

УДК 541.64:547.315.2

## ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА–НАТТА<sup>1</sup>

© 2023 г. И. И. Салахов<sup>a,\*</sup>, В. Г. Козлов<sup>b</sup>, Л. Б. Сосновская<sup>a</sup>,  
И. Э. Нифантьев<sup>c</sup>, П. В. Ивченко<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО  
“Казанский национальный исследовательский технологический университет”,  
423578 Нижнекамск, пр. Строителей, 47, Россия

<sup>b</sup> Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук  
445003 Самарская обл., Тольятти, ул. Комзина, 10, Россия

<sup>c</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
19991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

\*e-mail: i.i.salahov@gmail.com

Поступила в редакцию 02.11.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 16.02.2023 г.

Проанализированы публикации отечественных и зарубежных авторов, посвященные исследованиям каталитических систем Циглера–Натта на основе неодима, ванадия и титана, модифицированных хлорорганическими соединениями и используемых в синтезе полиолефинов и полидиенов. Проведен анализ патентной литературы и проанализированы основные тренды развития в области металлокомплексного катализа с использованием хлорорганических соединений. Рассмотрены преимущества и недостатки подобных каталитических систем по сравнению с классическими немодифицированными катализаторами, в которых в качестве источника хлора применяются алкилалюминийхлориды. Авторами подробно проанализированы опубликованные данные о роли атома хлора как лиганда в активных центрах полимеризации олефинов и диенов. Выявлена и описана роль моно- и полихлорированных органических соединений в неодимовой, ванадиевой и титан-магниевого каталитических системах.

DOI: 10.31857/S2308113923700419, EDN: WZFSOL

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия полиолефины прочно заняли лидирующую позицию среди продуктов нефтехимической индустрии [1, 2], в то время как полидиены по-прежнему незаменимы в производстве резины для шинной промышленности [3, 4]. Современные технологии производства основной массы полиолефинов и каучуков основаны на использовании координационных катализаторов полимеризации. Работы Карла Циглера и Джулио Натта в 50-х годах XX века открыли новый этап в развитии индустрии полимеров [5]. В 1953 г. Карл Циглер в ходе исследования “никель-эффекта” обнаружил, что активация соединений некоторых переходных металлов алюминийалкилами приводит к образованию частиц, способных

катализировать олигомеризацию и полимеризацию этилена [6]. Вскоре после первых публикаций Циглера с сотрудниками о синтезе полиэтилена при низких температурах на катализаторах, полученных взаимодействием галогенидов титана и алюминийорганических соединений [7–9], появилась серия работ Натта с сотрудниками [10–15] по синтезу изотактического полипропилена и других полиолефинов. После публикации Циглером и Натта результатов исследований по эффективной координационной полимеризации этилена и пропилена в конце 1950-х годов ведущие нефтехимические компании активно занялись разработкой технологий, нашедших отражение в патентных заявках, описывающих каталитические процессы полимеризации изопрена, бутадиена-1,3, этилена и пропилена с использованием катализаторов Циглера–Натта [6].

<sup>1</sup> Работа была подготовлена для выпуска, посвященного юбилею академика Ю.Б. Монакова.



В последующие десятилетия было создано несколько поколений катализаторов и технологических процессов, организовано производство разнообразных полимерных материалов — полиэтилена высокой плотности, линейного полиэтилена низкой плотности, изотактического полипропилена, этилен-пропиленового каучука (СКЭП), этилен-пропилен-диенового каучука (СКЭПТ), *цис*- и *транс*-поли(1,3-бутадиена) и поли(1,3-изопрена) [1, 2, 4, 16–21].

С конца 1950-х годов исследования в области координационной полимеризации α-олефинов и 1,3-диенов получили широкое развитие. В нашей стране фундаментальный вклад в исследования на катализаторах и разработку катализаторов Циглера–Натта полимеризации диенов внесли работы Б.А. Долгоплюска и Ю.Б. Монакова. Одним из важных направлений исследований Ю.Б. Монакова и его научной группы — изучение полимеризации диенов в присутствии лантаноидсодержащих катализаторов [22]. Результаты этих исследований имеют фундаментальное значение для теории одно- и многоцентрового катализа полимеризации.

Процессы полимеризации диенов и олефинов в присутствии различных каталитических систем на основе Циглера–Натта, вызывают закономерный интерес из-за высокой стереоспецифичности катализаторов и направлены преимущественно на повышение стереорегулярности эластомеров, в случае полипропилена — на увеличение степени изотактичности, кристалличности и ударопрочностных показателей полимера. Актуальные исследования в области полимеризации этилена нацелены на эффективное регулирование плотности, управление молекулярно-массовыми

характеристиками и улучшение физико-механических свойств полимера.

Классические катализаторы Циглера–Натта на основе титана, ванадия и неодима для координационной полимеризации диенов и олефинов представляют собой комбинацию соединения переходного металла ( $ML_n$ ), триалкилалюминия ( $AlR_3$ ) и источника галогена, который добавляется отдельно или входит в состав  $ML_n$ . В ходе взаимодействия  $ML_n$  и  $AlR_3$  происходит образование активных центров, позволяющих синтезировать стереорегулярные полимеры [23, 24]. Однако для подобных катализаторов характерны реакции восстановления металла триалкилалюминием, что приводит к понижению активности каталитической системы [23–25]. Для поддержания активности в катализаторах Циглера–Натта дополнительно используют алкилалюминийхлориды.

Одним из путей дополнительной активации катализаторов Циглера–Натта служит введение в каталитический комплекс или непосредственно в процесс полимеризации хлорсодержащих углеводородных соединений, позволяющих реактивировать катализатор. Хлорсодержащие углеводородные соединения менее пирофорны и не чувствительны к влаге и кислороду: так, например, гексахлор-*n*-ксилол (ГХПК), является дешевым, малотоксичным и негорючим соединением [26]. В связи с этим с точки зрения дальнейшего совершенствования технологий получения пластмасс и каучуков модификация катализаторов Циглера–Натта является актуальной и важной задачей, так как позволяет решить вопросы улучшения качества полимеров за счет улучшения однородности, понижения их зольности (остатков каталитического комплекса), повышения безопасности производства путем использования более инертных

**Таблица 1.** Влияние природы галогена в составе катализаторов  $\text{NdHal}_3/\text{EtOH}/\text{Et}_3\text{Al}$  на их выход и молекулярно-структурные характеристики 1,4-*цис*-полибутадиена [36, 37]

Галогенид	Выход, %	$[\eta]$ , дл/г	Массовая доля звеньев, %		
			<i>цис</i> -1,4-	<i>транс</i> -1,4-	1,2-
F	2	—	95.7	2.5	1.8
Cl	94	8.3	96.2	3.5	0.3
Br	80	11.0	96.8	2.0	1.2
I	24	14.8	96.7	2.2	1.1

компонентов и увеличения эффективности промышленных установок.

В настоящее время отсутствуют обзоры, в которых комплексно проанализирована роль хлорорганических соединений в различных типах каталитических систем. Роль хлорсодержащих соединений в каталитической полимеризации и олигомеризации олефинов и диенов до сих пор не ясна, обзор, посвященный участию  $\text{M}-(\mu\text{-Cl})\text{-Al}$  комплексов в каталитических превращениях  $\alpha$ -олефинов [27], в основном касается проблем механизма координационной полимеризации и структуры каталитических частиц, фактически рассматривая алкилалюминийхлориды в качестве единственного источника хлора. Мы полагаем, что детальный анализ научной периодики и патентной литературы за последние годы и систематизация данных по полимеризации олефинов и диенов на неодимовых, ванадиевых и титан-магниевого катализаторах (ТМК) смогут выявить основные особенности влияния хлорсодержащих углеводородных соединений на каталитическое поведение Циглер-Наттовских систем. Актуальность обзора также обусловлена тем, что в России по-прежнему широко используют титан-магневые катализаторы и другие “классические” катализаторы Циглера–Натта, поэтому изучение путей их модификации хлорсодержащих углеводородных соединений способно существенно повысить эффективность процессов получения полимеров, что важно как с научной, так и прикладной точек зрения.

Цель настоящего обзора – рассмотрение основных результатов экспериментальных исследований полимеризации олефинов и диенов под действием катализаторов Циглера–Натта, модифицированных моно- и полихлорированными органическими соединениями.

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ НА ЛАНТАНОИДНЫХ (НЕОДИМОВЫХ) КАТАЛИЗАТОРАХ

Согласно классификации, предложенной Ю.Б. Монаковым с сотрудниками [22], лантано-

идсодержащие катализаторы подразделяются на три основные группы.

I. Двухкомпонентные системы. В этих катализаторах тригалогенид лантаноида (Ln) представлен в виде комплексного соединения  $\text{LnHal}_3 \cdot n\text{L}$ , где L – различные органические лиганды с  $n \leq 3$ , вторым компонентом является алюминийорганическое соединение  $\text{R}_3\text{Al}$ .

II. Трехкомпонентные системы. Лантаноидная компонента в них не содержит галоген, представляя собой комплекс Ln с карбоксилат-, фосфонат-, алколят-анионами, например  $\text{Nd}(\text{OR})_3\text{-R}'_3\text{Al-R}'\text{AlCl}_2$ .

III. Двухкомпонентные системы, в которых лантаноидная компонента представляет собой смешанно-лигандный комплекс, причем по меньшей мере один из лигандов является галогенид-анионом (например,  $\text{R}'\text{LnHal}_2 \cdot n\text{TGF-R}_3\text{Al}$ ). Следует отметить, что к группе III относятся каталитические системы на основе  $(\eta^5\text{-циклопентадиенил})\text{LnCl}_2$  [28–30] или  $(\eta^5\text{-инденил})\text{LnCl}_2$  [31, 32] и  $\text{AlR}_3$ , катализирующие 1,4-*цис*-полимеризацию диенов [32–35]. Показано, что металлоорганические производные лантаноидов, формирующие каталитический комплекс, должны содержать не менее двух атомов галогена. Системы с одним атомом галогена, например  $\text{R}_2\text{LnHal-AlR}_3$ , не катализируют полимеризацию диенов.

В полимеризации диенов наибольшую активность демонстрируют неодимсодержащие катализаторы первых двух групп.

Влияние природы галогена на эффективность катализаторов группы I изучено достаточно хорошо в полимеризации бутадиена-1,3. Фторсодержащие катализаторы дают лишь следовые количества полимера (табл. 1), конверсия мономера для катализаторов, содержащих другие галогены, при прочих равных условиях понижается в ряду  $\text{Cl-Br-I}$ , т.е. хлорсодержащие каталитические системы являются наиболее активными. Микроструктура 1,4-*цис*-полибутадиена не зависит от природы галогена в составе лантаноидного катализатора.

