушили до постоянной массы.

Активность катализаторов оценивали по выходу полимера, отнесенного к молю Ti (кг/моль Ti). Эффективную константу скорости полимеризации рассчитывали как $k_{эф} = R_{пол}/(C_{мон}C_{Ti})$ (л/моль Ti · мин), где $R_{пол}$ – скорость полимеризации (моль/л · мин), $C_{мон}$ и C_{Ti} – концентрации мономера и соединения Ti (моль/л).

Анализ полимеров

Молекулярные массы (ММ) и ММ распределение (ММР) полимеров были измерены гел-хроматографическим (ГПХ) методом в 1,2,4-трихлорбензоле при 135 °С на хроматографе “Waters GPCV-2000” с PL-gel колонкой. ММ рассчитыва-

ли по универсальной калибровочной кривой с использованием полистирольных стандартов.

Процедура разделения кривых ГПХ на кривые индивидуальных компонентов Флори описана ранее [6, 7]. Компонент Флори – это полимерный продукт, производимый одним типом активных центров.

Спектры ЯМР ¹³C 5%-ных растворов полимеров в *o*-дихлорбензоле при температуре 99 °С записывали на приборе “Bruker AVANCE III 400” (частота 100.613 МГц). Отнесение сигналов в спектрах сополимеров этилена с 1-алкенами и полипропилена (ПП) было выполнено на основании литературных данных [8–12]. Из спектров ЯМР ¹³C образцов определяли содержание 1-алкена в сополимерах и содержание стерических пентад и гептад в ПП.

ИК-спектры полимеров снимали на Фурье-спектрометре “Perkin-Elmer”. Содержание 1-алкенов в сополимерах $C_M^{сопол}$ (мольн.%) определяли по соотношению оптической плотности полос 1380, 1368 и 722 см⁻¹ (D_{1380}/D_{1368} и D_{1380}/D_{722}) с использованием калибровочных кривых [13]. В качестве параметров стереорегулярности ПП использовали отношения оптической плотности полос 998, 841 и 973 см⁻¹ (D_{998}/D_{973} и D_{841}/D_{973}), которые характеризуют наличие в полимерной цепи изотактических последовательностей звеньев пропиленов длиной более 11–13, 13–15 и 3–5 мономерных единиц [14, 15] соответственно.

Кривые плавления полимеров были записаны на ДСК-анализаторе “Netzsch DSC-209 F1” (образцы массой 3–5 мг) при скорости нагревания 10 °С/мин. Для детального анализа композиции и структурной неоднородности полимеров использовали данные, полученные при втором плавлении образцов (скорость нагревания 2 °С/мин) после медленной кристаллизации. Степень кристалличности χ полиэтилена (ПЭ),

Таблица 2. Сополимеризация этилена с 1-гексеном^а

Система	$C_M^{\text{мон}}$, моль/л	$[\text{Ti}] \cdot 10^5$, моль	$[\text{Al}] : [\text{Ti}]$, моль/моль	$[\text{Al}] : [\text{Mg}]$, моль/моль	Выход, кг/моль Ti	$C_{\Gamma}^{\text{сopol}}$, мольн. % ^б
$\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	0	3.20	400	—	223	0
	0	0.90	330	3.0	1380	0
	0.15	0.95	330	3.2	2280	2.1
	0.36	0.84	380	3.2	2130	6.0
	1.52	0.85	350	3.0	2310	21
$\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	0	2.36	335	—	—	0
	0	0.62	370	3.0	1480	0
	0.60	0.84	320	3.2	840	1.3
	0.90	0.84	320	3.2	2430	8.4
	1.5	0.79	290	3.0	3010	15.8

^а 50 °С, толуол, время реакции – 60 мин; значения P_{Σ} и C_{Σ} составляют соответственно 4.1 атм и 0.41 моль/л для $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$, а для TiCl_4 – 3.6 атм и 0.35 моль/л. ^б Данные ЯМР ^{13}C .

ПП и сополимеров этилена рассчитывали из теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ как $(\Delta H_{\text{пл}}/\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}) \cdot 100\%$, где $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ для ПЭ и ПП равны соответственно 293 и 167 Дж/г.

Рентгеновские спектры (РСА) полимеров снимали на дифрактометре ДРОН-2 ($\text{Cu}(K_{\alpha})$ -излучение, Ni-фильтр, скорость сканирования $1^{\circ}(2\theta)/\text{мин}$). Степень кристалличности образцов находили по соотношению интегральной интенсивности кристаллической составляющей и общей интенсивности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические системы на основе TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ и TiCl_3

Реакции гомополимеризации этилена и сополимеризации этилена с 1-гексеном

В табл. 2 представлены основные результаты полимеризации этилена и сополимеризации этилена с 1-гексеном (Э/Г). В качестве сокатализаторов использовали $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и бинарный сокатализатор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Во всех случаях, применение комбинации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ приводило к резкой активации этих катализаторов. Так, при использовании катализатора Циглера, $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (без $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$), выход ПЭ составил 223 кг/моль Ti, а в случае $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ в этих условиях были получены только следы полимера. Однако добавление $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ при мольном отношении $[\text{Al}]:[\text{Mg}] \sim 3$ привело к резкому увеличению выхода ПЭ до $\sim 1.4\text{--}1.5$ т/моль Ti.

Кинетика полимеризации этилена в обоих случаях имеет ярко выраженный нестационарный характер: при 50 °С большая часть полимер-

ного продукта образуется уже за первые 10 мин реакции. На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации этилена в присутствии систем $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ и $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$.

Выход сополимеров при использовании системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ при 50 °С был равен ~ 2 т/моль Ti · ч, а системы $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ – в зависимости от состава мономерной смеси находился в диапазоне от 0.8 до ~ 3 т/моль Ti · ч. Содержание 1-гексена в сополи-

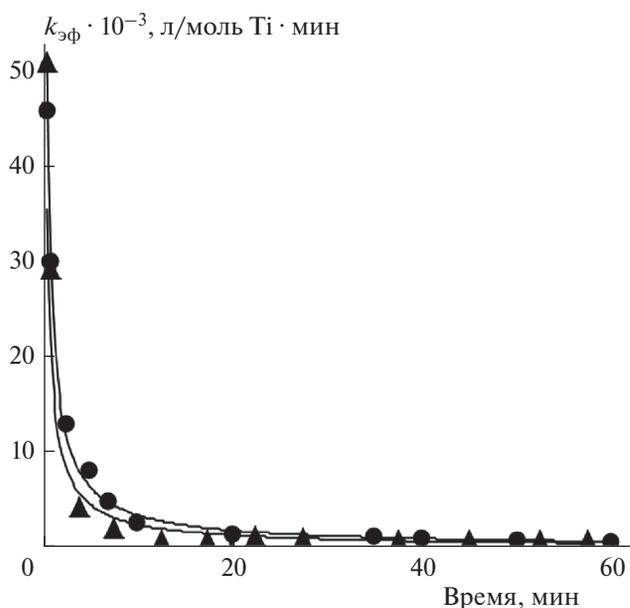


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена для систем $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (▲) и $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (●).

мерах варьировалось от ~1 до ~15–20 мольн.%. При больших концентрациях 1-гексена в присутствии этих систем наблюдали сомономерный эффект – увеличение активности катализатора в реакциях полимеризации этилена при добавлении 1-алкенов. Этот эффект хорошо известен как для гетерогенных катализаторов Циглера–Натта, так и для металлоценовых и ПМЦ-катализаторов [16–18].

