

УДК 542.91:541.49+541.64:66.095.264.3-036.742

КОМПЛЕКС ТИТАНА(IV) С ЛИГАНДОМ ОСО-ТИПА КАК КАТАЛИЗАТОР СИНТЕЗА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2020 г. В. А. Тускаев^{1,2,*}, С. Ч. Гагиева¹, А. С. Лядов³, Д. А. Курмаев¹, С. В. Зубкевич¹, С. С. Шатохин², В. Е. Симикин¹, Е. С. Михайлик^{2,4}, Е. К. Голубев^{2,4}, Г. Г. Никифорова², М. И. Бузин², В. Г. Васильев², Б. М. Булычев¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119991 Россия

³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

⁴Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393 Россия

*E-mail: tuskaev@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.11.2019 г.

После доработки 19.11.2019 г.

Принята к публикации 19.11.2019 г.

Получены и охарактеризованы координационные соединения титана(IV) с лигандами ОСО-типа и изучена их каталитическая активность в реакции полимеризации этилена. Показано, что в присутствии двухкомпонентного сокатализатора $\{Et_2AlCl + Bu_2Mg\}$ активность каталитической системы, содержащей титан, достигает 1629 кгПЭ/моль Ti/ч и приводит к получению сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Реакторный порошок СВМПЭ переработан безрастворным методом в высокопрочные и высококомодульные пленки ($\sigma = 2.32$ ГПа; $E = 125$ ГПа).

Ключевые слова: соединения титана, лиганды ОСО-типа, полимеризация этилена, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, твердофазная переработка, механические свойства СВМПЭ

DOI: 10.31857/S0028242120030223

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), в отличие от стандартных полиэтиленов, является конструкционным материалом, характеризующимся высокой прочностью, чрезвычайно низкой адгезией, устойчивостью к агрессивным средам и γ -излучению, рекордно высокой устойчивостью к низким температурам, нулевым водопоглощением [1]. Физиологическая инертность, низкий коэффициент трения и высокая износостойкость определяет перспективность его использования в медицине для протезирования [2]. Высокая ударная вязкость обуславливает его использование в системах индивидуальной и коллективной защиты, в том числе и в таких высокотехнологичных сферах, как например, защита орбитальных станций от метеоритов и космического мусора. Он востребован в различных областях промышленности, о чем косвенно свидетельствует размер его рынка, составивший в 2014 г. 1.12 млрд долларов США.

Отличительной особенностью СВМПЭ является высокая вязкость расплава, обусловленная большой молекулярной массой и наличием “сет-

ки зацеплений” макромолекул. Эта особенность не только определяет весь уникальный комплекс потребительских свойств данного полимера, но и в существенной степени затрудняет его переработку. Порошок полимера с ростом температуры не переходит в вязко-текучее состояние вплоть до разложения, поэтому традиционные высокопроизводительные методы переработки (экструзия, литье под давлением и пр.) трудно применимы для СВМПЭ. Одним из наиболее перспективных направлений переработки СВМПЭ является производство сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон методом гель-формования с дальнейшим вытягиванием волокон. Однако, данная технология имеет ряд “узких мест”, отражающихся в первую очередь, на себестоимости продукта. Для получения волокна хорошего качества используют сильно разбавленные растворы полимера, что определяет необходимость в регенерации весьма значительных объемов высококипящих растворителей.