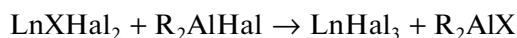
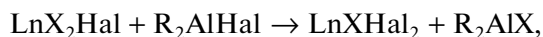
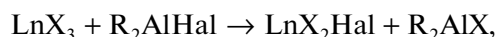
**Таблица 2.** Влияние доноров хлора на полимеризацию 1,3-бутадиена, катализируемую системами Nd(Versatate)<sub>3</sub>/галоидирующий агент/*i*-Bu<sub>2</sub>AlH [49]

Образец, №	Источник хлора	Мольное соотношение Cl : Nd	Конверсия, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Доля 1,4- <i>цис</i> -звеньев, %
1	Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	3.0	84	240	4.3	97
2	Et <sub>2</sub> AlCl	3.0	83	220	5.0	96
3	<i>mpem</i> -BuCl	3.0	77	380	5.9	97
4	SiCl <sub>4</sub>	2.0	19	550	11.1	97

Примечание. Условия полимеризации: циклогексан,  $T = 70^\circ\text{C}$ , 60 мин,  $c_{\text{бутадиен}} = 14$  мас. %,  $i\text{-Bu}_2\text{AlH}/\text{Nd} = 25$ .

Установлено [37–40], что при варьировании природы органического лиганда изменяется степень ковалентности связей Ln–Hal, что влияет на процесс алкилирования лантаноидной компоненты и уровень активности катализатора [36, 41, 42].

Катализаторы первой и второй групп обладают одинаковой стереоспецифичностью [43]. Активность двухкомпонентных и трехкомпонентных каталитических систем зависит от природы галогена [36, 37, 43]. В каталитических системах группы II помимо лантаноидсодержащего соединения LnX<sub>3</sub> и триалкилалюминия (R<sub>3</sub>Al) присутствует третий компонент, содержащий галоген. В качестве третьего компонента используют алкилалюминийгалогениды [36, 44–48], алкилти-тангалогениды [47, 48], галогениды некоторых металлов III–VI и VIII групп [44, 47, 48], галогенводородные кислоты [44–48], галогены в элементарном виде [45], алкилхлорсиланы [49–53]. Роль третьего компонента, очевидно, сводится к галоидированию лантаноида с образованием соединений, содержащих от одного до трех атомов галогена. Реакции галоидирования протекают при взаимодействии галоидирующего агента с карбоксилатами, алкоголями и другими подобными соединениями общей формулы LnX<sub>3</sub>:

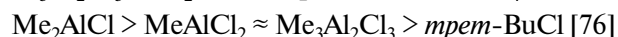
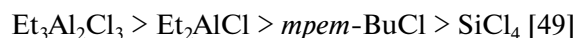


В трехкомпонентных каталитических системах формируются активные центры на основе и моно- и дигалогенсодержащих производных (LnX<sub>2</sub>Hal, LnXHal<sub>2</sub>), что подтверждают результаты, полученные на катализаторах группы III [43]. Активность каталитических систем группы II зависит от глубины галоидирования лантаноидной компоненты. Если идет галоидирование до стадии LnHal<sub>3</sub>, то должны образовываться активные центры, идентичные катализаторам группы I. Действительно, в работе [54] установлено близкое значение констант скорости реакции роста для этих двух видов каталитических систем.

Был исследован широкий круг галоидирующих агентов, начиная от ионогенных галогенидов до ковалентно связанных атомов галогена [55]. Наиболее подробно изучены галогениды, включающие связи Al–Hal, C–Hal, Si–Hal и другие. Алкилалюминийгалогениды наиболее предпочтительны из-за их хорошей растворимости в углеводородных растворителях и достаточно высокой сокаталитической активности [56–59]. Примерами галоидов со связью C–Cl являются такие хлорсодержащие углеводородные соединения как *mpem*-BuCl [60, 61], CCl<sub>4</sub> [62, 63], CHCl<sub>3</sub> [64, 65] и ГХПК [66, 67]. Из кремнийсодержащих галогенидов можно выделить SiCl<sub>4</sub> [49, 62] и RSiCl<sub>3</sub> [62, 68, 69].

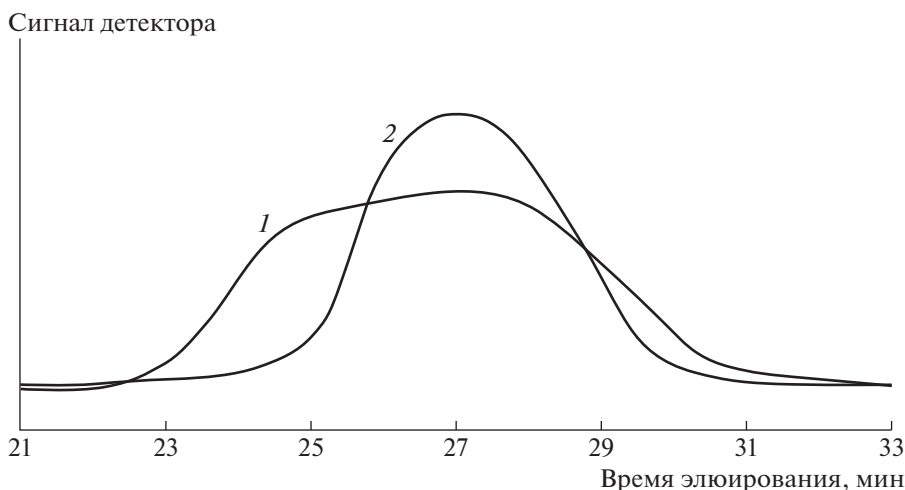
Компания JSR заявила об использовании хлоридов олова, метилхлорсиланов, галогенидов бериллия, галогенидов серебра, золота, магния, кальция, бария, цинка, марганца в качестве галоидирующих агентов [70–75].

Для каталитических систем группы II установлены следующие ряды активности в полимеризации бутадиена-1,3 в зависимости от источника галогена:



Общие для этих рядов – высокая активность систем, содержащих алкилалюминийхлориды (табл. 2). Выявлено, что значения ММ и  $M_w/M_n$  для алкилалюминийхлоридов ниже, для хлорсодержащих углеводородных соединений (*mpem*-BuCl) выше, а для кремнийсодержащего галоида еще выше. Содержание 1,4-*цис*-звеньев для образцов полибутадиена находится на одном уровне.

Значительная разница полимеризационной активности систем при замене галоидирующего агента позволяет заключить, что он участвует не только в процессе галоидирования атомов лантаноида, но и в формировании лигандного окружения центрального атома. Это также подтверждает характер ММР полимеров (рис. 1), полученных на лантаноидных каталитических системах, со-



**Рис. 1.** Кривые ММР 1,4-*цис*-полибутадиена, полученные с использованием разных источников галогена. Каталитические системы: 1 –  $\text{Nd}(\text{Versate})_3/\text{SiCl}_4/i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ , 2 –  $\text{Nd}(\text{Versate})_3/\text{Et}_2\text{AlCl}/i\text{-Bu}_2\text{AlH}$  ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ , модифицированный трибутилфосфат) [49].

державших в качестве галоидирующих агентов соединения различной природы [49].

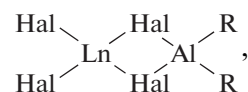
Если в качестве галоидирующего агента использовать диалкилалюминийгалогениды, то область соотношений  $\text{Hal} : \text{Ln}$ , обеспечивающих максимальную активность, практически не зависит от природы галогена (за исключением фтора) и составляет 2.0–2.5 [45, 77]. Положение максимума активности при варьировании соотношения  $\text{Hal} : \text{Ln}$  и активность лантаноидных систем зависят от природы заместителя  $X$  в  $\text{LnX}_3$ . Это связано с полнотой галоидирования соединения лантаноида, характером связи  $\text{Ln}-X$ , возможным присутствием  $X$  в качестве одного из лигандов в активном центре. Показано, что для систем на основе карбоксилатов максимальная активность достигается при соотношениях  $\text{Cl} : \text{Ln} = 2.0\text{--}2.5$ , а для алкогалатов лантаноидов – при  $\text{Cl} : \text{Ln} = 3$  [40, 44–46, 78, 79].

В работе [80] исследована природа хлорирующего агента (хлорсилана, хлорсодержащих углеводородных соединений и алкилалюминийхлоридов) на полимеризацию бутадиена-1,3 в присутствии каталитической системы  $\text{Nd}(\text{OiPr})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$ /хлорирующий агент (табл. 3). Показано, что значение ММ образцов ПБ изменяется в ряду  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 > >$  хлорсодержащие углеводородные соединения ( $\text{CCl}_4$ , *трем*- $\text{BuCl}$ )  $>$  алкилалюминийхлориды для  $\text{Cl} : \text{Nd} = 2.0$ .

При этом для каталитических систем  $\text{Nd}(\text{OiPr})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  и  $\text{Nd}(\text{OiPr})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$  значения полидисперности при прочих равных условиях ниже (1.36–1.74), чем для систем с остальными хлорирующими агентами. В то же время при увеличении мольного соотношения бутадиен : Nd с 1000 до 6000 зна-

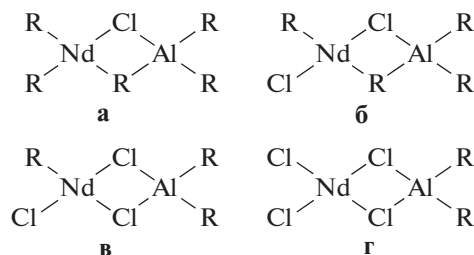
чения  $M_w/M_n$  для указанных двух систем возрастают до уровня 3.8. Следует отметить, что с этилалюминийсесквихлоридом (ЭАСХ) доля 1,4-*цис*-звеньев в обзцах ПБ оказывается выше, чем с хлорсиланами.

Большое влияние на активность трехкомпонентных каталитических систем и молекулярные характеристики полидиенов оказывает концентрация алкилалюминийгалогенида. Снижение активности катализатора при дозировках диалкилалюминийгалогенида, превышающих оптимальные, обусловлено, вероятно, образованием прочных мостиковых комплексов типа



в которых отсутствует связь  $\text{L}-\text{C}$ , обеспечивающая полимеризацию. Таким образом,  $\text{R}_2\text{AlHal}$  может в определенных условиях проявлять себя как ингибитор [43].

Учитывая представления, сформулированные при изучении реакций галоидирующего агента в трехкомпонентных каталитических системах группы II [43, 56, 81–83], с увеличением соотношения хлорсодержащего соединения и металлокомплекса группы II можно предположить образование комплексов  $\text{Nd}-\text{Al}$



**Таблица 3.** Влияние доноров хлора на полимеризацию 1,3-бутадиена, катализируемую системами Nd(OiPr)<sub>3</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>H/Cl [80]

Образец, №	Источник хлора	Мольное соотношение Cl : Nd	Выход, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
Хлорсилан					
1	Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	2.0	99.3	7.49	1.36
		3.0	100	7.37	1.54**
		3.0*	68.2	114	3.82
Хлорорганические соединения					
2	CCl <sub>4</sub>	2.0	95.0	6.68	3.67
		3.0	99.6	7.27	4.39
3	<i>mpem</i> -BuCl	2.0	97.6	6.44	3.24
		3.0	97.8	6.39	5.54
Алкилалюминийхлориды					
4	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>2</sub> Cl	2.0	95.8	5.99	3.04
		3.0	96.4	5.69	3.59
5	AlEt <sub>2</sub> Cl	2.0	94.9	5.82	3.36
		3.0	97.4	5.62	3.70
6	AlEtCl <sub>2</sub>	2.0	94.8	5.63	2.56
		3.0	100	6.45	4.25
7	Al <sub>2</sub> Et <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	2.0	95.3	5.65	1.74***
		3.0	96.6	4.87	2.43
		2.0*	66.6	59.0	3.82

Примечание. Условия полимеризации: в толуоле при 50°C в течение 5 ч,  $c_{\text{бутадиен}} = 1.85$  моль/л,  $c_{\text{бутадиен}}/c_{\text{Nd}} = 1000$  (моль/моль), Al/Nd = 20.