Способность эффективно сополимеризовать 1-алкены с этиленом является важной характеристикой любого катализатора на основе Ti, используемого для синтеза ПЭ средней и низкой плотности. Сравнение составов мономерной смеси и сополимера позволило примерно оценить константы сополимеризации r_1 в случае реакций при низком содержании 1-гексена:

$$r_1 = k_{э-э}/k_{э-г} \cong (C_э/C_г)^{сопол} / (C_э/C_г)^{мон}, \quad (1)$$

где $k_{э-э}$ и $k_{э-г}$ – константы скорости присоединения этилена и 1-гексена к растущей полимерной цепи с последним этиленовым звеном, $>Ti-CH_2-CH_2-$ полимер.

Этилен обладает самой высокой реакционной способностью в реакциях роста цепи по сравнению со всеми 1-алкенами, и значения r_1 всегда больше 1. Для реакций, катализируемых $TiCl_4$ и $Ti(Oi-C_3H_7)_4$, они равны соответственно 16–20 и ~60.

Проведен анализ спектров ЯМР ^{13}C ПЭ и сополимеров Э/Г, сигналы отнесены согласно данным работы [9]. Из анализа спектра ЯМР ^{13}C ПЭ следует, что это линейный полимер: его спектр содержит интенсивный сигнал групп $-CH_2-$ при 29.8 м.д. и слабые сигналы насыщенных линейных концевых групп. Сопolíмеры Э/Г с $C_г^{сопол} = 1.3, 2.1$ и 6.0 мольн.%, в основном, состоят из длинных последовательностей мономерных звеньев этилена, $\sim\text{ЭЭЭЭЭЭ}\sim$ (сигнал $\delta, \delta-CH_2$ при 29.8 м.д.), и изолированных звеньев 1-гексена, $\sim\text{ЭЭГЭЭЭ}\sim$ (сигналы $CH(\text{ЭГЭ})$ при 38.1 м.д. и $3V_4 CH_2(\text{ЭГЭ})$ при 29.5 м.д.). Только в спектре сополимера с $C_г^{сопол} \sim 21$ мольн.% (рис. 2) присутствуют слабые сигналы последовательностей $\sim\text{ЭЭГГЭЭ}\sim$ (сигнал $CH(\text{ЭГГ})$ при 35.8 м.д., $3V_4 CH_2(\text{ЭГГ})$ при 29.1 м.д. и $\alpha, \alpha-CH_2(\text{ЭГГЭ})$ при 40.2 м.д.). Отношение интенсивностей этих сигналов позволяет примерно определить значение произведения констант сополимеризации, $r_1 r_2$ [19]. Например, отношения сигналов $[ГГЭ]:[ЭГЭ]$ и $[ЭГГЭ]:[ЭГЭ]$ для сополимера с $C_г^{сопол} \sim 21$ мольн.%, полученного в присутствии системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ в *n*-гептане, равны соответственно 0.52 и 0.14; для сополимера того же состава, полученного в толуоле, эти отношения равны 0.45 и 0.15. Используя

статистические уравнения для содержания различных триад и тетрад в сополимерах этилена с 1-алкенами как функций значений $C_М^{сопол}$ и $r_1 r_2$ [19], было определено, что значение $r_1 r_2$ находится в интервале 0.8–1.0. Это означает, что распределение мономерных звеньев в цепях сополимеров Э/Г является, в основном, статистическим.

Увеличение содержания 1-гексена в сополимерах Э/Г приводит к уменьшению их ММ и эффективной температуры плавления $T_{пл}$, а также к резкому снижению теплоты плавления $\Delta H_{пл}$ и степени кристалличности χ , как это характерно для реакций сополимеризации этилена и 1-алкенов в целом (табл. 3) [18, 19]. По данным ГПХ, как ПЭ, так и сополимеры Э/Г, имеют широкое ММР, которое отражает присутствие в катализаторах разных типов активных центров, отличающихся по кинетическим параметрам (рис. 3а). Все эти полимерные продукты представляют собой смеси компонентов с разными ММ. Разложение кривых ГПХ на компоненты Флори позволяет оценить число типов активных центров, а также относительное количество полимера, производимое каждым типом центра. В качестве примера на рис. 3б и в табл. 4 представлены результаты разделения на компоненты Флори кривых ГПХ ПЭ и сополимеров Э/Г, полученных в присутствии системы $Ti(Oi-C_3H_7)_4-Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$. Из приведенных результатов видно, что введение 1-гексена в полимеризационную среду приводит к двум эффектам: некоторому уменьшению значения M_w каждого компонента Флори и относительному увеличению доли активных центров, производящих макромолекулы с низкими ММ (компоненты III и IV).

Наличие разных типов активных центров предполагает, что макромолекулы могут отличаться не только ММ характеристиками, но и составом [19]. Для проверки этого предположения был использован метод ДСК. В работе [20] было показано, что положение максимума на кривой плавления ДСК и форма кривой плавления сополимеров этилена с 1-алкенами зависят от состава сополимеров и степени их композиционной неоднородности. Однородные по составу сополимеры, получаемые на одноцентровых металлоценовых катализаторах, имеют относительно узкие кривые плавления, и значения их $T_{пл}$ быстро уменьшаются с увеличением содержания 1-алкена в сополимере. В противоположность этому, неоднородные по составу сополимеры, синтезированные в присутствии многоцентровых гетерогенных катализаторов, имеют широкие кривые плавления (иногда они состоят из нескольких компонентов), а их $T_{пл}$ относительно слабо зависят от состава сополимера. Этот подход позволяет разделить любой сополимер, синтезированный

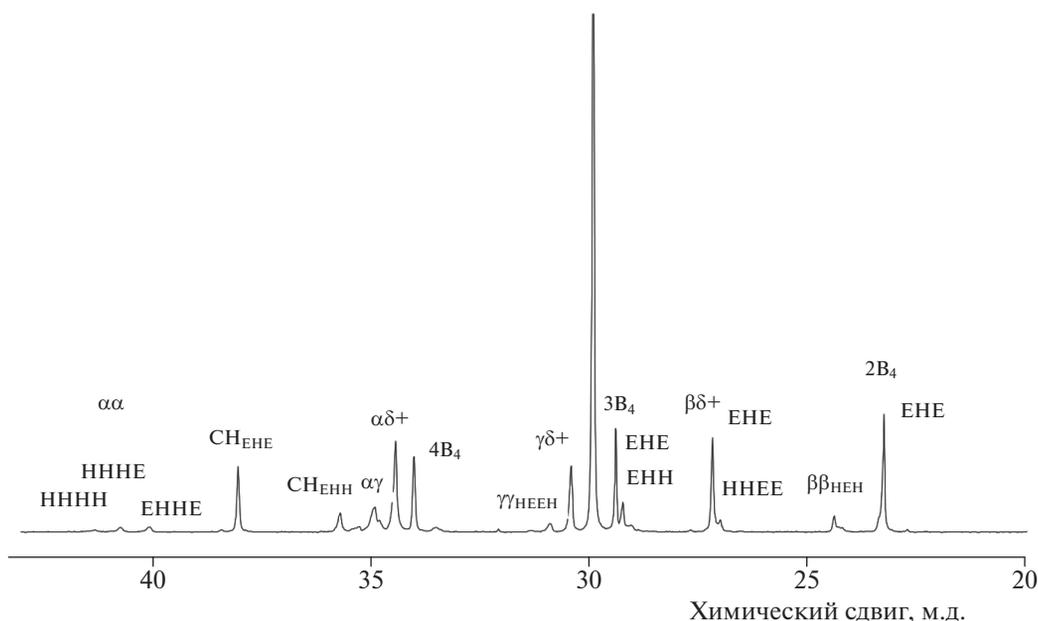


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C сополимера Э/Г с $C_{\Gamma}^{\text{сопол}} \sim 21$ мольн.%. Система $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Положение групп CH_2 относительно CH обозначено греческими буквами, положение групп CH_2 в бутильных (В) боковых группах относительно CH_3 обозначено цифрами.