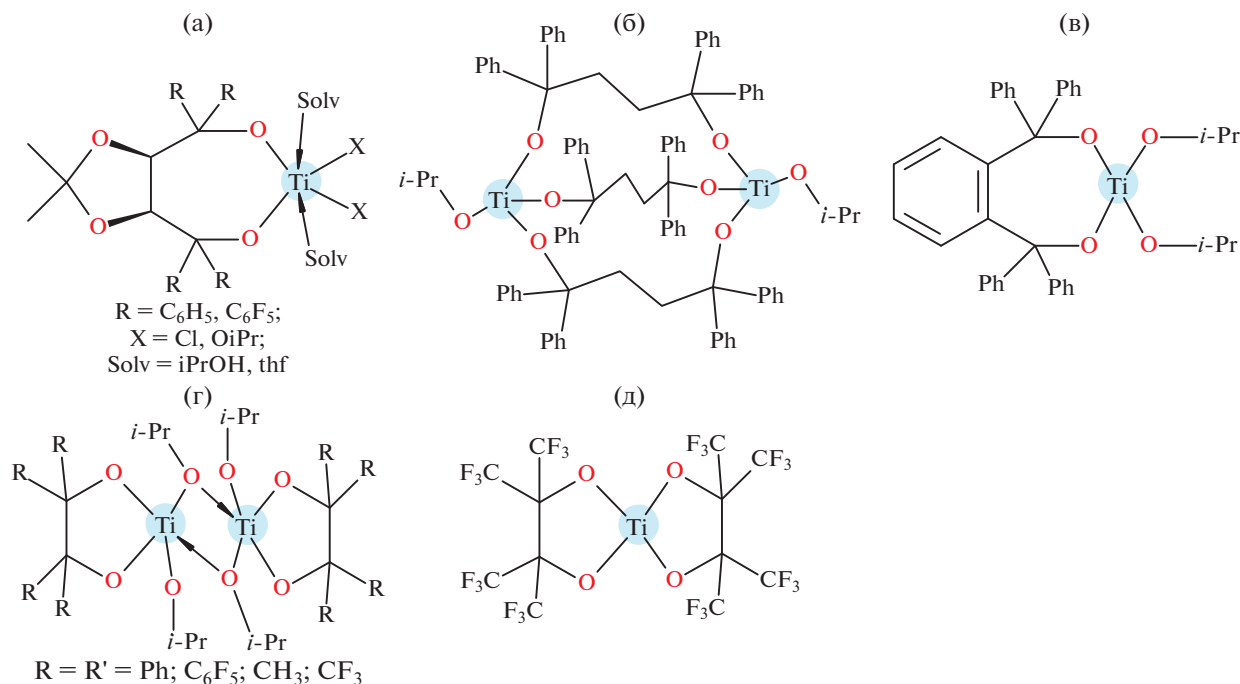


Рис. 1. Примеры алкокси-комплексов титана(IV), способных катализировать синтез СВМПЭ.

Альтернативным решением этой проблемы является использование безрастворного твердофазного процесса монолитизации и ориентационной вытяжки. Эта методология, предложенная Smith с соавт. [3, 4], была значительно усовершенствована в работах группы Rastogi [5, 6] и А.Н. Озерина [7, 8]. Условиями для получения реакторного порошка, который можно было бы перерабатывать безрастворным методом, являются: проведение процесса при низких температурах, в результате чего скорость кристаллизации полимера превышает скорость полимеризации. Второе условие — низкая концентрация катализатора, позволяющая “развести” в пространстве активные центры, и тем самым свести к минимуму вероятность переплетения растущих цепей. Проведение процесса при низких давлениях этилена служит тем же целям. В идеале каждая растущая цепь кристаллизуется отдельно.

Ранее нами было показано, что алкокси-титановые комплексы с диолатными лигандами (рис. 1), активированные различными алкилалюминий-хлоридами и дибутилмагнием, катализируют образование насцентного реакторного порошка СВМПЭ с M_v в диапазоне $(2.3-8.8) \times 10^6$ и морфологией, позволяющей его безрастворную переработку в высокопрочные высокомодульные пленки и нити [9, 10].