\* Мольное соотношение  $c_{\text{бутадиен}} : c_{\text{Nd}} = 6000$ .

\*\* Доля 1,4-*цис*-звеньев 71.7% и \*\*\* 80.2%.

В трехкомпонентных каталитических системах для эффективного ведения полимеризации необходимо достижение определенного донорно-акцепторного равновесия, которое регулируется введением атомов хлора в систему [84]. По данным работ [85, 86] комплексы типа R<sub>2</sub>NdCl–R<sub>3</sub>Al (а) менее активны по сравнению с комплексами типа RNdCl<sub>2</sub>–R<sub>3</sub>Al (б). В первом случае, по всей видимости, равновесие не достигается по причине недостатка анионов хлора, что приводит к понижению реакционной способности центров. Кроме того, на центрах первого комплекса возможен одновременный рост двух полимерных цепочек (по двум связям R–Nd) и можно предположить, что их пониженная реакционная способность по сравнению с центрами типа RNdCl<sub>2</sub>–R<sub>3</sub>Al (б) связана со стерическими затруднениями [86].

Согласно литературным данным [22, 56, 58, 87–89] обладают более высокой реакционной способностью комплексы RNdCl<sub>2</sub>–R<sub>3</sub>Al (б) и RNdCl<sub>2</sub>–R<sub>2</sub>AlCl (в). Это подтверждают положения

максимума активности катализатора при мольных соотношениях Cl : Nd = 2–3 (табл. 4) [90].

Комплекс г, по-видимому, неактивен в полимеризации, или, по меньшей мере, имеет существенно более низкую реакционную способность по сравнению с комплексами а–в, что обусловлено отсутствием связи Nd–R обеспечивающей процесс полимеризации в мостиковом комплексе г [43]. Подтверждением может служить уменьшение скорости процесса и доли активных центров при Cl : Nd = 4.0 (табл. 4).

Необходимо отметить, что при варьировании соотношения Cl : Nd в каталитической системе Nd(OCOC<sub>9</sub>H<sub>19</sub>)<sub>3</sub>–*i*-Bu<sub>2</sub>AlH–ГХПК изменение скорости процесса связано не только с изменяющейся долей активных центров при различной дозировке ГХПК, но и с различающимися константами скорости реакции роста цепи (табл. 4). Изменение  $k_p$  свидетельствует о формировании активных центров различной реакционной способности, что, вполне возможно, связано с разным лигандным окружением атома неодима в активном центре полимеризации. Вероятно, всегда

**Таблица 4.** Кинетические параметры полимеризации бутадиена-1,3 при разном мольном соотношении Cl : Nd, в присутствии каталитической системы Nd(OCOC<sub>9</sub>H<sub>19</sub>)<sub>3</sub>/*i*-Bu<sub>2</sub>AlH/ГХПК [90]

Мольное соотношение Cl : Nd	Скорость полимеризации $w_p$ , моль/л мин	Константа скорости роста $k_p$ , л/моль мин	Доля активных центров $\gamma_a$ , %
1.5	0.13	2100	32
2.0	0.18	2900	32
2.4	0.25	3500	36
3.0	0.25	4800	27
4.0	0.16	4800	17

Примечание. Здесь и в табл. 6 условия полимеризации: 60°C; *i*-Bu<sub>2</sub>AlH : Nd = 20;  $c_M = 1.4$  моль/л;  $c_{кат} = 1.4 \times 10^{-4}$  моль/л; *n*-гексан.

происходит формирование нескольких типов активных центров, показанных выше, и при изменении Cl : Nd в каталитической системе меняется соотношение концентрации различных типов активных центров. Это выражается изменением кажущейся константы скорости реакции роста цепи.

Использование RAlCl<sub>2</sub> вместо R<sub>2</sub>AlCl не приводит к изменению зависимости активности системы от соотношения Cl : Ln [78]. Галоидирующий агент оказывает заметное влияние на ММР полидиенов. Увеличение соотношения кислота Льюиса : соединение лантана от 0.8 до 1.4 приводит к уширению ММР и переходу от унимодального распределения к бимодальному [57]. Формирование бимодального ММР для 1,4-*цис*-ПБ с ростом соотношения Cl : Nd с 1.5 до 4.0 также подтверждают результаты, полученные в работах [90, 91].

Исследование каталитической системы Nd(OCOC<sub>9</sub>H<sub>19</sub>)<sub>3</sub>-*i*-Bu<sub>2</sub>AlH-галоидирующий агент в полимеризации бутадиена-1,3 позволило установить, что при замене хлорсодержащего компонента Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> на ГХПК изменений в характере конверсионных зависимостей нет (табл. 5), но при Cl : Nd = 2.0–2.4 использование Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> вызывает некоторое повышение скорости полимеризации (рис. 2). При увеличении соотношения Cl : Nd до 3.0 для системы на основе Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> наблюдается снижение скорости полимеризации, в то время как для системы Nd(OCOC<sub>9</sub>H<sub>19</sub>)<sub>3</sub> – *i*-Bu<sub>2</sub>AlH-ГХПК скорость остается стабильной и высокой в интервале Cl : Nd от 2.4 до 3.0.

На основании полученных кинетических параметров процесса полимеризации бутадиена-1,3 (табл. 6) можно сделать вывод, что при формировании каталитических систем Nd(OCOC<sub>9</sub>H<sub>19</sub>)<sub>3</sub>-*i*-Bu<sub>2</sub>AlH-ГХПК и Nd(OCOC<sub>9</sub>H<sub>19</sub>)<sub>3</sub>-*i*-Bu<sub>2</sub>AlH – Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> образуются активные центры с различной реакционной способностью, что подтверждает изменение величины  $k_p$ . Кроме того, изменяется и вероятность ограничения роста цепи. Для систем с ГХПК вероятность передачи цепи

как на алюминийорганическое соединение ( $k_o^{Al}/k_p$ ), так и на мономер ( $k_o^M/k_p$ ) ниже, чем для систем с Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Для лантаноидных каталитических систем передача цепи на мономер и алюминийорганическое соединение являются основными реакциями ограничения роста цепи [22, 43], следовательно, системы, содержащие ГХПК позволяют получать полимер с более высокой ММ. Этот факт позволяет сделать заключение, что ГХПК не полностью удаляется из координационной сферы Nd<sup>3+</sup> после реакции хлорирования и входит в состав активного центра полимеризации и, таким

**Таблица 5.** Значения конверсии, средних молекулярных масс и полидисперсности образцов 1,4-*цис*-полибутадиена, полученных в присутствии разных хлорирующих агентов [91]

Образец, №	Время, мин	Конверсия, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
Nd(OCOC <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>3</sub> / <i>i</i> -Bu <sub>2</sub> AlH/Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>				
1	0.25	5	244	5.7
2	0.50	9	281	4.8
3	0.75	15	300	4.0
4	5	43	326	3.8
5	10	55	329	3.7
6	30	79	385	3.5
7	60	92	410	3.4
Nd(OCOC <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>3</sub> / <i>i</i> -Bu <sub>2</sub> AlH/ГХПК				
8	0.25	4	230	5.9
9	0.50	9	265	4.9
10	0.75	14	271	3.9
11	5	37	283	3.4
12	10	48	314	3.2
13	30	72	398	2.8
14	60	85	422	2.8

**Таблица 6.** Кинетические параметры полимеризации бутадиена-1,3 на каталитической системе  $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3/i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ /галогенирующий агент [91].

Галогенирующий агент	Скорость полимеризации $w_p$ , моль/л · мин	Константа скорости роста $k_p$ , л/моль · мин	Константа передачи цепи, моль/л · мин		Доля активных центров, %
			на алюминий $k_o^{\text{Al}}$	на мономер $k_o^{\text{M}}$	
$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	0.27	4200	2.0	0.017	33
ГХПК	0.25	3500	1.2	0.012	36

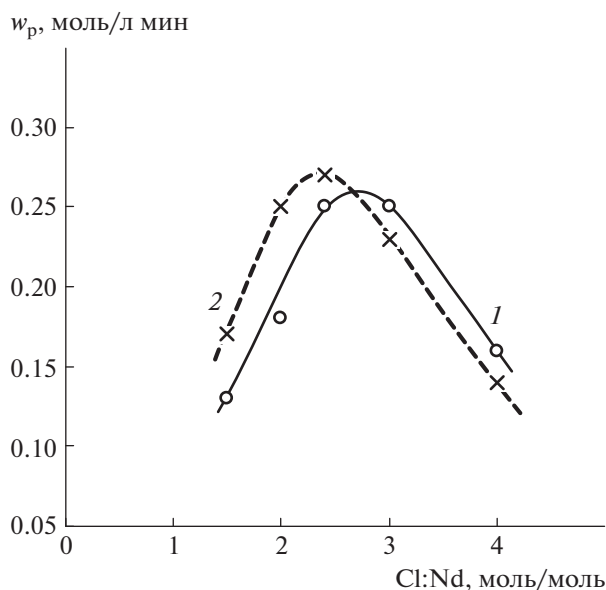
образом, влияет на реакционную способность каталитической системы.

Установлено, что с повышением концентрации хлорсодержащих углеводородных соединений возрастают средние ММ (рис. 3). При этом наиболее интенсивный рост отмечен на начальном этапе полимеризации (до 10%), далее с увеличением конверсии средние ММ повышаются монотонно. В то же время наиболее широкое ММР полибутадиена характерно на начальных участках полимеризации, а увеличение степени превращения мономера вызывает существенное сужение полидисперсности.

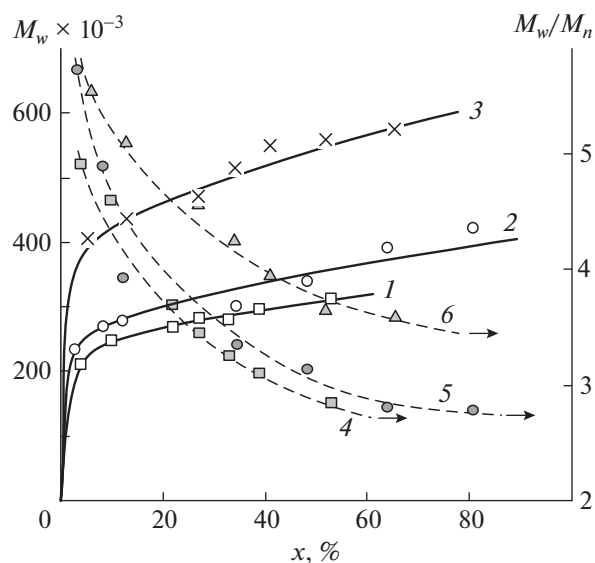
Увеличение концентрации ГХПК в реакционной системе приводит к росту стереоспецифичности катализатора (рис. 4) – подобные закономерности наблюдаются и для других хлорорганических соединений [79, 92]. Так, содержание *цис*-

1,4-звеньев в полибутадиене возрастает с 96 до 98.1%, а доля *транс*-1,4-звеньев соответственно уменьшается.