ный в присутствии многоцентрового катализатора, на два основных компонента: частично кристаллический компонент с низким содержанием 1-алкена (он может быть получен как на одном, так и на нескольких типах активных центров) и практически аморфный компонент. На рис. 4 приведены: кривая плавления сополимера Э/Г с $C_{\Gamma}^{\text{сопол}} = 6.0$ мольн.%, полученного в присутствии системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, и разделение этой кривой на пять отдельных компонентов. Параметры этих компонентов приве-

дены в табл. 5. Кристаллическая часть этого сополимера ($C_{\Gamma}^{\text{сопол}} \sim 3.1$ мольн.%) составляет $\sim 50\%$ от всего полимерного продукта, а остальная часть — полностью аморфный сополимер, который не регистрируется методом ДСК.

Реакции полимеризации пропилена

В табл. 6 приведены основные результаты полимеризации пропилена в присутствии катализаторов TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ и $\delta\text{-TiCl}_3$ с использова-

Таблица 3. Молекулярно-массовые и структурные характеристики ПЭ и сополимеров Э/Г

$C_{\Gamma}^{\text{сопол}}$, мольн.%	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_{\text{пл}}$, °C ^a	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г ^a	χ , % ^b
$\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$					
0			134	142.6	60
2.1	222.5	8.1	124	99.5	42
6.0	161.2	7.6	124	57.7	24
21	154.6	7.5	123	19.0	~ 8
$\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$					
0	446	24	133	190	65
1.3	400	19	127	125	43
8.4	354	11	123	44	15
15.8	142	20	—	16	~ 6

^a Скорость нагревания $2^\circ\text{C}/\text{мин}$, второе плавление.

^b По данным ДСК.

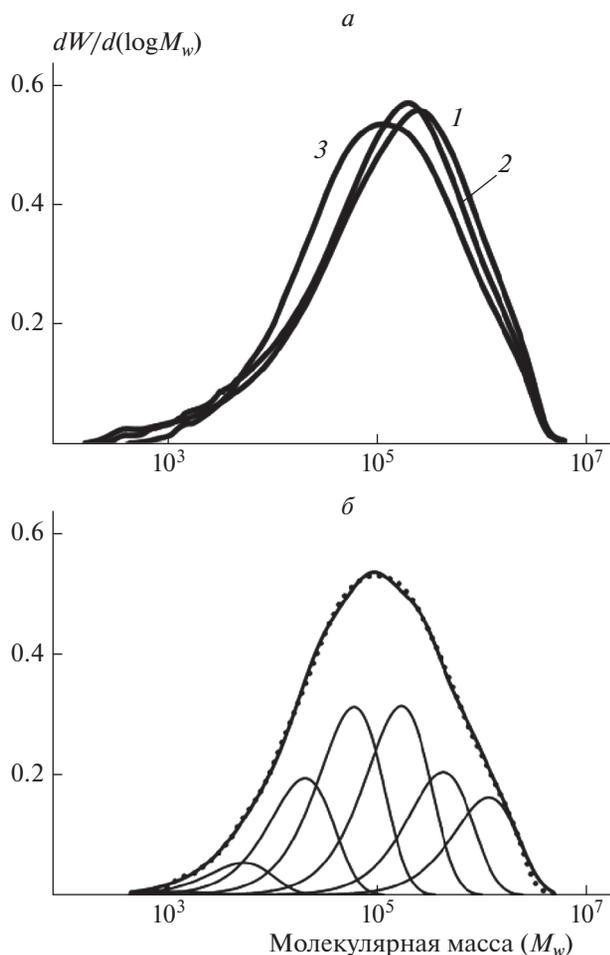


Рис. 3. *a* – кривые ГПХ ПЭ (1) и сополимеров Э/Г с $C_7^{сопол} = 1.3$ (2) и 8.4 мольн.% (3); *б* – разделение кривой ГПХ сополимера с $C_7^{сопол} = 8.4$ мольн.% на компоненты Флори; точки – экспериментальные данные, линии – расчет.

нием в качестве сокатализаторов $Al(C_2H_5)_2Cl$ и комбинации $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$. Так же как в случаях гомо- и сополимеризации этилена, применение бинарного сокатализатора приводит к резкой активации этих катализаторов. Система $Ti(Oi-C_3H_7)_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ вообще не проявляла никакой активности, а выход ПП для классического катализатора Циглера, $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$, составил всего ~ 8 кг/моль Ti . С комбинацией $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ в обоих случаях он увеличился до ~ 10 т/моль Ti . Выход ПП в присутствии $\delta-TiCl_3$ при использовании бинарного сокатализатора также возрастал в ~ 25 раз.

Все полученные продукты являются высокомолекулярными частично кристаллическими полимерами с $T_{пл} = 151-153$ °C (табл. 7). Фракционирование в кипящем гептане дает возможность разделить ПП на две фракции: растворимую фракцию (аморфный полимер) и нерастворимую фрак-

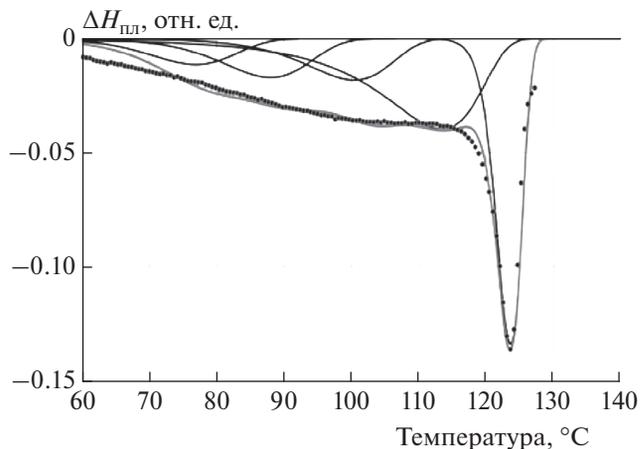


Рис. 4. Кривая плавления сополимера Э/Г с $C_7^{сопол} = 6$ мольн.%, полученного в присутствии системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ (точки), и ее разделение на компоненты.

цию, частично состоящую из кристаллического изотактического полимера. Наличие двух фракций говорит о том, что активные центры катализаторов отличаются по стереоспецифичности.

Широкое ММР полимеров пропилена и их фракций отражает неоднородность активных центров по кинетическим параметрам. На рис. 5 в качестве примера представлена кривая ГПХ полимера, синтезированного в присутствии системы $Ti(Oi-C_3H_7)_4-Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ при 50 °C, а также его растворимой и нерастворимой фракций. Разделение кривых ГПХ фракций ПП на компоненты Флори показало, что каждая фракция является смесью шести компонентов с разными ММ, которые соответствуют шести типам активных центров. Средние ММ нерастворимых фракций всегда выше, чем ММ растворимых фракций.

Полимеры пропилена, полученные в присутствии $TiCl_4$ и $Ti(Oi-C_3H_7)_4$ с $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ в качестве сокатализатора, являются практически полностью аморфными и атактическими материалами, их не растворимые в гептане фракции составляют всего 10–15%.