Одной из проблем, возникающих при работе с алкокси-комплексами металлов, является вы-

сокая основность спиртовых лигандов, определяющая тенденцию к образованию ассоциатов комплексов или полиядерных соединений. Для получения комплексов с четко определенной структурой целесообразно использовать лиганды с дополнительным донорным атомом. Введение в структуру диолатного лиганда мягкого донора — атома серы, особенно привлекательно, поскольку мягкое основание Льюиса — CH_2SCH_2 — будет образовывать слабую координационную связь с переходным металлом 4-й группы — сильной кислотой Льюиса. Например, подобная дополнительная координация в титановых комплексах с производными 2,2'-тиобисфенола, по данным DFT-расчетов, снижает энергетический барьер при формировании каталитически активного комплекса с олефином [11–13].

Цель настоящей работы — изучение каталитической активности алкокси-титанового комплекса с диолатным лигандом ОСО-типа, активированного смесью $\{Et_2AlCl + Bu_2Mg\}$ в полимеризации этилена, а также возможности применения безрастворного твердофазного метода переработки полученных на данном прекатализаторе реакторных порошков СВМПЭ в высокопрочные ориентированные материалы.

Таблица 1. Результаты полимеризации этилена в присутствии синтезированного комплекса **3** и активатора на основе Et₂AlCl и Bu₂Mg

№	T, °C	Масса полимера, г	T _{пл} , °C ¹	Степень кристалличности χ, % ²	Насыпная плотность, г/см ³	M _v , 10 ⁶ Да
1	30	4.25	139.11/132.92	67.8/41.8	0.066	4.23
2	40	3.85	138.18/135.10	66.1/47.3	0.054	1.32
3	50	3.7	134.71/133.92	64.2/55.5	0.052	0.47
4	60	3.35	133.06/132.76	64.8/63.5	0.046	0.36

¹Определяли методом ДСК; приведены результаты при первом и втором плавлении; ²Степень кристалличности (χ) определяли по данным ДСК по формуле $\chi = \Delta H_m / 288 \times 100\%$, где ΔH_m – энтальпия плавления образца, 288 Дж/г – значение $\Delta H_{100\%}$, энтальпии плавления для полностью кристаллического полиэтилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексного соединения Ti(IV)

Синтез комплексов проводили с использованием техники Шленка в атмосфере сухого аргона и в абсолютированных растворителях. Аргон (“ос. ч”) и этилен (Lindegas) подвергали финишной очистке пропусканием через колонки Super-Clean™ GasFilters. Дихлорметан, толуол, гексан (все “х. ч.”) дополнительно очищали согласно известной методике [14]. Содержание воды в растворителях периодически проверяли кулонометрическим титрованием по Карлу–Фишеру при помощи аппарата Methrom 756 KF. Растворы диэтилалюминийхлорида, этилалюминийсесквихлорида и дибутилмагния в гептане использовали без дополнительной очистки. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C регистрировали на приборе “Bruker Avance-400”. Для записи спектров комплексов, чувствительных к влаге, использовали ампулы J. Young с тефлоновыми крышками.

Диметиловый эфир 2,2'-тиодиуксусной кислоты (1) получен взаимодействием метилхлорацетата с водным раствором сульфида натрия по известной методике [15].

Бис(2,2-дифенил-2-гидроксиэтан)сульфид (2). К эфирному раствору фенолмагнийбромида, приготовленного из 1.44 г (0.06 моль) магниевой стружки и 7.85 г (5.23 мл; 0.05 моль) свежеперегнанного бромбензола, по каплям прибавляют раствор 1.78 г (0.01 моль) диметилового эфира 2,2'-тиодиуксусной кислоты в 15 мл диэтилового эфира. По окончании бурной реакции смесь перемешивают 2 ч и добавляют насыщенный раствор хлорида аммония. Органический слой отделяют, сушат сульфатом натрия и отгоняют растворитель на ротационном испарителе. Остаток растворяют в петролейном эфире, пропускают через слой силикагеля и концентрируют до начала кристаллизации.

Выход **2** составил 0.38 г (87%), т. пл. 106–108°C (этанол). Найдено, %: С, 78.81; Н, 6.09; S, 7.50. Для C₂₈H₂₆O₂S (426.57) вычислено, %: С, 78.84; Н, 6.14; S, 7.52.