Одной из важных молекулярных характеристик полимера, определяющей его физико-механические показатели, является наличие разветвленности в макромолекулярных цепях. Фактор разветвленности  $g$  – это отношение гидродинамического параметра разветвленного и неразветвленного образцов полимера при одинаковом значении их молекулярной массы. Отклонение  $g$ -фактора от единицы свидетельствует о наличии разветвленных макромолекул. Известно, что для неодимовых каталитических систем не характерно наличие разветвленной структуры в ПБ, как это присуще для кобальтовых и никелевых катализаторов. Однако для исследуемой каталитической системы  $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3-i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ –ГХПК было обнаружено присутствие разветвленных макромолекул [26, 90].

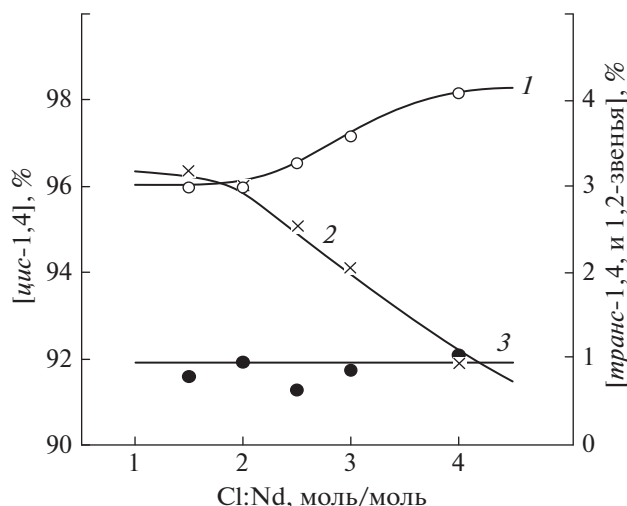


**Рис. 2.** Зависимость скорости полимеризации  $w_p$  от мольного соотношения  $\text{Cl} : \text{Nd}$  в интервале 1.5–4.0 при полимеризации на каталитической системе  $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3/i\text{-Bu}_2\text{AlH}$  – хлорирующий агент ГХПК (1) и  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  (2) [91]. Условия полимеризации:  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $i\text{-Bu}_2\text{AlH} : \text{Nd} = 20$ ,  $c_M = 1.4$  моль/л,  $c_{\text{кат}} = 1.4 \times 10^{-4}$  моль/л,  $n$ -гексан.



**Рис. 3.** Зависимость  $M_w$  (1–3) и  $M_w/M_n$  (4–6) от конверсии мономера  $x$  при мольном соотношении  $\text{Cl} : \text{Nd} = 1.5$  (1, 4), 2.4 (2, 5) и 4.0 (3, 6) в каталитическом комплексе  $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3/i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ /ГХПК. Условия указаны в табл. 4.

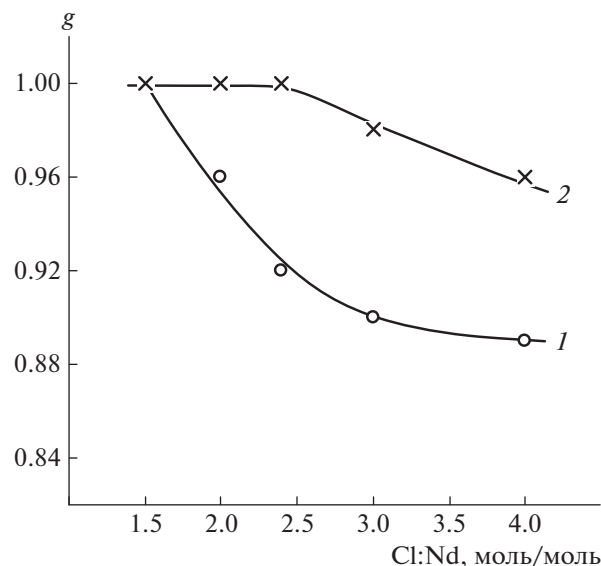




**Рис. 4.** Зависимость микроструктуры полибутадиена от мольного соотношения Cl : Nd в каталитическом комплексе  $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3/i\text{-Bu}_2\text{AlH}/\text{ГХПК}$ . 1 – цис-1,4-звенья, 2 – транс-1,4-звенья, 3 – 1,2-звенья. Условия указаны в табл. 4.

На рис. 5 приведены значения фактора ветвленности  $g$  для ПБ, полученного при различном содержании ГХПК в системе в начальный период полимеризации и при глубоких степенях превращения мономера. Как видно, имеется явная тенденция к появлению разветвленных макромолекул в ПБ при малых значениях конверсий мономера. Эта тенденция усиливается с увеличением мольного соотношения Cl : Nd. Полимеры, полученные при глубоких конверсиях, практически не содержат разветвленных макромолекул и только при соотношении Cl : Nd = 4.0 можно отметить некоторую разветвленность макромолекул в области высокомолекулярных фракций (рис. 6). Если сопоставить данные по разветвленности с кривыми ММР для соответствующих образцов, можно видеть, что разветвленность характерна для образцов, включающих достаточно высокое количество высокомолекулярной фракции (рис. 6).

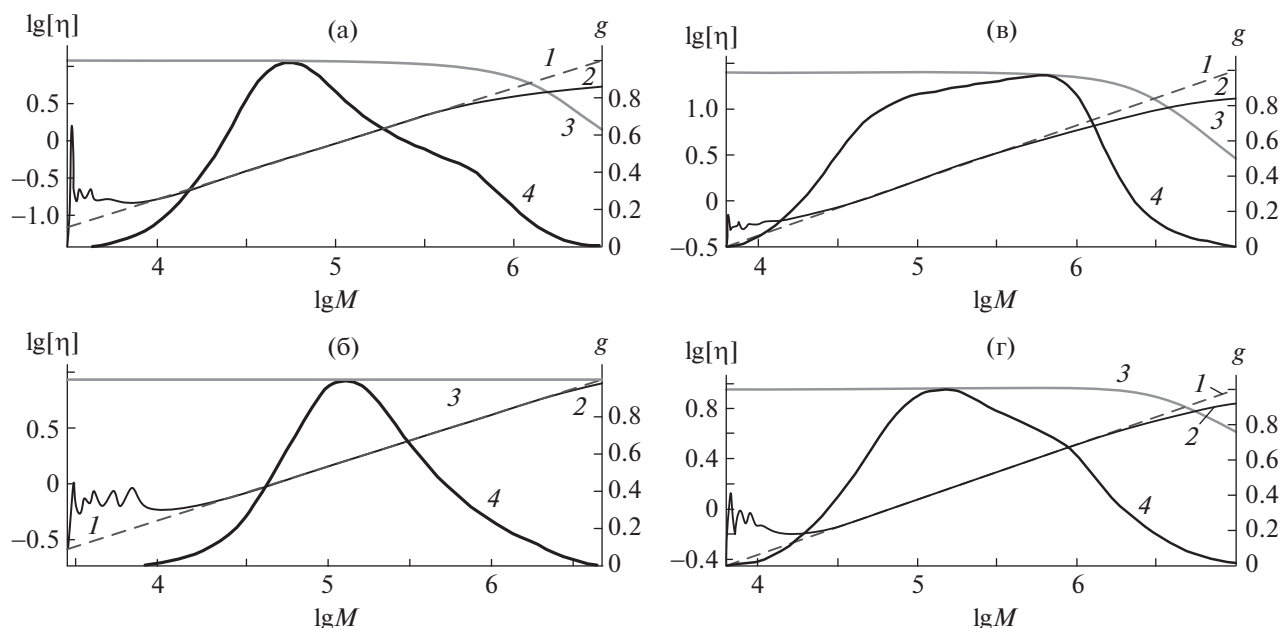
По мере роста конверсии доля высокомолекулярной фракции уменьшается и соответственно понижается доля разветвленных молекул. Вероятно, с этим связано отсутствие ветвленности на конечных этапах полимеризации. И только при соотношении Cl : Nd = 4.0, где доля высокомолекулярной фракции достаточно большая даже при высоких конверсиях, можно наблюдать ветвленность и при конверсии 60–70%. Появление разветвленности на исследованной каталитической системе связано с наличием реакций передачи на полимерную цепь. Появление разветвленных макромолекул на начальных стадиях полимеризации, когда содержание макромолекул в системе еще сравнительно небольшое, явление весьма необычное. Вероятность передачи на полимер как



**Рис. 5.** Зависимость фактора разветвленности  $g$  от мольного соотношения Cl : Nd в каталитическом комплексе  $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3/i\text{-Bu}_2\text{AlH}/\text{ГХПК}$ . 1 – начальный этап полимеризации ( $x = 4\text{--}9\%$ ), 2 –  $x > 60\%$ . Условия указаны в табл. 4.

правило возрастает при глубоких конверсиях мономера. Если принять возможность участия в полимеризации на рассматриваемых каталитических системах активных центров различной реакционной способности, а следовательно, и с различной вероятностью ограничения роста цепи, то исходя из вида ММР (рис. 6), на начальном этапе процесса формируется значительная доля центров с низкой вероятностью ограничения роста материальной цепи. Именно они ответственны за формирование наиболее высокомолекулярных фракций при малых конверсиях и, как показывает значение фактора ветвленности ( $g \leq 1$ , рис. 6), эти центры имеют склонность к реакциям передачи цепи на полимерную цепь. В ходе процесса полимеризации изменяется состав полимеризационной системы и, как показывает вид ММР, меняется и распределение по активности центров полимеризации или распределение активных центров по вероятности ограничения роста цепи (это взаимосвязанные понятия). Доля высокомолекулярной фракции, полученной в начале процесса, становится мала, и присутствие разветвленных макромолекул не определяется гидродинамическими методами. Предполагаемые изменения в составе активных центров наиболее вероятно связать с изменением лигандного окружения у центрального атома или с процессами сольватации [93].

Таким образом, для всех рассмотренных лантаноидных каталитических систем роль галоидирующего агента сводится не только к функции



**Рис. 6.** Логарифмические зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  (1, 2) и фактора разветвленности  $g$  (3) от молекулярной массы; 4 – кривая ММР полибутадиена, полученная при  $Cl : Nd = 2.0$  (а, б) и  $4.0$  (в, г). Конверсия мономера 5 (а, в) и 74% (б, г). 1 – расчет, 2 – эксперимент. Условия указаны в табл. 4.