На рис. 6 приведены спектры ЯМР ^{13}C фракций ПП, синтезированного в присутствии системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ при 50 °C. Спектр растворимой фракции типичен для спектров атактического ПП [8–10]. Сравнение спектров двух фракций на рис. 6а и 6б показывает, что нерастворимая фракция содержит те же сигналы стереонерегулярных последовательностей в области 22.1–19.2 м.д. и в тех же пропорциях, что и растворимая фракция. Это позволяет предположить, что нерастворимая фракция является смесью двух стерически различных полимеров –

Таблица 4. Разделение кривых ГПХ ПЭ и сополимеров Э/Г^а

Компонент Флори	$M_w \cdot 10^{-3}$	Содержание, %	$M_w \cdot 10^{-3}$	Содержание, %	$M_w \cdot 10^{-3}$	Содержание, %
	$C_{\Gamma}^{\text{сопол}} = 0$		$C_{\Gamma}^{\text{сопол}} = 1.3$, мольн.%		$C_{\Gamma}^{\text{сопол}} = 8.4$, мольн.%	
I	1.8	2.1	1.8	2.0	1.6	0.4
II	7.6	4.3	7.2	5.6	6.7	4.3
III	28	10.8	27	10.4	26	15.6
IV	86	19.1	81	19.1	77	25.0
V	254	29.0	225	29.9	222	25.3
VI	660	20.4	600	20.0	550	16.4
VII	1700	14.3	1600	13.0	1600	13.0
Средние значения ^б	$M_w^{\text{CP}} = 470000$ $M_w/M_n = 24$		$M_w^{\text{CP}} = 418000$ $M_w/M_n = 22$		$M_w^{\text{CP}} = 363000$ $M_w/M_n = 14.5$	

^аУсловия полимеризации приведены в табл. 2.

^бРассчитаны из значений M_w компонентов Флори и их содержания.

аморфного атактического и кристаллического изотактического. Этот атактический компонент имеет такую же структуру, что и растворимая фракция, но обладает большей ММ, чем и объясняется его низкая растворимость. Спектр кристаллического компонента был выделен путем вычитания спектра растворимой фракции из спектра нерастворимой. После этой процедуры (рис. 6в) в спектре остались только три сигнала стерео-нерегулярных последовательностей: *mtmr*, *mmrr* и *mrrm* при 21.03, 20.52 и 19.28 м.д. в соотношении ~2 : 2 : 1. Пентады этого типа и в этом соотношении характерны для цепей преимущественно изотактического ПП с изолированными стерео-ошибками, т.е. для последовательностей типа $\cdots mmmrmmmm \cdots$. Такие стерео-ошибки типичны для ПП, получаемого на гетерогенных катализаторах Циглера–Натта и на мостичных *рац-бис*-инденильных комплексах циркония. Из этих данных можно сделать вывод об энантиоморфном механизме стереоконтроля роста цепи на рассматриваемых каталитических системах, когда каждая случайная стерическая ошибка исправляется в следующем акте роста полимерной цепи, например, $\cdots DDDDLDDDD \cdots$.

Содержание кристаллического компонента, который создается изоспецифическими центрами, не превышает 5–7%. Основную часть полимерного продукта, более 85% в растворимой фракции и ~50% в нерастворимой фракции, составляет атактический ПП.

Атактический ПП – важный коммерческий продукт, который используют для изготовления строительных клеев, замазок, уплотняющих мастик, дорожных покрытий и липких пленок. Возможность целенаправленного синтеза атак-

тического ПП при использовании систем на основе общедоступных соединений титана ($TiCl_4$ или $Ti(Oi-C_3H_7)_4$) и бинарного сокатализатора $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ представляет практический интерес. Достоинствами этой системы являются высокая активность, низкая стоимость и простота синтеза. Все компоненты этой системы – дешевые коммерческие продукты, растворимые в ароматических и алифатических углеводородах.

Каталитические системы на основе постметаллоценовых комплексов Ti

Реакции гомо- и сополимеризации этилена с 1-алкенами

В табл. 8 приведены основные результаты по сополимеризации этилена с 1-алкенами на ПМЦ-комплексах Ti с использованием в качестве сокатализаторов $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ и MAO. Системы с бинарным сокатализатором $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ более активны и обладают более высокой сополимеризующей способно-

Таблица 5. Параметры кристаллических компонентов в сополимере Э/Г с $C_{\Gamma}^{\text{сопол}} = 6$ мольн.%

Компонент	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Содержание, %	χ , %
ДСК-I	123.1	19	50
ДСК-II	108.7	32	38
ДСК-III	98.2	15	30
ДСК-IV	86.3	19	22
ДСК-V	75.5	15	16

Таблица 6. Полимеризация пропилена^a

Катализатор	Сокализатор	Ti · 10 ⁵ , моль	[Al] : [Ti], моль/моль	[Al] : [Mg], моль/моль	Выход, кг/моль Ti
TiCl ₄ ^b	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	1.20	340	—	~8
TiCl ₄	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂	0.54	440	2.5	10740
Ti(Oi-C ₃ H ₇) ₄	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	1.25	326	—	—
Ti(Oi-C ₃ H ₇) ₄	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂	0.62	353	3.48	9680
δ-TiCl ₃	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	5.11	49	—	49
δ-TiCl ₃	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂	4.72	60	2.96	1207

^a50°C, жидкий мономер, время реакции – 60 мин.

^b40°C.

Таблица 7. Свойства ПП и его фракций

Образец	Содержание, %	M _w	M _w /M _n	[mmmm], % ^a	A ₉₉₈ /A ₉₇₃ ^b	A ₈₄₁ /A ₉₇₃ ^b	T _{пл} , °C	ΔH _{пл} , Дж/г	χ, % ^b
TiCl ₄ –Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂									
Общий полимер		54700	4.8		0.40	0.33	154	12	6
Нерастворимая фракция	11	93400	3.6	66	0.80	0.609	153	53.5	32
Ti(Oi-C ₃ H ₇) ₄ –Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂									
Общий полимер		98400	8.1	34	0.37	0.20			
Нерастворимая фракция	14	217400	7.5	41	0.80	0.59	158	81.5	49
Растворимая фракция	86	80400	7.8	21	0.30	0.14			

^aЯМР ¹³C; ^b ИК; ^в – по данным ДСК.

стью, чем при использовании MAO. Так, выход сополимеров Э/Г, полученных для системы IV – Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂ и содержащих от 3.5 до ~22 мольн.% 1-гексена, составил 1.7–4.3 т/моль Ti, в то время как при использовании MAO в присутствии комплекса IV были получены сополимеры с C_Г^{сопол} 0.3 и ~8–9 мольн.% при выходе 670–850 кг/моль Ti.

Каталитические системы на основе ПМЦ-комплексов Ti кинетически нестабильны. Нестабильность особенно выражена при использовании би-

нарного сокализатора Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂. Эффективная константа скорости расхода этилена k_{эф} в присутствии системы IV – Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂ уменьшается примерно в 10 раз, от ~38000 до ~3900 л/моль Ti · мин, в течение первых 10 минут реакции (рис. 7).