ИК: ν_{max} (Nujol) см⁻¹ 3320; спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): 7.52–7.15 (м, 10H, Ar), 4.87 (с, 2H, OH), 3.09 (с, 4H, CH₂).

Ti(O-изоPr)₂{OSO} (3). В пробирку Шленка, предварительно высушенную и заполненную аргоном, помещают 10 мл свежеперегнанного толуола и 0.284 г (0.292 мл; 0.001 моль) Ti(изо-PrO)₄. К полученному раствору медленно прикапывали раствор 0.427 г (0.001 моль) лиганда **2** в 2 мл толуола, реакционную смесь перемешивали 6 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают в токе аргона, промывают небольшим количеством абсолютированного петролейного эфира и сушат в вакууме.

Выход **3** составил 0.42 г (71%), т. пл. 298°C (с разл.). Найдено, %: С, 69.11; Н, 6.44; S, 5.39; Ti 8.02. Для C₃₄H₃₈O₄STi (590.60) вычислено, %: С, 69.14; Н, 6.49; S, 5.43; Ti 8.10. ИК: ν_{max} (Nujol) см⁻¹, 627 (Ti–S), 549 (Ti–O); спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, м.д.): 7.43–7.28 (м, 10H, Ar), 4.59 (м, 2H, CH), 2.86 (с, 4H, CH₂), 2.58 (с, 12H, CH₃).

Полимеризация этилена

Процесс осуществляли в стальном реакторе (Parr Instrument Co.) объемом 450 см³ при давлении этилена 1.7 атм. Предварительно реактор вакуумировали в течение 1 ч при 90°C, охлаждали до требуемой температуры (см. табл. 1), добавляли при перемешивании 100 мл толуола, необходимое количество сокатализатора – 3Et₂AlCl + Bu₂Mg и насыщали этиленом. Полимеризацию начинали добавлением пре-катализатора к реакционной смеси. Давление этилена поддерживали постоянным на протяжении всего процесса. Полимеризацию прекращали стравливанием избыточного давления и добавлением в реактор 10%-ного раствора HCl в этиловом спирте. Полимерный продукт отфильтровывали, многократно промывали водой и спиртом, сушили в вакууме при 70°C до постоянной массы.

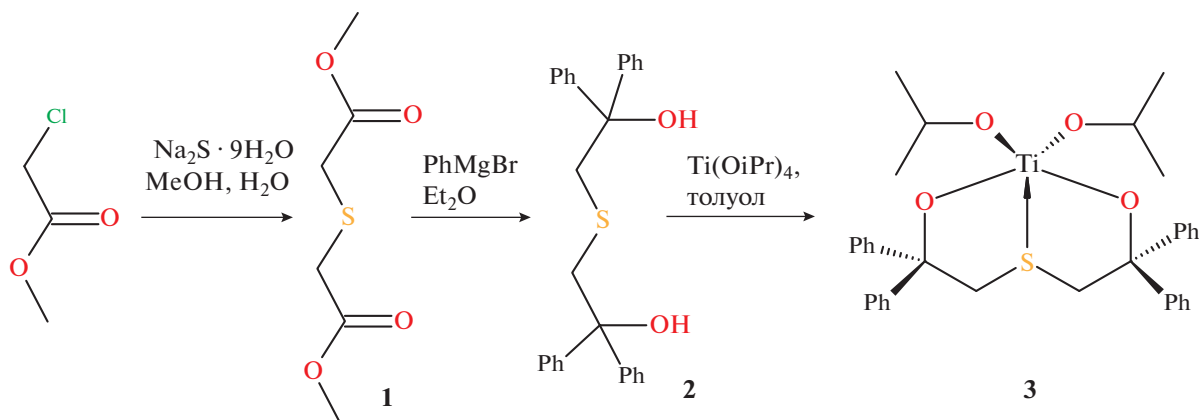


Рис. 2. Схема синтеза лиганда и комплекса, используемых в работе.