образования связи  $Ln-Hal$ , необходимой для проявления координирующей и каталитической активности связью  $Ln-C$  в каталитическом комплексе; наличие галоидирующего агента определяет параметры этих связей за счет его присутствия в координационной сфере каталитического комплекса. Алкилалюминийхлориды являются эффективными галоидирующими агентами в трехкомпонентных неодимовых системах и позволяют синтезировать ПБ с высоким выходом и содержанием 1,4-*цис*-звеньев, но пониженной ММ, чем с хлорсодержащими соединениями. Последние также демонстрируют высокие каталитические свойства (активность и стереоспецифичность) при полимеризации 1,3-бутадиена, а образующийся ПБ характеризуется повышенной ММ и, в случае ГХПК, появляется разветвленность в полимере. При использовании ГХПК взамен ЭАСХ на неодимовых каталитических системах при синтезе ПБ наблюдаются сужение ММР, что обычно положительно отражается на физико-механических и эксплуатационных характеристиках полимеров и вулканизатов на их основе [94].

#### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ НА ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Полимеризация олефинов с использованием катализаторов Циглера–Натта (комплексных соединений ванадия) ранее рассматривали в обзор-

рах [95–101], где основное внимание уделено различным вариантам соединений на основе ванадия, в том числе, металлоценом. Показано, что в отличие от катализаторов на основе титана и циркония многие ванадийсодержащие катализаторы активируются  $R_2AlCl$  или  $AlCl_2$ ; использование  $R_3Al$  и метилалюмоксана менее эффективно. Важное значение связи  $V-(\mu-Cl)-Al$  в каталитических процессах обсуждено в обзоре [27]. Катализаторы на основе ванадия зачастую уступают титан-магниево катализаторам и комплексам металлов VI группы по активности, однако они обладают рядом преимуществ. Так, в случае сополимеризации этилена с пропиленом они обеспечивают более высокое включение сомономера; они эффективны в тройной сополимеризации этилен-пропилен-диен [99].

Особенностью каталитических систем на основе ванадия является восстановление ванадия алкилами алюминия в ходе процесса до степени окисления +2, которая неактивна в полимеризации. В результате происходит падение каталитической активности вплоть до полной остановки процесса [102–106]. Один из способов решения этой проблемы – модификация ванадиевых катализаторов окислителями, способствующими реактивации активных центров в полимеризационной системе [103, 105–107]. В том случае, когда окислитель вводят в систему с компонентами катализатора, с мономером или углеводородным растворителем, скорость полимеризации в отли-

чие от процесса в отсутствие окислителя продолжительное время сохраняется постоянной. Помимо этого полимеризация на промотированных окислителями системах вызывает повышение эффективности катализатора. По мнению многих авторов [102, 103, 105, 106, 108], данные эффекты обусловлены регенерацией активных центров катализатора в результате окисления неактивных или малоактивных при (со)полимеризации низковалентного ванадия или понижением скорости восстановительных процессов в реакционной системе. Например, добавка гексахлорциклопентадиена окисляет двухвалентный ванадий в трехвалентное состояние (рис. 7) [109].

С целью совершенствования ванадиевых катализаторов (со)полимеризации олефинов опробованы различные модификаторы, в том числе хлорсодержащие соединения. Например, в работе [110] исследованы гексахлорциклопентадиен, гексахлорацетон, гексахлорпропилен и сложные эфиры трихлоруксусной кислоты при полимеризации этилена в присутствии ванадиевых прекатализаторов и алкилалюминийхлоридов. Влияние различных галоидных углеводородов ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$ ) на активацию в полимеризацию этилена при высоких температурах и соотношениях галоген :  $\text{V} = 30\text{--}300$  в присутствии ванадиевых катализаторов исследовали в работе [105]. Было показано, что на каталитической системе  $\text{VCl}_3/0.3\text{AlCl}_3$ /триэтилалюминий или тригексилалюминий активность существенно возрастает с увеличением числа атомов галогена при одинаковом количестве атомов углерода:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3 < \text{CCl}_4$  (табл. 7).

При этом количество  $\text{V}^{\text{III}}$ , образующегося в присутствии различных хлорорганических соединений, увеличивается в том же порядке, что и активность полимеризации; это подтверждает

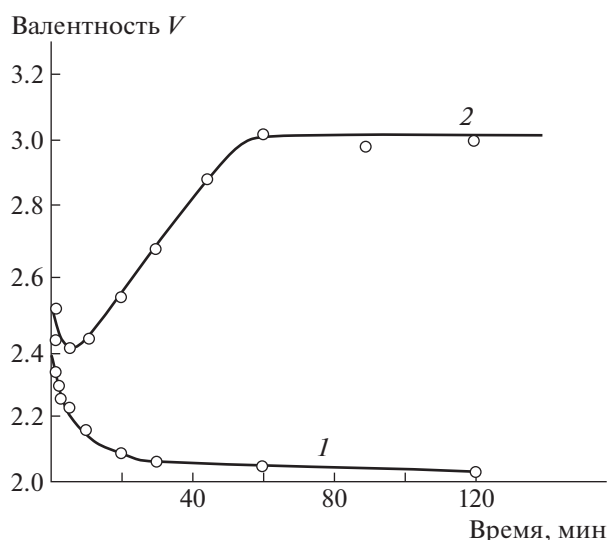


Рис. 7. Зависимость валентности ванадия от времени в системах  $\text{VOCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_2$  (1) и  $\text{VOCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{--}$  гексахлорциклопентадиен (2) [109].

предположение, что два указанных процесса связаны. Уровень ММ и ММР образцов ПЭ существенно не изменяются, стоит лишь отметить некоторое изменение  $M_n$  через оптимум и расширение полидисперности при высоком содержании  $\text{CCl}_4$  (табл. 8).

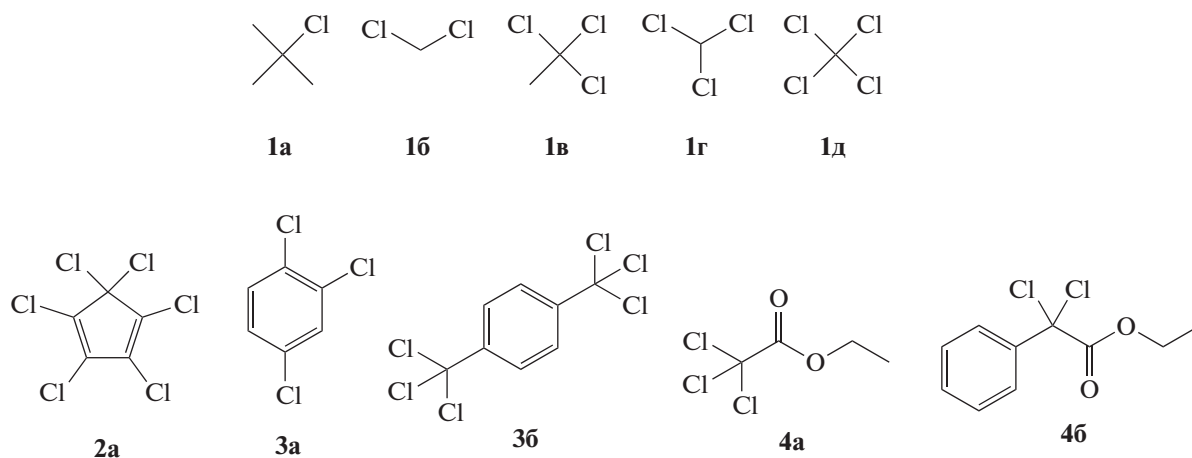
Авторы [104] изучали влияние сомономеров на сополимеризацию этилена с  $\alpha$ -олефинами, при этом для поддержания активности катализатора на основе  $\text{VCl}_4(\text{ТГФ})/\text{SiO}_2$  в качестве промотора использовали  $\text{CHCl}_3$ .

Ниже представлены наиболее изученные хлорорганические соединения при полимеризации на  $\text{VOCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  [104–106, 109, 112–114].

Таблица 7. Влияние добавок хлорорганических соединений к ванадиевым катализаторам на их активность при полимеризации этилена и на изменения степени окисления  $\text{VCl}_2$  (при  $80^\circ\text{C}$ ) [105]

Образец, №	Хлорорганическое соединение	Активность для $\text{VCl}_3/0.3\text{AlCl}_3/\text{ТЭА}$ , кг ПЭ/г V	Активность для $\text{VCl}_3/\text{ТГА}$ , кг ПЭ/г V	Доля V III, %
1	Без промотора	1.4	0.9	0
2	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	4.6	1.8	31
3	$\text{CHCl}_3$	11.7	2.3	77
4	$\text{CCl}_4$	14.8	4.5	100

Примечание. Условия полимеризации:  $160^\circ\text{C}$ , давление 5 бар, продолжительность полимеризации 1 мин,  $\text{Al} : \text{V} = 10$ , хлорорганическое соединение :  $\text{V} = 30$ . ТЭА – триэтилалюминий, ТГА – тригексилалюминий.



В работе [109] показано, что введение в систему гексахлорциклопентадиена (соединение 2a) после потери активности каталитической системой  $\text{VOCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  при сополимеризации этилена с пропиленом вызывает возобновление процесса. Молекулярная масса сополимеров непрерывно понижается с увеличением соотношения гексахлорциклопентадиен : V, что свидетельствует об участии окислителя в процессах обрыва цепи. ММР сополимера, полученного на модифицированной гексахлорциклопентадиеном системе  $\text{VOCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  остается таким же, как и у сополимера, синтезированного на неактивированных катализаторах [102]. Схожие закономерности для молекулярных характеристик наблюдаются и для систем, содержащих ди(хлорсульфонил)-2,4-тиофен и дихлорфенилфосфин, но активирующее действие этих добавок почти в два раза превышает активирующее действие гексахлорциклопентадиена. Модифицирование систем, включающих  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VCl}_4$ , упомянутыми окислителями позволяет в 4–5 раз повысить интегральный выход продуктов полимеризации [111].

Г.Н. Zohuri и соавторами [112] изучали сополимеризацию этилена с пропиленом и терполимеризацию этилена, пропилена и 5-этилиден-2-норборнена с использованием каталитической

**Таблица 8.** Влияние мольного соотношения  $\text{CCl}_4$  : V на молекулярные характеристики образцов ПЭ [105] (катализатор  $\text{VCl}_3/0.3\text{AlCl}_3/\text{TGA}$ ; давление 5 бар, продолжительность полимеризации 1 мин)

Мольное соотношение $\text{CCl}_4$ : V	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
0	423	143	3.0
50	460	170	2.7
100	394	125	3.2
250	415	102	4.0

системы на основе  $\text{VCl}_4\text{--}i\text{-Bu}_3\text{Al}$  и в присутствии промоторов  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ . Продемонстрировано, что  $\text{CHCl}_3$  как промотор увеличивает активность сополимеризации при синтезе СКЭПТ в 2.5 раза, а  $\text{CCl}_4$  оказывает незначительное влияние на процесс. Авторы работы связывают эти различия с тем, что радикал  $\text{CHCl}_2^\bullet$  более стабилен по сравнению с  $\text{CCl}_3^\bullet$ , и в данном случае хлороформ, обладая более подвижным атомом хлора, легче освобождается от него, чем  $\text{CCl}_4$ .