Для сополимеров этилена и 1-алкенов, синтезированных в присутствии комплексов IV с бинарным сокализатором, были оценены значения констант сополимеризации r₁ с помощью уравнения (1):

Мономерная пара:	этилен/1-гексен	этилен/1-октен	этилен/1-децен
r ₁ :	16–32	41–46	46–53

Значение r₁ постепенно возрастает с увеличением длины линейной алкильной группы в 1-алкене, т.е. реакционная способность 1-алкенов

уменьшается в ряду 1-гексен > 1-октен > 1-децен. Подобный эффект также известен для реакций сополимеризации этилена с 1-алкенами в при-

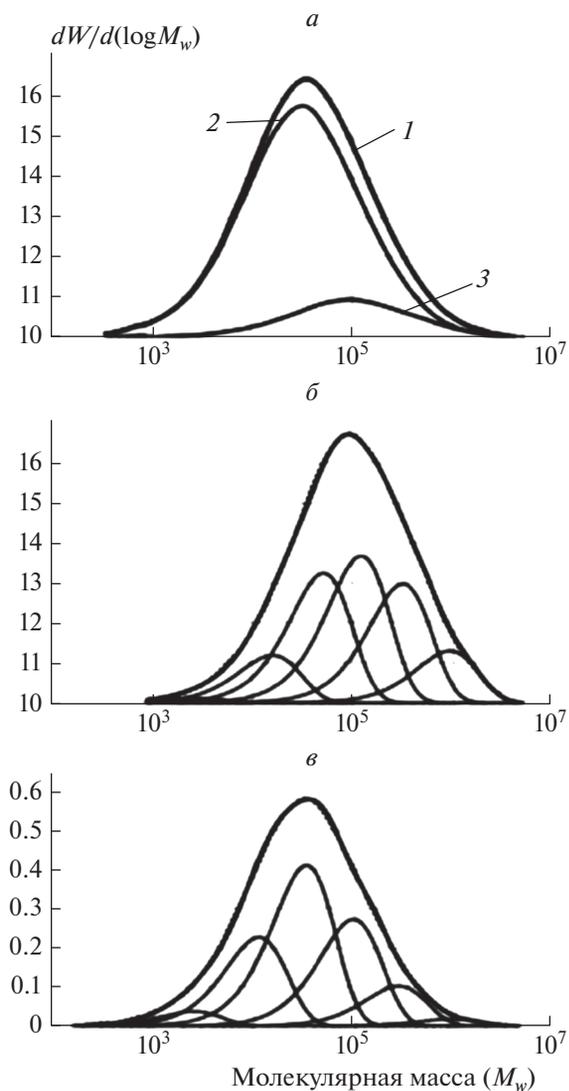


Рис. 5. Кривые ГПХ ПП: *a* – общий полимер (1), растворимая фракция (2), нерастворимая фракция (3); *б* и *с* – разделение кривых ГПХ нерастворимой и растворимой фракций на компоненты Флори.

сутствии гетерогенных катализаторов Циглера–Натта [21].

Все полимеры, полученные с ПМЦ–комплексами Ti, имеют широкое ММР: образцы ПЭ и сополимеров состоят из пяти или шести компонентов Флори с различными ММ [22]. Содержание наиболее высокомолекулярных компонентов ($M_w \sim (2.0–2.2) \cdot 10^6$) в ПЭ, полученном при использовании MAO, значительно выше (~22%), чем в образце, синтезированным с $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ (~9%). В результате, значение M_w для первого полимера (~950000) существенно выше, чем для второго (~530000). Введение 1-алкенов в цепь ПЭ всегда приводит к уменьшению его ММ (табл. 9). При этом содержание различных компонентов Флори

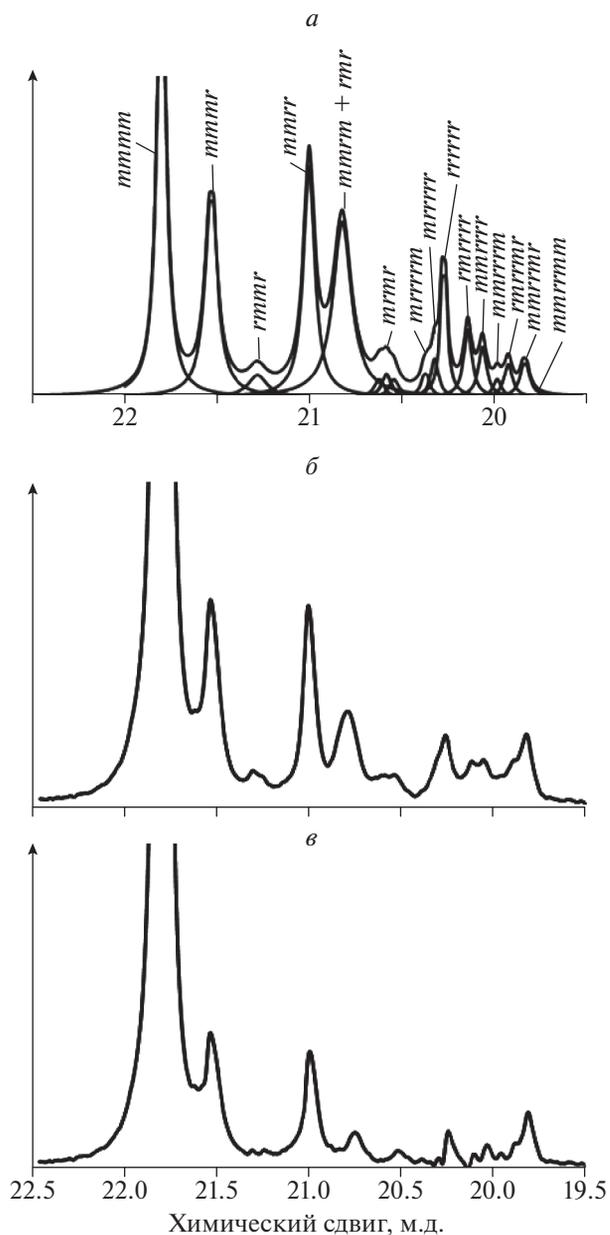


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{13}C (область сигналов CH_3 -группы) фракций ПП, полученного в присутствии системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ при 40 °С: *a* – фракция, растворимая в кипящем гептане; *б* – нерастворимая фракция; *с* – изотатический компонент.

в сополимерах близкого состава не зависит от типа 1-алкена.

Из анализа спектров ЯМР ^{13}C следует, что активные центры каталитических систем на основе ПМЦ-комплексов Ti и бинарного сокатализатора имеют выраженную тенденцию к созданию альтернантных сополимеров: $r_1 r_2 < 1$. Молекулы 1-алкенов в сополимерах представлены, главным образом, изолированными звеньями в $\sim \text{ЭЭМЭЭЭ} \sim$ последовательностях. В отличие от статистических со-

Таблица 8. Сополимеризация этилена с 1-алкенами на ПМЦ-комплексах Ti с сокатализаторами MAO и $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ ^a

Система	$C_M^{мон}$, моль/л	$C_M^{мон}$, мольн. %	$[Ti] \cdot 10^5$, моль	$[Al] : [Ti]$, моль/моль	$[Al] : [Mg]$, моль/моль	Выход, кг/моль Ti	$C_M^{сopol}$, мольн. % ^b
1-гексен							
IV– $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$	–	–	0.66	340	3.0	1720	0
	0.24	39	0.66	340	3.0	1666	4.0
	1.6	81	1.02	320	3.4	2843	12.0
	4.4	92	0.75	360	3.2	4266	21.0
IV–MAO	–	–	1.79	410	–	735	0
	0.24	39	2.02	440	–	850	0.3
	1.6	81	2.27	460	–	696	9.0
1-октен							
IV– $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$	0.26	41	0.62	360	3.2	1774	1.7
	1.7	82	0.77	350	3.2	3545	10.0
V– $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$	–	–	1.17	390	3.0	1090	0
	0.32	44.5	1.55	360	3.2	1875	2.6
	0.64	61.5	1.49	380	3.2	1865	5.1
	1.28	76.1	1.47	380	3.2	2040	10.4
1-децен							
IV– $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$	0.26	41	0.75	360	3.2	1400	1.3
	1.7	82	0.77	350	3.2	3992	9.0
IV–MAO	0.26	41	0.75	360	–	902	0.4
	1.7	82	0.82	330	–	1223	0.7

^a 50°C, толуол, 60 мин; значения $P_Э$ и $C_Э$ составляют соответственно 3.8 атм и 0.37 моль/л для системы IV– $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$, а для системы для V– $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ – 4 атм и 0.44 моль/л.