Определение физико-химических свойств полученных полимеров

Калориметрические исследования проводили на калориметре DSC-822e (“Mettler-Toledo”) при скорости нагрева 10°C/мин на воздухе.

Молекулярные массы образцов СВМПЭ определяли вискозиметрическим методом и рассчитывали по уравнению Марка–Куна–Хаувинка: $M_v = 5.37 \times 10^4 [\eta]^{1.37}$ [2], где: M_v – средневязкостная молекулярная масса (г/моль); $[\eta]$ – характеристическая вязкость в декалине при 135°C (dl/g); $[\eta] = (2\eta_{sp} - 2\ln\eta_r)^{1/2} / 0.056$ (η_{sp} – удельная вязкость декалина при 135°C; η_r – относительная вязкость в декалине при 135°C; $\eta_r = \eta_{sp} + 1$); 5.37×10^4 – константа, зависящая от природы полимера, растворителя и температуры).

Для оценки механических характеристик ориентированных материалов, твердофазной обработкой насцентных реакторных порошков СВМПЭ приложением давления и деформации сдвига ниже температуры плавления полимера (119–121°C), были получены однородные монолитные ленты толщиной 1 мм и шириной 10 мм. Ленты подвергались одноосному вытягиванию при использовании оборудования SplineDaca. Температура вытяжки была установлена на 4°C ниже температуры плавления полимера. Механические характеристики лент измеряли на приборе Hounsfield N1KS при длине калибровки испытуемых образцов 120 мм с начальной скоростью деформации 2 мм/мин. Указаны усредненные значения по меньшей мере для 8 образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лиганд **2**, использованный в данной работе, получен взаимодействием диметилового эфира 2,2'-тиодиуксусной кислоты [15] с раствором фенилмагнибромидом в диэтиловом эфире. Взаимодействием лиганда **2** с тетраизопропоксидом титана(IV) в толуоле синтезирован комплекс **3** (схема синтеза приведена на рис. 2). Состав и структура комплекса подтверждены данными элементного анализа, ИК-, ¹H- и ¹³C-спектроскопией. В ¹H-спектре комплекса, помимо сигналов протонов лиганда, проявляются сигналы протонов изопропоксо-групп, интегральная интенсивность которых (2 : 1 по отношению к протонам лиганда) не противоречит приписываемой структуре.

Исследования каталитической активности комплекса **3** в полимеризации этилена показало, что он успешно активируется смесью 3Et₂AlCl + Vу₂Mg, предложенной Ю.В. Кисиним в качестве универсального активатора для катализаторов Циглера–Натты, металлоценов и пост-металлоценов [16, 17]. Полимеризацию проводили в интервале температур 30–60°C при прочих равных условиях: постоянном избыточном давлении этилена – 0.7 атм (количество катализатора – 1 × 10⁻⁵ моль, активатор – смесь Et₂AlCl и Vу₂Mg при мольном соотношении [Ti]/[Al]/[Mg] = 1/300/100). Наиболее значимые результаты приведены в табл. 1.

Принимая во внимание, что концентрация этилена в реакционной смеси в значительной степени зависит от температуры, активность катализатора приведена в двух размерностях. Как видно из данных табл. 1 и зависимости активности катализатора от температуры (рис. 3), повышение температуры незначительно влияет на величину каталитической активности прекатализатора, но приводит к существенному уменьшению молекулярной массы сополимера.

Переработка реакторных порошков СВМПЭ в высокомолекулярные ориентированные пленочные нити проводилась методом безрастворного твердофазного формирования путем монолитизации под действием давления и деформации сдвига [7]. Из всех образцов пригодным для безрастворной переработки оказался порошок, полученный в опыте 1 при температуре 30°C (табл. 2, рис. 4).