Авторы работы [108] указали, что галогенированные сложные эфиры высокоэффективны в производстве СКЭПТ. Ранее G. Evens [113] запатентовал целый класс подобных соединений. В работе [106] показано, что использование в системе  $\text{VOCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  такого флорорганического соединения, как этилхлорфенилацетат (соединение 4б), позволяет в несколько раз повысить активность каталитической системы. При этом отмечено, что каталитическая система без промотора и без водорода формирует сополимер с бимодальными ММР, предполагая двухцентровое поведение катализатора [106, 108, 114]. Добавление промотора катализатора вызывает повышение производительности катализатора на порядок и понижает долю высокомолекулярной фракции в ММР сополимера. Введение водорода также предотвращает формирование бимодального ММР, независимо от присутствия промотора. Точно так же G. Evens с соавторами [115] при описании эффектов влияния галоидоуглеводородных промоторов на сополимеризацию этилена и пропилена наблюдали сильную зависимость ММ от промотора и бимодальное ММР в его отсутствие.

В работе [116] приведены данные по сополимеризации этилена с пропиленом на каталитической системе  $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  с промотором этилтрихлорацетатом (табл. 9). Самая высокая активность была получена при соотношении этилтрихлорацетат : V = 10 во всех случаях, а даль-

**Таблица 9.** Данные по сополимеризации этилена и пропилена на каталитической системе  $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ , модифицированной с промотором ЭТХА [116]

Мольное соотношение ЭТХА : V	Активность, кг сополимера/моль V ч бар	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	Содержание пропиленовых звеньев, мол. %
0	18.6	19.5	5.69	25
5	38.4	10.3	7.25	29
10	64.0	6.4	7.69	33
20	61.2	2.2	5.46	40

Примечание. Условия полимеризации: гексан, 30°C, время – 30 мин; Al : V = 40, давление 1 атм.

нейшее увеличение содержания ЭТХА привело к незначительному снижению активности. Кроме того, молекулярный вес полученных полимеров уменьшился с увеличением соотношения этилтрихлорацетат : V. Такой результат может быть связан с более высокой концентрацией активных частиц, образованных в присутствии реактиватора. Более того, система с  $\text{VOCl}_3$  позволяет получить сополимеры с более широким молекулярно-массовым распределением (5.46–7.69). Между тем, присутствие этилтрихлорацетата также влияло на включение звеньев пропилена в образующиеся сополимеры. Увеличение соотношения этилтрихлорацетат : V привело к росту содержания звеньев пропилена.

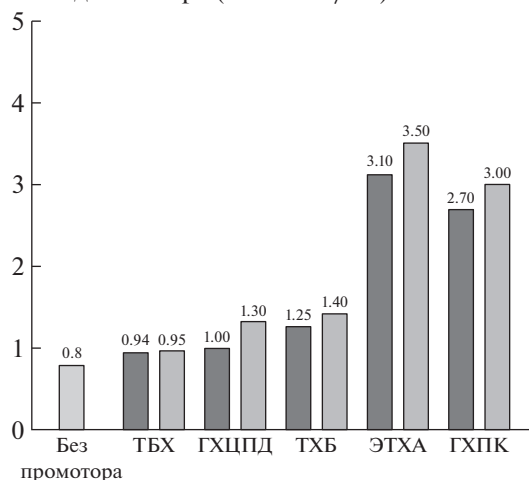
Результаты сравнительных исследований сополимеризации этилена с пропиленом на каталитических системах типа  $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  с хлорорганическими соединениями имеет единичный характер, и обобщенных сравнительных зависимостей по активности для указанных выше промоторов в литературе приведено мало. В связи с этим в работе [117] нами проведено сравнительное изучение сополимеризации этилена и пропилена в присутствии каталитической системы  $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ , модифицированной хлорсодержащими соединениями с различными типами углеводородного каркаса и количеством атомов хлора в молекуле от 1 до 6 (соединения 1а, 2а, 3а, 3б, 4а): алифатический *трет*-BuCl, циклический гексахлорциклопентадиен, ароматические – 1,2,4-трихлорбензол и ГХПК (соединение 3б), а также галогенированный сложный эфир – этилтрихлорацетат, при этом мольное соотношение Cl : V варьировали от 4 до 10. Показано, что выход этилен-пропиленового сополимера определяется химической природой хлорорганического соединения (рис. 8).

В целом для каталитической системы  $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ /хлорорганическое соединение установлены следующие ряды активности в зависимости от источника хлора:

Этилтрихлорацетат  $\geq$  ГХПК  $>$  1,2,4-трихлорбензол  $>$  гексахлорциклопентадиен  $>$  *трет*-BuCl  $>$  без промотора [117].

Видно, что наличие в промоторе (этилтрихлорацетат и ГХПК) трех атомов хлора при атоме углерода ( $-\text{CCl}_3$ ) может быть благоприятным фактором для активации ванадиевого катализатора. С другой стороны, ГХПК содержит две группы  $-\text{CCl}_3$ , а этилтрихлорацетат – одну. В данном случае более важно присутствие сложноэфирной группы ( $-\text{COOR}$ ), которая в большей степени способствует окислению двухвалентного ванадия (или активации катализатора), чем присутствие ароматического кольца в ГХПК. Трихлорбензол имеет значительно меньшую активность как промотор. Наличие трех атомов хлора, связанных непосредственно с ароматическим кольцом – явно менее эффективная комбинация,

Вывод полимера (кг СКЭП/г V)



**Рис. 8.** Уровни активности каталитической системы  $\text{VOCl}_3-\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ , модифицированной различными хлорсодержащими соединениями. Условия сополимеризации: 30°C, давление 0.6 МПа, время 60 мин; содержание  $\text{H}_2$  в газовой фазе 0.005 об. %, мольное соотношение Al : V = 50. Мольное соотношение Cl : V = 4 (темные столбцы) и 10 (светлые). ТХБ – трихлорбензол, ГХЦПД – гексахлорциклопентадиен.

**Таблица 10.** Кинетические константы элементарных реакций процесса сополимеризации этилена и пропилена (при мольном соотношении ГХПК/ $\text{VOCl}_3 = 4$ ), рассчитанных по методу Файнмана–Росса [119] (условия указаны в подписи к рис. 12)

Каталитическая система	Константа скорости инициирования с участием этилена $k_i (\pm 0.04)$ , л/моль с	Константа скорости реакции дезактивации центров сополимеризации $k_o (\pm 0.0006)$ , с <sup>-1</sup>	Константы скоростей реакций роста цепи*, л/моль с			
			$k_{11} \pm 450$	$k_{12} \pm 11$	$k_{22} \pm 1$	$k_{21} \pm 12$
$\text{VOCl}_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$	0.24	0.0243	2150	76	7	91
$\text{VOCl}_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3/\text{ГХПК}$	0.54	0.0100	4550	231	26	410

\*1 – этилен, 2 – пропилен.

чем две трихлоруглеродных группы в *para*-положении у ГХПК. Следует отметить, что заявляемый van Doremale с сотрудниками этилдихлорфенилацетат, содержащий в своей структуре комбинацию ароматического кольца, группы  $-\text{CCl}_2$  и сложноэфирной группы  $-\text{COOR}$ , которая сочетает в себе элементы как ГХПК, так и этилтрихлорацетат, также является эффективным промотором.

Присутствие в молекуле гексахлорциклопентадиена шести атомов хлора несколько ускоряет процесс (соединение 2а), но в значительно меньшей степени, чем содержащий также шесть атомов хлора ГХПК (рис. 8). В работе [16] показано, что оптимум активности при сополимеризации этилена с пропиленом для системы  $\text{VOCl}_3-\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ –гексахлорциклопентадиена наблюдался при мольном соотношении гексахлорциклопентадиена к ванадию в интервале 60–100. Это соотношение значительно выше, чем при использовании ГХПК. Трихлорбензол практически не оказывает активирующего действия на процесс сополимеризации этилена и пропилена на  $\text{VOCl}_3-\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ . Таким образом, ГХПК проявляет себя эффективно как промотор и по сравнению с другими исследованными хлорорганическими соединениями ближе по силе активации к этилтрихлорацетату.

Учитывая тот факт, что этилтрихлорацетат как активатор достаточно хорошо изучен [103, 116, 118], а ГХПК нет, были исследованы его некоторые особенности и преимущества. С увеличением мольного соотношения  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6 : \text{VOCl}_3$  выше пяти окраска образующегося сополимера меняется от белой до светло-фиолетовой. Изменение цвета сополимера, наиболее вероятно, связано с окислением ванадия под действием ГХПК. Известно, что ион  $\text{V}^{+4}$  имеет темно-голубую окраску, а  $\text{V}^{+5}$  красно-желтую. Смесь двух указанных ионов вполне может давать фиолетовый оттенок. При мольном соотношении  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6 : \text{VOCl}_3 = 4$  сополимер не окрашивается, поэтому дальнейшие ис-

следования проводили при соотношении, равном четырем, оптимальным с точки зрения, как активности катализатора, так и цветности сополимера [117].

Расчет кинетических параметров процесса сополимеризации этилена и пропилена на каталитических системах  $\text{VOCl}_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$  и  $\text{VOCl}_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3/\text{ГХПК}$  показал (табл. 10), что добавление этого промотора в реакционную систему приводит к явному увеличению  $k_i$ , констант скоростей роста и понижению константы реакции дезактивации центров полимеризации.

Изменение констант скоростей роста цепи свидетельствует о том, что повышение активности системы связано не просто с изменением числа активных центров, а свидетельствует о различной химической природе активных центров в присутствии и отсутствии промотора (ГХПК) при использовании системы  $\text{VOCl}_3-\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ . Следует отметить, что при этом разница в величинах констант реакций инициирования и роста цепи практически сохраняется. Введение ГХПК в систему увеличивает соотношение  $(k_{22} + k_{12}) / (k_{11} + k_{21})$  с 0.037 до 0.052, т.е. вероятность присоединения пропилена к растущему концу полимерной цепи возрастает практически в полтора раза, что должно приводить к обогащению сополимера вторым мономером. Это подтверждено при анализе полимера, где доля пропиленовых звеньев в сополимере увеличилась с 29 до 33 и 40% (при соотношении ГХПК :  $\text{VOCl}_3 = 0, 4$  и 10 соответственно). Полученные в работе результаты по кинетическим константам близки к значениям кинетических данных, установленных ранее на подобной системе [120, 121].

Данные в табл. 11 показывают, что к повышению выхода полимера при прочих равных условиях приводит увеличение мольного соотношения ГХПК :  $\text{VOCl}_3$  от 0 до 6. В отсутствие ГХПК выход сополимера составляет 0.8 кг СКЭП/г V, а при мольном соотношении ГХПК :  $\text{VOCl}_3 = 6$  наблюдается максимальный выход – 3.3 кг СКЭП/г V.