^b данные ЯМР ¹³C.

полимеров того же состава, в сополимерах практически полностью отсутствуют МММ триады, а количество ММ диад является очень небольшим.

Реакции полимеризации пропилена

Как видно из табл. 10, замена MAO, стандартного активатора для ПМЦ-комплексов, бинарным сокатализатором $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ приводила к значительному увеличению активности этих катализаторов. В случае комплексов I и IV реактор был полностью заполнен полимером уже через ~10 мин после начала реакции. Активность комплекса III также увеличивалась в ~4 раза. На комплексе II в присутствии MAO были получены только следы олигомеров, в то время как использование комбинации $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ привело к образованию твердого высокомолекулярного продукта.

Так же, как в случае простых титановых катализаторов ($TiCl_4$, $Ti(Oi-C_3H_7)_4$), ПП, синтезированный в присутствии ПМЦ-комплексов Ti, является сложной смесью полностью аморфного атактического полимера и частично кристаллического изотактического полимера. Однако содержание фракции, не растворимой в кипящем гептане, и степень кристалличности в образцах, полученных в присутствии ПМЦ-комплексов, значительно выше.

Из данных, приведенных в табл. 11, можно видеть, что ММ ПП, синтезированного при использовании MAO в качестве сокатализатора, существенно выше, чем в случае комбинации $Al(C_2H_5)_2Cl/MgBu_2$. Так, значения M_w полимеров, полученных для систем I–MAO и I– $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ соответственно равны 319 000 и 150 000.

Результаты разделения кривых ГПХ растворимых и нерастворимых фракций ПП показывают, что ММ компонентов Флори каждой фракции, синте-

зированной в присутствии MAO, выше ММ компонентов Флори фракций, полученных при использовании комбинации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (табл. 12). Содержание высокомолекулярных компонентов в каждой фракции также выше в случае использования MAO. В результате, средние ММ каждой фракции и ММ общего полимера существенно различаются:

I–MAO: M_w (нераств.) = 676500, M_w (раств.) = 298200, $M_w^{\text{CP}} = 319000$;

I– $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$: M_w (нераств.) = 272100, M_w (раств.) = 92500, $M_w^{\text{CP}} = 150000$.

Такая закономерность характерна для полимеров пропилена, полученных для всех ПМЦ-комплексов Ti. В присутствии комбинации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ существенно меняется и стереорегулярность полимеров. Так, при использовании комплекса I повышаются как ИК-параметры стереорегулярности ПП, так и содержание в нем фракции, нерастворимой в гептане. Особенно показательно стереорегулирующее действие $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ при использовании комплекса III. В сочетании с MAO на этом катализаторе получается аморфный полимер, полностью растворимый в кипящем гептане. При использовании комбинации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ был получен частично кристаллический изотактический ПП с $T_{\text{пл}} = 151^\circ\text{C}$, содержащий 34% нерастворимой фракции. Таким образом, с помощью сокатализатора можно существенно регулировать свойства полимера.

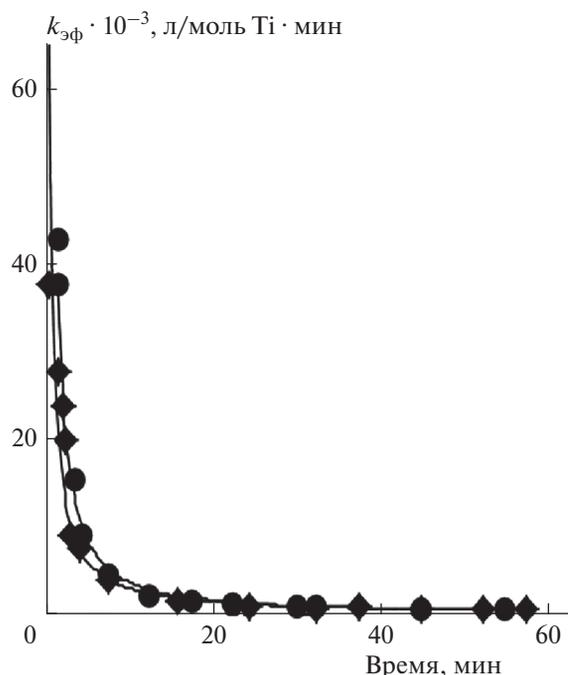


Рис. 7. Кинетические кривые расхода этилена в присутствии системы IV– $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ в реакции гомополимеризации (♦) и сополимеризации с 1-деценом ($C_{\text{Д}}^{\text{МОН}} \sim 1.7$ мол/л) (●).

Реакции полимеризации высших линейных 1-алкенов

В табл. 13 приведены основные результаты полимеризации трех линейных 1-алкенов. Эксперименты проводили в массе мономера при температуре 2°C . В этих условиях комплекс IV активировался не только $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ и MAO, но

Таблица 9. Молекулярно-массовые и структурные характеристики сополимеров этилена и 1-алкенов, полученных в присутствии комплекса IV с сокатализаторами MAO и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$

1-алкен	$C_{\text{M}}^{\text{СОПОЛ}}$, мольн. %	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г	χ , % (РСА/ДСК)
Сокатализатор MAO						
–	0	951	6.2	136.0	172.7	56/59
1-гексен	9.0	311	8.5	118.6	53.45	21/18
1-октен	0.2	670	9.2	130.1	142.8	51/49
1-децен	0.7	660	6.2	128.3	135.2	45/46
Сокатализатор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$						
–	0	531	7.6	131.7	197.0	61/67
1-гексен	13.0	64	8.4	118.0	36.9	21/13
1-гексен	~21	74	9.6	118.5	7.4	аморфный
1-октен	10.0	70	9.7	118.8	30.1	10/10
1-децен	8.0	85	10.4	118.6	39.9	25/14

Таблица 10. Полимеризация пропилена на ПМЦ-комплексах Ti с сокатализаторами MAO и Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂

Комплекс	Сокатализатор	Ti · 10 ⁵ , моль	[Al]:[Ti], моль/моль	[Al]:[Mg], моль/моль	Выход, кг/моль Ti
I	MAO	3.5	130	—	1160
I	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂	4.3	56	2.5	2000 ^a
II	MAO	22.9	59	—	—
II	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	22.9	42	—	—
II	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂	13.0	26	2.8	254
III	MAO	1.3	1170	—	620
III	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂	0.8	880	3.2	2370
IV	MAO	1.84	219	—	309
IV	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂	2.07	154	3.7	3500 ^a
V	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂	1.49	185	3.6	2285

^aВремя реакции – 10 мин.

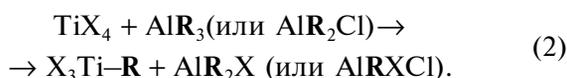
также и одним Al(C₂H₅)₂Cl. Однако система IV–Al(C₂H₅)₂Cl во всех случаях имела самую низкую активность. Бинарный сокатализатор оказался наиболее эффективным в реакции полимеризации 1-децена, а в реакции полимеризации 1-октена и 1-гексена эффективность комбинации Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂ и MAO была примерно одинакова. Подобно ПП, полученному на ПМЦ-комплексах Ti, все полимеры высших 1-алкенов обладают средним уровнем изотактичности и имеют широкое ММР.