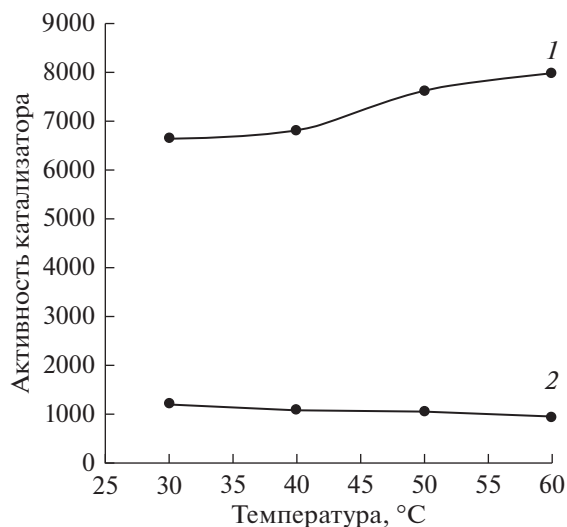


Рис. 3. Зависимость активности катализатора **3** от температуры: *1* – с учетом концентрации мономера (активность в кг ПЭ/моль(Ti) ч [C₂H₄]); *2* – с учетом давления мономера (активность в кг ПЭ/моль(Ti) ч атм).

Помимо высокого значения молекулярной массы, для данного образца зафиксировано максимальное в данной серии значение степени кристалличности.

Как видно из рис. 4, пленки характеризует одноступенчатый характер разрыва, свидетельствующий об однородности образцов, а близкие значения разрывных удлинений и модуля упругости для серии образцов с одной и той же кратностью ориентационной вытяжки подтверждают высокое качество насцентного реакторного порошка СВМПЭ этого типа.

Наибольшие значения прочности и модуля упругости пленок из реакторных порошков, полученных на алкоксидных титановых комплексах с 1,2- или 1,4-диолатными лигандами, составили 2.8 и 150 ГПа, соответственно [9, 10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен и охарактеризован комплекс титана(IV) с лигандом ОСО-типа и показана возможность его использования в синтезе СВМПЭ. Введение дополнительного донорного атома серы в состав линкера, соединяющей две дифенилкар-

Таблица 2. Механические свойства ориентированной пленки, полученной из порошка СВМПЭ в опыте 1, табл. 1

№	Кратность вытяжки	σ , ГПа	E , ГПа	ϵ , %
1	20	2.08	100	2.59
2	24	2.32	125	2.38

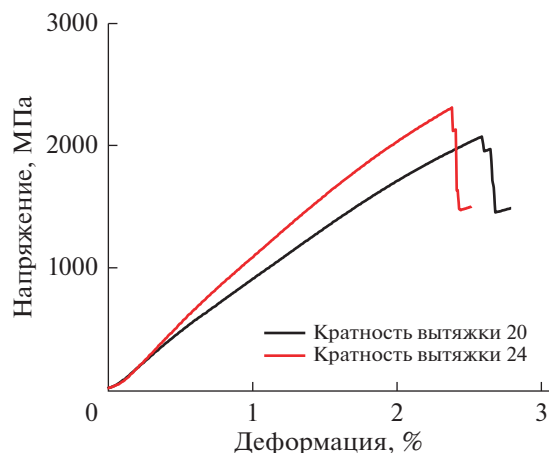


Рис. 4. Зависимость напряжение–деформация для ориентированной пленки из полученного в опыте 2 порошка СВМПЭ.

бинольные функции, приводит к повышению термоустойчивости комплекса в сравнении с диолатными комплексами [9, 10]. Показано, что повышение температуры полимеризации сопровождается существенным снижением молекулярной массы полимера. Проведение полимеризации при 30°C позволяет получить реакторный порошок СВМПЭ с наибольшими в данной серии значениями молекулярной массы (4.23×10^6) и степени кристалличности (67.8%). Для сравнения, наибольшие значения прочности и модуля упругости пленок из реакторных порошков, полученных на алкоксидных титановых комплексах, с 1,2- или 1,4-диолатными лигандами, составили 2.8 и 150 ГПа, соответственно [9, 10]. Однако, для достижения максимальных показателей использовались системы с дорогостоящими полифторированными лигандами. Способность простейшего модельного соединения – комплекса **3** продуцировать порошок СВМПЭ приемлемого качества свидетельствует о перспективности дальнейших исследований подобных каталитических систем.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00312).