**Таблица 11.** Влияние мольного соотношения ГХПК :  $\text{VOCl}_3$  на выход и характеристики сополимера этилена с пропиленом

Образец, №	Мольное соотношение ГХПК : $\text{VOCl}_3$	Выход сополимера, кг/г V	$M_w$	$M_w/M_n$	Содержание пропиленовых звеньев, мас. %	Степень кристалличности, %	$T_c$ , °C	Цвет полимера
1	0	0.8	172	1.8	29	13.2	-48	Белый
2	0.5	0.9	—	—	29	—	—	«
3	1	1.0	198	2.8	29	—	—	«
4	4	2.7	217	3.0	33	11.8	-51	«
5	4*	1.9	—	—	30	—	—	«
	5	3.0	250	3.0	34	—	—	Белый с сиреневым оттенком
6	6	3.3	264	2.9	36	—	—	Белый с фиолетовым оттенком
7	10	3.1	—	—	40	9.2	-57	Желтый с фиолетовым оттенком
8	15	2.9	—	—	—	—	—	То же

Примечание. Условия сополимеризации: 30°C,  $P = 0.6$  МПа, время 60 мин, мольное соотношение Al : V = 50.

\* Третий сомономер 5 мас. % этилиденнорборнена.

Дальнейшее увеличение соотношения ГХПК :  $\text{VOCl}_3$  до 10 и 15 не вызывает существенного изменения выхода полимера (табл. 11). Введение третьего сомономера этилиденнорборнена понижает активность полимеризационной системы — выход полимера уменьшается с 2.7 до 1.9 кг на грамм ванадия; это коррелирует с результатами работы [112], где показано, что ввод этилиденнорборнена при тройной сополимеризации также сопровождается понижением активности. Однако если провести сравнение с опытом 1 (табл. 11), то выход тройного сополимера увеличился более чем в два раза. Следовательно, ГХПК можно с полным основанием считать эффективным промотором для каталитической системы  $\text{VOCl}_3$ —ЭАСХ при сополимеризации этилена и пропилена, а также при тройной сополимеризации этилена, пропилена и этилиденнорборнена.

Присутствие в системе ГХПК независимо от его количества в пределах исследованных концентраций приводит к расширению ММР сополимера приблизительно с двух до трех (табл. 11), что, видимо, можно связать с изменением соотношения скоростей реакций инициирования и гибели активных центров (табл. 10). Увеличение концентрации ГХПК дает некоторое возрастание среднемолекулярной массы  $M_w$  (табл. 2), но если рассмотреть изменение среднечисленной молекулярной массы  $M_n$ , то введение ГХПК приводит к снижению  $M_n$ , но при соотношениях ГХПК :  $\text{VOCl}_3$  на уровне 6 наблюдается некоторая тенденция к повышению до значения, характерного для систем без ГХПК.

При увеличении содержания ГХПК в каталитической системе  $\text{VOCl}_3$ —ЭАСХ—ГХПК при сополимеризации этилена с пропиленом доля пропиленовых звеньев в сополимере растет. Из приведенных в табл. 10 значений констант сополимеризации это логичный результат, поскольку введение ГХПК повышает вероятность вхождения пропилена в полимерную цепь. Изменение указанных констант свидетельствует о различной химической природе активных центров в присутствии и отсутствии промотора (ГХПК) при использовании системы  $\text{VOCl}_3$ —ЭАСХ. Обнаруженный эффект позволяет оптимизировать начальное соотношение мономеров, так как одной из особенностей синтеза СКЭП(Т) является необходимость повышенной дозировки пропилена в исходной смеси мономеров для обеспечения заданного количества его звеньев в сополимере. С увеличением доли пропилена в сополимере степень кристалличности и температура стеклования сополимеров ожидаемо понижаются (табл. 11), что для статистической сополимеризации (см. величины  $r_1$  и  $r_2$ , табл. 12) обусловлено более короткими последовательностями, способными к кристаллизации этиленовых звеньев.

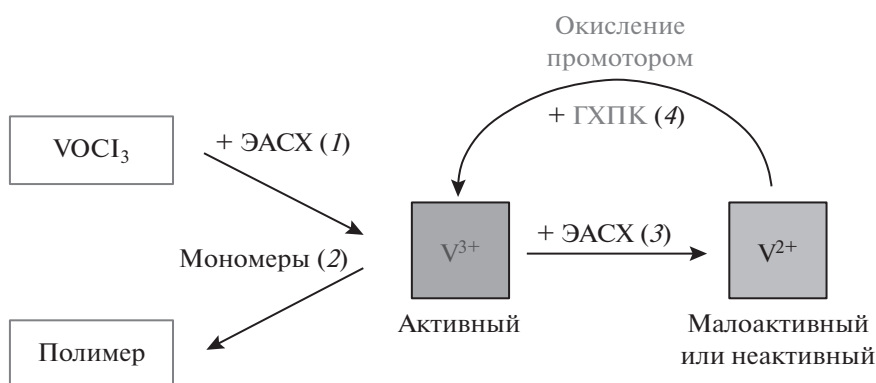
Влияние ГХПК на структуру образуемого сополимера изучали с использованием ЯМР и поляризованного инфракрасного излучения. Было установлено [123], что модификация каталитической системы  $\text{VOCl}_3$ —ЭАСХ гексахлор- $n$ -ксилолом позволяет получать однородный по составу сополимер.

**Таблица 12.** Значения констант сополимеризации этилена ( $M_1$ ) и пропилена ( $M_2$ ) при разной температуре (уравнение Майо–Льюиса [122])

Каталитическая система	Температура сополимеризации, С	$r_1 (\pm 1.25)$	$r_2 (\pm 0.002)$	$r_1 r_2$
VOCl <sub>3</sub> /ЭАСХ	20	13.6	0.099	1.35
	30	16.5	0.082	1.35
	40	21.3	0.063	1.34
	50	21.0	0.064	1.34
VOCl <sub>3</sub> /ЭАСХ/ГХПК	20	8.4	0.049	0.41
	30	12.5	0.047	0.59
	40	17.5	0.056	0.98
	50	22.5	0.060	1.35

Процесс сополимеризации этилена и пропилена на VOCl<sub>3</sub>–Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> можно представить в со-

ответствии с работами [105, 108] в виде следующих упрощенных реакций:



В отсутствие ГХПК процесс протекает по направлениям 1 – образование активных центров (+EASC), 2 – сополимеризация (Monomers) и 3 – побочный процесс восстановления ванадия (+EASC). При введении ГХПК добавляется новый процесс 4 – окисления V<sup>+2</sup> и возврат какой-то доли ванадия к образованию новых активных центров (+HCPX). Именно этот процесс, видимо, и приводит к уширению ММР сополимера. Кроме того, к направлению 1 необходимо добавить новый компонент – ГХПК, так как повышение скорости процесса связано не только с изменением числа активных центров, но и с величиной констант относительной активности (табл. 10), что свидетельствует о большей вероятности участия ГХПК в формировании активных центров.

Таким образом, модификация ванадиевых катализаторов с помощью хлорорганических соединений при сополимеризации этилена и пропилена является эффективным решением проблемы низкой активности подобных систем, позволяющим повысить в несколько раз выход сополимера и улучшить его некоторые характеристики. Понимание процессов восстановления катализато-

ра, когда может происходить постепенное понижение валентности ванадия вплоть до 0 [V(V) → V(IV) → V(III) → V(II) → V(I) → V(0)], является важным фактором для оптимизации процесса сополимеризации. В свою очередь подбор хлорорганических соединений определенного типа, содержащих повышенное количество атомов хлора, позволит сохранять баланс валентности ванадия и его окружения, необходимого для проведения высокоактивной полимеризации в заданном направлении. Что касается молекулярных характеристик, то выбор того или иного промотора может позволить получить продукт как с пониженной, так и с повышенной ММ, а также синтезировать СКЭП(СКЭПТ) с высокой композиционной однородностью.

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

К титан-магниевым катализаторам синтеза ПЭ предъявляется ряд таких требований, как высокая активность и способность к сополимериза-



**Таблица 13.** Сравнительные данные по активации катализатора  $\text{TiCl}_3\text{--MgCl}_2\text{--ТГФ/SiO}_2$  с использованием различных хлорорганических соединений [131]

Вид хлорорганического соединения	Хлорорганическое соединение	$P(\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4)$ , МПа	Время, ч	Активность ( $\times 10^4$ ), г ПЭ / г Ti ч
Без промотора	—	0.15/0.58	2	7.3
	—	0.25/0.48	2	5.6
Алициклический	Хлорциклогексан	0.25/0.48	2	24.0
	Хлорциклогексан	0.15/0.58	0.5	36.6
Ароматический	Хлорбензол	0.25/0.48	2	12.0
	<i>o</i> -Дихлорбензол	0.15/0.58	2	12.45
	<i>m</i> -Дихлорбензол	0.15/0.58	2	9.75
	<i>p</i> -Дихлорбензол	0.15/0.58	2	10.2
Алифатический	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)-\text{Cl}$	0.15/0.58	1	15.6
	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_2-\text{Cl}$	0.15/0.58	1	24.2
	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_3-\text{Cl}$	0.15/0.58	2	6.25
	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_4-\text{Cl}$	0.15/0.58	1	20.6
	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_5-\text{Cl}$	0.15/0.58	1	26.2
	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	0.15/0.58	2	5.0
	$\text{CHCl}_3$	0.15/0.58	2	0
	$\text{CCl}_3\text{CH}_3$	0.15/0.58	2	0
	<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	0.15/0.58	2	13.85

Примечание. Условия полимеризации: 80°C, *n*-гексан, 1 ммоль триэтилалюминия, мольное соотношение хлорорганическое соединение : Ti = 40.

ции, повышенная чувствительность к водороду, удовлетворительные молекулярные/вязкостные характеристики и улучшенная морфология образующегося порошка полимера. В настоящее время при совершенствовании ТМК используют два основных подхода: оптимизацию методов подготовки катализаторов и модификацию каталитических систем введением различных добавок — промоторов [102, 124–127].

Анализ литературы показал, что до 2000-х годов активацию хлорорганическими соединениями преимущественно использовали для “ванадиевых” катализаторов [104–106, 113, 128–130]. В последние годы появилось достаточно большое число публикаций, посвященных промотированию ТМК хлорорганическими соединениями [126, 127, 131–138]. Промоторами полимеризации этилена, подходящими для катализаторов на основе ванадия, являются такие соединения как  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{C}_3\text{Cl}_8$  [131, 139–142]; а компания “Union Carbide” (сейчас “Dow Chemical”) успешно использовала промоторы активности в катализаторах на основе ванадия при получении линейного полиэтилена низкой плотности: например,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CFCl}_3$  [120–139],  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$  [121],  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{C}_3\text{Cl}_8$  [142]. Однако,

изучая ванадиевые катализаторы, К.Д. Сана с сотрудниками [143, 144] обнаружили, что  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  дезактивируют катализатор на основе титана, а  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  может повысить активность этого же катализатора примерно на 50%. Для каждого промотора имеется оптимальное мольное соотношение галоген(Cl) : Ti, при котором активность катализатора достигает максимума. Влияние хлорорганических добавок на катализаторы Циглера–Натта ранее отмечено в обзорах, посвященных титан-магниевым катализаторам [126, 131].