Дискуссия. Химические аспекты полимеризации алкенов

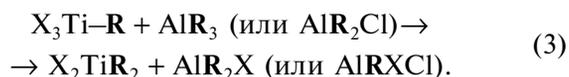
Любое соединение титана типа TiX₄ активно реагирует с алюминийорганическими соединениями AlR₃ и AlR₂Cl с образованием множества растворимых и твердых продуктов [23]. Анализ продуктов взаимодействия TiCl₄ и Al(C₂H₅)₂Cl показал, что химический состав осадка постепенно изменяется от исходного [TiCl₃C₂H₅] до [TiAl₂Cl₃] [24–30]. Валентное состояние Ti (смесь Ti^{IV}, Ti^{III} и Ti^{II}) и эффективность катализатора TiCl₄–Al(C₂H₅)₂Cl также меняются в зависимости от продолжительности контакта. Реакции между Ti(OR)₄ и алюминийорганическими соединениями также дают множество различных продуктов, которые имеют очень сложный химический состав [31–33].

В общих чертах, взаимодействие в системах TiX₄–AlR₃ и TiX₄–AlR₂Cl можно описать следующими реакциями:

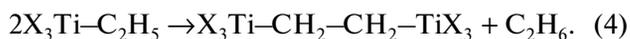
1. Алкилирование TiX₄:



Реакции (2) очень быстры и необратимы [31–34]. При высоком отношении [Al]:[Ti], реакции алкилирования титановых соединений обычно продолжают



2. В некоторых случаях соединения X₃Ti–R участвуют в реакциях конденсации. Если R = C₂H₅, конденсация приводит к образованию биядерных комплексов Ti:



3. Восстановление органических соединений титана X₃Ti^{IV}–R и X₂Ti^{IV}R₂ алюминийорганическими соединениями до Ti^{III}X₃ и X₂Ti^{III}–R. Все соединения Ti, образующиеся как в реакциях (2)–(4), так и в реакциях восстановления, создают многочисленные комплексы с одной или двумя молекулами AlR₂X или AlRXCl. Некоторые из растворимых биядерных и триядерных комплексов Ti^{III}, такие как [TiX₃] · 2AlR₂X, [TiX₃]AlR₂X и [X₂Ti–R]AlRXCl, были детально охарактеризованы [30–33].

Комплексы Ti с бидентатными и мультидентатными лигандами могут быть представлены общими формулами LTiCl₂ или L₂Ti. Когда эти комплексы смешиваются с комбинациями AlR₂Cl/MgR'₂ при отношении [Al] : [Mg] > 2.5, они быстро алкилируются до LTi(Cl)–R, или LTiR₂, аналогично реакциям (3).

Эффективность комбинаций AlR₂Cl и MgR'₂ в качестве сокатализаторов можно объяснить двумя факторами. Во-первых, AlR₂Cl и MgR'₂ быстро реагируют с образованием высокодисперсного

Таблица 11. Молекулярно-массовые и структурные характеристики ПП, полученного в присутствии ПМЦ-комплексов Ti, и его фракций

Образец	Содержание, %	M_w	M_w/M_n	[mmmm], % ^a	A_{998}/A_{973} ^b	A_{841}/A_{973} ^b	$T_{пл}$, °C ^b	$\Delta H_{пл}$, Дж/г ^b	χ , % ^{b, г}
I–MAO									
Общий полимер		319000	19.8		0.44	0.32	152	23.9	14/11
Нерастворимая фракция	24	676000	5.4	58			154	58.2	35/26
Растворимая фракция	76	298000	13						
I–Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂									
Общий полимер		150000	110		0.48	0.43	152	36.2	21/13
Нерастворимая фракция	32	272000	104	586			156	66.5	40/33
Растворимая фракция	68	92500	86						
II–Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂									
Общий полимер		235000	11.0		0.51	0.42	151	32.1	20/15
Нерастворимая фракция	46	272000	10.4	52.5			153	54.5	32/25
Растворимая фракция	54	108000	13.3						
III–MAO									
Общий полимер		174800	3.2	~8	–	–	–	–	–
III–Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂									
Общий полимер		83300	3.6	34.4	0.49	0.41	151	17.2	10
Нерастворимая фракция	34	120000	6.4	49.3			153	40.6	24/20
IV–MAO									
Нерастворимая фракция	25	407300	10.3	36.8	0.45	0.45			10
Растворимая фракция	75	221300			0.14	0.17			~1
IV–Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂									
Нерастворимая фракция	19	356700	6.8	74.7	0.81	0.62			41/32
Растворимая фракция	81				0.29	0.24			~4
V–Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂									
Общий полимер		20400	2.7		0.46	0.37	153	18.8	11
Нерастворимая фракция	20	420000	7.5	74	0.89	0.63	159	89.7	53

^a – ЯМР ¹³C, ^b – ИК; ^b – ДСК, ^г – РСА.

Таблица 12. ГПХ-анализ образцов ПП, полученных в присутствии комплекса I

Система		I-MAO		I-Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂	
		$M_w^{cp} = 319000, M_w/M_n = 19.8$		$M_w^{cp} = 150000, M_w/M_n = 11$	
образец	компонент Флори	M_w	содержание, %	M_w	содержание, %
Нерастворимая фракция	I			9300	4.1
	II	40800	5.9	32800	17.8
	III	106300	18.7	92400	30.8
	IV	347100	41.0	289600	30.8
	V	1208000	34.0	905000	16.5
Растворимая фракция	I	2200	1.0	1800	2.4
	II	9100	5.4	7600	11.1
	III	30300	19.0	25500	32.0
	IV	85100	29.5	69400	34.0
	V	260900	28.0	208400	17.5
	VI	1135000	17.1	850600	2.8

Таблица 13. Реакции полимеризации высших линейных 1-алкенов в присутствии комплекса IV с различными сокатализаторами

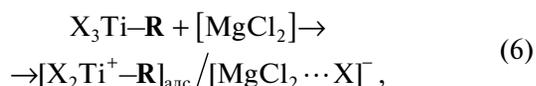
Сокатализатор	[1-алкен], моль	[Ti] · 10 ³ , моль	[Al] : [Ti], моль/моль	[Al] : [Mg], моль/моль	Конверсия, %	[η], дл/г	$M_n \cdot 10^{-3}$	[<i>mmmm</i>], ЯМР ¹³ C
1-децен								
MAO	0.210	0.022	76		20.4	1.63	690	0.53
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	0.213	0.022	106		6.9	2.95	1500	0.60
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂	0.213	0.022	117	3.2	69.3	3.30	1730	
1-октен								
MAO	0.210	0.022	76		92.3	2.02	920	0.50
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	0.214	0.022	90		7.5	2.64	1300	0.52
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂	0.210	0.022	106	2.4	70.6	1.50	620	
1-гексен								
MAO	0.219	0.022	70		84.6	3.10	1596	
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	0.226	0.022	90		23.7	4.25	2404	0.62
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂	0.220	0.009	175	3.1	76.9	1.04	386	

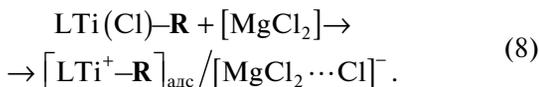
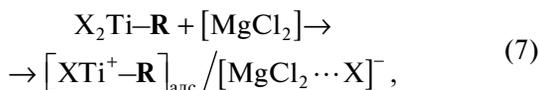
MgCl₂, поверхность которого обладает льюисовской кислотностью [1, 2]:



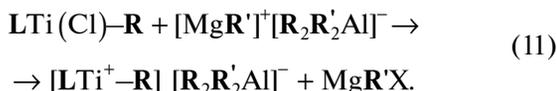
Все используемые нами сокатализаторы были получены при соотношении [Al]:[Mg] > 2.5. Таким образом, соединение титана TiX₄ или комплекс LTiX₂, которые добавляли к смеси Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂ на последней стадии приготовления катализаторов, могут реагировать как с

избытком AlR₂Cl, так и с AlR₂R', образуя в реакции (5). Когда продукты X₃Ti^{IV}-R, X₂Ti^{III}-R, LTi(Cl)-R, или их комплексы с алюминийорганическими соединениями адсорбируются на кислотной поверхности MgCl₂, они могут ионизироваться с образованием катионных центров, содержащих связь Ti⁺-C:





Такие катионные центры обычно рассматриваются в литературе как каталитически активные центры в реакциях полимеризации в присутствии катализаторов Циглера–Натта [24]. Второй возможной причиной высокой эффективности комбинаций AlR_2Cl/MgR'_2 в качестве сокатализаторов является образование контактных ионных пар $[MgR']^+ [R_2R'_2Al]^-$ и $[MgR']^+ [RR'AlCl \cdots AlRR'_2]^-$. Такие ионные пары могут превращать алкилированные продукты $X_3Ti^{IV}-R$, $X_2Ti^{III}-R$ или $LTi(Cl)-R$ в катионные активные центры другого типа, например:



Все каталитические системы, состоящие из $TiCl_4$, $Ti(OR)_4$ или ПМЦ-комплексов Ti и бинарных сокатализаторов AlR_2Cl/MgR'_2 , содержат различные типы активных центров, которые отличаются по кинетическим параметрам, стереоспецифичности и сополимеризующей способности. Можно предположить, что эти активные центры образуются в реакциях (2)–(11) из различных соединений X_xTi-R , X_yTiR_2 и $LTi(Cl)-R$, содержащих как Ti^{IV} , так и Ti^{III} .

ВЫВОДЫ

1. Комбинация $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ при молярном соотношении $[Al] : [Mg] > 2.5$ является эффективным сокатализатором для таких соединений титана как $TiCl_4$, $Ti(Oi-C_3H_7)_4$, так и для ПМЦ-комплексов титана в реакциях полимеризации этилена, пропилена, высших 1-алкенов и в реакциях сополимеризации этилена с 1-алкенами.

2. Эффективность комбинации $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ в качестве сокатализатора в реакциях полимеризации 1-алкенов связана с образованием *in situ* высокодисперсного $MgCl_2$ и иммобилизацией катионных активных центров на его поверхности.

3. Продуктами реакций полимеризации являются высокомолекулярный линейный ПЭ, преимущественно аморфный атактический ПП, высокомолекулярные полимеры высших 1-алкенов (1-гексен, 1-октен, 1-децен) и сополимеры этилена с высшими 1-алкенами.

4. Активные центры этих каталитических систем неоднородны по кинетическим параметрам, стереоспецифичности и сополимеризующей способности.

5. Реакция роста цепи на изоспецифических центрах происходит по энантиоморфному механизму, характерному для реакций полимеризации пропилена в присутствии гетерогенных катализаторов Циглера–Натта и металлоценовых катализаторов.

Работа выполнена в рамках государственного задания и поддержана Российским Научным Фондом (Проект № 18-13-00375).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kissin Y.V., Mink R.I., Brandolini A.J., Nowlin T.E. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2009. V. 47. № 13. P. 3271.
2. Rishina L.A., Galashina N.M., Gagieva S.C. et al. // Eur. Polym. J. 2013. V. 49. № 1. P. 147.
3. Rishina L.A., Lalayan S.S., Gagieva S.C. et al. // Polymer. 2013. V. 54. № 23. P. 6526.
4. Rishina L.A., Kissin Y.V., Lalayan S.S. et al. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2017. V. 55. № 3. P. 1844.
5. Ришина Л.А., Галашина Н.М., Гагиева С.С. и др. // Высокомолекуляр. соед. 2008. Т. 50. № 2. С. 208.
6. Kissin Y.V. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1995. V. 33. № 2. P. 227.
7. Kissin Y.V. Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts. Amsterdam: Elsevier. 2008. Ch. 2.
8. Hayashi T., Inoue Y., Chujo R., Asakura T. // Polymer. 1988. V. 29. № 1. P. 138.
9. Hsieh E.T., Randall J.C. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 6. P. 1402.
10. Schilling F.S., Tonelli A.E. // Ibid 1990. V. 13. № 1. P. 270.
11. Busico V., Cipullo R., Monaco G. et al. // Ibid. 1997. V. 30. № 20. P. 6251.
12. Busico V., Cipullo R., Monaco G. et al. // Ibid. 1999. V. 32. № 13. P. 4173.
13. Nowlin T.E., Kissin Y.V., Wagner K.P. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1988. V. 26. № 3. P. 755.
14. Kissin Y.V., Tsvetkova V.I., Chirkov N.M. // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. № 4. P. 529.
15. Kissin Y.V., Rishina L.A. // Ibid J. 1976. V. 12. № 10. P. 757.
16. Nowlin T.E., Mink R.I., Brandolini A.J. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1999. V. 37. № 23. P. 4255.
17. McDaniel M.P., Schwerdtfeger E.D., Jensen M.D. // J. Catal. 2014. V. 314. P. 109.
18. Kissin Y.V. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2011. V. 49. № 3. P. 195.

19. *Krentsel B.A., Kissin Y.V., Kleiner V.I., Stotskaya L.L.* Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins. New York. Hanser. 1997. Ch. 8.
20. *Kissin Y.V., Beach D.L.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1984. V. 22. P. 333.
21. *Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С.* Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
22. *Rishina L.A., Lalayan S.S., Gagieva S.Ch. et al.* // J. Res. Updates Polymer. Sci. 2014. V. 3. P. 216.
23. *Rodriguez L.* // Tetrahedron Lett. 1959. V. 17. № 1. P. 7.
24. *Werber F.X., Benning C.J., Wszolek W.R. et al.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1968. V. 6. № 4. P. 743.
25. *Ziegler K., Martin H., Stedefeder I.* // Tetrahedron Lett. 1959. V. 20. № 1. P. 15.
26. *Overberger C.G., Ang F., Mark H.* // J. Polym. Sci. 1959. V. 35. № 2. P. 381.
27. *Ришина Л.А., Журавлева Е.Н., Киссин Ю.В. и др.* // Высокомолекуляр. соед. 1974. Т (А) XVI. № 7. С. 1459.
28. *Varadi J., Czajlik I., Baan A. et al.* // J. Polym. Sci. Part C. Polym. Symp. 1967. № 16. Part. 4(1). P. 2069.
29. *Czajlik I., Varadi J., Baan A.* // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett. 1966. V. 4. № 9. P. 661.
30. *Natta G., Porri L., Carbonaro A. et al.* // Macromol. Chem. 1964. V. 77(8). P. 114, 126, 216.
31. *Dawes D.H., Winkler C.A.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1964. V. 2. № 7. P. 3029.
32. *Джабиев Т.С., Дьячковский Ф.С., Шилов А.Е.* // Высокомолекуляр. соед. 1971. Т. (А) 13. № 11. С. 2474.
33. *Ono I., Keii T.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1966. V. 4. № 10. P. 2441.