БЛАГОДАРНОСТИ

Синтез полимеров **1–3** (табл. 1) выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10502).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье. Лядов Антон Сергеевич – член редакционной коллегии журнала “Нефтехимия”.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Тускаев Владислав Алиханович, к. фарм. н., ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-7182-462X>

Гагиева Светлана Черменовна, к. х. н., ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-4654-9974>

Лядов Антон Сергеевич, к. х. н., ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-9969-7706>

Курмаев Дмитрий Альбертович, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-6462-8230>

Симикин Виталий Евгеньевич, ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-9619-6076>

Шатохин Станислав Сергеевич, ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-7891-8338>

Михайлик Елена Сергеевна, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-1869-6101>

Голубев Евгений Константинович, ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-9184-0467>

Бужин Михаил Игоревич, к. х. н., ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-4390-5999>

Булычев Борис Михайлович, д. х. н., ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-3999-3137>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peacock A.J.* Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications. Marcel Dekker, New York, USA, 2000. ISBN 0471166286.
2. *Kurtz M.S.* Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement. The Uhmwpe Handbook, Elsevier Inc., 2004.
3. *Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P.* // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 523.
4. *Rotzinger B.P., Chanzy H.D., Smith P.* // Polymer 1989. V. 30. P. 1814.
5. *Yao Y., Jiang S., Rastogi S.* // Macromolecules. 2014. V. 47. P. 1371.
6. *Romano D., Ronca S., Rastogi S.A.* // Macromol. Rapid Commun. 2015. V. 36. P. 327.
7. *Озерин А.Н., Иванчев С.С., Чвалун С.Н., Аулов В.А., Иванчева Н.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолекул. соединения. Сер. А. 2012. Т. 54. № 12. С. 1731.
8. *Иванчев С.С., Руппель Е.И., Озерин А.Н.* // Докл. АН. 2016. Т. 468. № 5. С. 538.
9. *Gagieva S.Ch., Tuskaev V.A., Fedyanin I.V., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Nikiforova G.G., Afanas'ev E.S., Zubkevich S.V., Kurmaev D.A., Kolosov N.A., Mikhaylik E.S., Golubev E.K., Sizov A.I., Bulychev B.M.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 828. P. 89.
10. *Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Khrustalev V.N., Dorovatovskii P.V., Mikhaylik E.S., Golubev E.K., Buzin M.I., Zubkevich S.V., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Bulychev B.M., Magomedov K.F.* // J. Organomet. Chem. 2018. V. 877. P. 85.
11. *Porri L., Ripa A., Colombo P., Miano E., Capelli S., Meille S.V.* // J. Organomet. Chem. 1996. V. 514. P. 213.
12. *Froese R.D.J., Musaev D.G., Matsubara T., Morokuma K.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 7190.
13. *Froese R.D.J., Musaev D.G., Matsubara T., Morokuma K.* // Organometallics. 1999. V. 18. P. 373.
14. *Беккер Х., Домшке Г., Фангхенель Э., Фишер М.* Органикум. М.: Мир, 1992. В 2-х томах. 472 с. [*Bekker H., Domchke H., Fanghenel E., Fisher M.* Organikum, Organisch Chemisches Grundpraktikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlin, 1990].
15. *Bromby A.D., Hogan D.T., Sutherland T.C.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 4802.
16. *Kissin Y.V., Nowlin T.E., Mink R.I., Brandolini A.J.* // 2000. V. 33. P. 4599.
17. *Kissin Y.V., Mink R.I., Brandolini A.J., Nowlin T.E.* // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2009. V. 47. P. 3271.