Н.К. Луо и сотрудниками изучено влияние галоидсодержащих промоторов (преимущественно, хлорсодержащих) на активность гомополимеризации этилена в присутствии ТМК [131]. Было исследовано 16 галоидоуглеродородов различной природы — алициклических, алифатических и ароматических в присутствии каталитической системы на основе  $\text{TiCl}_3\text{--MgCl}_2\text{--ТГФ/SiO}_2$  и  $\text{Et}_3\text{Al}$  (табл. 13). Как видно из этой таблицы, при мольном соотношении промотор : Ti = 40 (за исключением  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{FCCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{CH}_3$ , которые отравляют катализатор), двенадцать галогенуглеродов повышают каталитическую активность, а  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_5-$

**Таблица 14.** Активность ТМК, модифицированного различными хлорорганическими соединениями и некоторые характеристики порошка ПЭ [133]

Хлорорганическое соединение	Активность, кг ПЭ/г кат ч	Показатель текучести расплава*	Средний размер частиц порошка, мкм	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Кристалличность, %
Без промотора	16.88	0.40	123	135	64
Хлорциклогексан	31.18	0.48	197	137	70
Хлорциклопентан	30.54	0.45	192	136	68
Хлорбутил	27.86	0.45	188	136	65
1,4-Дихлорбутан	28.70	0.47	154	135	65
Хлороформ	28.07	0.44	180	136	67

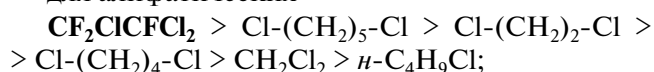
Примечание. Условия полимеризации: 83°C, давление 8.5 бар, время 60 мин, Al : Ti = 180, H<sub>2</sub> отсутствует.

\* Нагрузка при 2.16 кг и температуре 190°C.

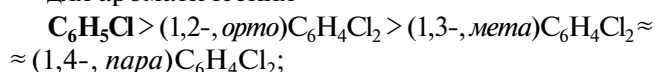
Cl, CF<sub>2</sub>ClCFCl<sub>2</sub> обладают очень высокой эффективностью промотирования.

В целом активность каталитической системы при полимеризации этилена для TiCl<sub>3</sub>-MgCl<sub>2</sub>-ТГФ/SiO<sub>2</sub> изменяется в зависимости от природы хлорорганического соединения в указанном ряду промоторов следующим образом:

для алифатических



для ароматических



для монохлоридов



Хлорциклогексан (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl) обладает наиболее высокой активностью – при его использовании для модификации TiCl<sub>3</sub>-MgCl<sub>2</sub>-ТГФ/SiO<sub>2</sub> наблюдается увеличение выхода ПЭ в 3 раза. Однако этими же авторами выявлено [131], что модификация катализатора TiCl<sub>4</sub>-MgCl<sub>2</sub>-ТГФ/SiO<sub>2</sub> тем же хлорциклогексаном не приводит к столь заметному изменению скорости процесса (повышение только на 27%), т.е. для разных катализаторов рост активности для одного и того же промотора может отличаться.

N. Bahri-Laleh с сотрудниками [133] исследовали серию хлорорганических соединений – хлорциклогексан, хлорциклопентан, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (хлорбутил), 1,4-дихлорбутан и CHCl<sub>3</sub> (хлороформ) при модификации ТМК, где оптимальные соотношения хлорорганическое соединение : Ti составляли 128, 110, 20, 0,54 и 0,033 для хлорциклогексана, хлорциклопентана, хлорбутила, дихлорбутана и хлороформа (табл. 14).

Как видно из представленных данных, наибольший рост активности достигается при использовании хлорциклогексана и хлорциклопентана, однако, независимо от содержания водоро-

да, хлорциклогексан явно выделяется среди монохлоридов. Остальные соединения также позволяют значительно повысить активность, при этом уровень изменения для хлорбутила, дихлорбутана и хлороформа практически одинаков. Следует отметить, что в отличие от результатов [131], полученных Н.К. Луо и сотрудниками с катализатором на основе TiCl<sub>3</sub>, группа N. Bahri-Laleh [133] выявила, что сочетание CHCl<sub>3</sub> с катализатором на основе TiCl<sub>4</sub> позволяет получить существенный рост активности (до ~70%). В то же время обе группы установили, что хлорциклогексан является высокоэффективным промотором полимеризации этилена.

В дополнение к предыдущим исследованиям N. Bahri-Laleh и сотрудниками [126] для наилучшего понимания природы промоторов и механизма реактивации каталитических центров была проведена вторая серия исследований полимеризации этилена на титан-магниево катализаторе TiCl<sub>4</sub>-MgCl<sub>2</sub>/трихлорэтан, модифицированного хлорсодержащими соединениями различной природы – алициклического, алифатического и ароматического типа [126]. Было использовано квантово-химическое моделирование на основе теории функционала плотности (DFT) в попытке установить возможный механизм реактивации/восстановления каталитического центра галогенорганическими соединениями [145]. Исследовали хлорсодержащие соединения, включая хлорциклогексан и хлорциклопентан (алициклические), CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и CHCl<sub>3</sub> (алифатические), хлорбензол и 1,2,4-трихлорбензол (ароматические) и 3,3,3-трихлорпроп-1-ен (органогалогенид алкенового типа) при различных молярных соотношениях хлорорганическое соединение : Ti. Показано, что активность ТМК, модифицированного указанными соединениями, понижается в следующем ряду хлорсодержащих углеводородов: алициклические–алифатические–ароматические. Использование добавки алкенового типа

(аллилхлорида) приводило к отравлению катализатора. Применение хлорциклогексана приводит к увеличению выхода полимера и показателя текучести расплава, а также улучшению морфологии полимерного порошка (средний размер частиц возрастает с 123 до 197 мкм) [133]. При этом повышается температура плавления и кристалличности гомополимеров этилена (табл. 14).

С помощью DFT-моделирования установлено, что восстановление активности Ti катализатора (в ряду  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ) происходит в основном за счет окислительного присоединения органогалогенидов к менее активному центру Ti II и превращения его в центр Ti IV, а не в центр Ti III. Кроме того, для промоторов с большим содержанием атомов хлора окисление (реактивация) центра Ti II становится термодинамически более благоприятным.

В ряде работ было исследовано влияние монохлорированных органических соединений, таких как  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  [134] и *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  [136]. Было показано, что в процессе полимеризации этилена активность каталитической системы  $\text{TiCl}_4/\text{Mg}(\text{OEt})_2/\text{Et}_3\text{Al}$ , модифицированной  $\text{EtCl}$  и *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ , имеет оптимум в области мольного соотношения хлорэтил :  $\text{Et}_3\text{Al}$  до 0.5, при которой выход полимера возрастает на ~30%. Уменьшение или увеличение этого соотношения приводило к понижению активности реакционной системы. Общее для этих модифицированных каталитических систем – улучшение морфологии образующегося порошка ПЭ и понижение средних ММ с проявлением тенденции на расширение ММР.

В работах [135, 137] также подтверждена высокая эффективность хлорциклогексана при модификации ТМК, содержащего в своем составе внутренние доноры на основе спиртов и эфиров. Кроме того, ТМК с хлорциклогексаном показали высокий отклик на водород, высокие значения показателя текучести расплава, низкие значения  $M_w$  и  $M_w/M_n$ .

В работе [146] проведен анализ 122 публикаций по катализаторам синтеза линейного ПЭНП. Так, при полимеризации этилена на титан-магнийевом катализаторе на основе  $\text{TiCl}_3$  в суспензии при 85°C введение в реакционную среду 1,2-дихлорэтана, 2,2,4,4-тетрахлорэтана, 1,1,2-трихлорпропана, дибромметана или хлорэтана приводило к расширению ММР полимера с 5–9 до 18–20 при практически постоянной активности катализатора и среднечисленной молекулярной массы. При полимеризации этилена на  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  в суспензии при 90°C в присутствии триэтилалюминия введение в реакционную среду *n*-, *втор*- и *трет*-бутилхлорида, бромистого этила и хлорбензола резко изменились реологические свойства образующегося полимера: текучесть расплава возрастала в ряду *n*- $\text{BuCl}$ –*трет*- $\text{BuCl}$ – $\text{EtBr}$ –

*втор*- $\text{BuCl}$  [147]. В присутствии хлорбензола наблюдалось двукратное увеличение среднечисленной молекулярной массы ПЭ.

Следует отметить, что практически все представленные работы [131, 133, 135–137] посвящены исследованию хлорциклогексана в гомополимеризации этилена, и в них практически отсутствуют данные о влиянии хлорорганического соединения на сополимеризацию этилена с  $\alpha$ -олефинами. В то же время большинство производимых марок ПЭ являются сополимерами этилена и  $\alpha$ -олефинов [148–150]. В связи с этим исследование сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами на ТМК, модифицированных хлорорганическими соединениями, имеет важное научное и практическое значение. В работах [151, 152] в качестве промоторов ТМК использовали хлорциклогексан и ГХПК.

По результатам исследования полимеризации этилена и сополимеризации этилена и гекс-1-ена на каталитической системе  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2/i\text{-Bu}_3\text{Al}$  в присутствии моно- и мультихлорированных хлорорганических соединений установлено, что хлорциклогексан и ГХПК позволяют увеличить активность ТМК в 2–4 раза в гомополимеризации и в 1.2–2.0 раза в сополимеризации (табл. 15). Природа хлорорганических соединений оказывает влияние на показатель текучести расплава и молекулярные характеристики ПЭ, а при введении гекс-1-ена, различия в этих параметрах становятся более явными.

Как видно из табл. 15, для ПЭ наибольшее значение показателя текучести расплава характерно для полимера, полученного на ТМК в отсутствие хлорорганического соединения. При гомополимеризации этилена на системе без хлорорганического соединения и на системе ТМК–хлорциклогексан близкий уровень показателя текучести расплава согласуется с достаточно близкими величинами  $M_w$ . Показано, что при увеличении содержания гекс-1-ена как в случае сополимеризации на ТМК без промотора, так и ТМК с хлорциклогексаном наблюдается понижение  $M_n$  и еще большее возрастание показателя текучести расплава. Но наиболее существенное снижение ММ и соответственно повышение показателя текучести расплава происходит при использовании в качестве промотора хлорциклогексана. Для катализатора с ГХПК уровень показателя текучести расплава как гомополимера, так и сополимеров достаточно низкий и мало изменяется с повышением содержания гексена-1, а ММ имеет наиболее высокое значение. Полидисперсность как гомоПЭ, так и сополимеров практически не зависит от присутствия хлорорганического соединения в каталитической системе (табл. 15). Модификация ТМК исследуемыми промоторами не приводит к существенному изменению вида кривых

**Таблица 15.** Активность катализатора ТМК/триизобутилалюминий без промотора и в присутствии хлорциклогексан/ГХПК, а также некоторые характеристики образцов ПЭ [151]

Хлорорганическое соединение	Содержание гексен-1 в системе, моль/л	$w_G$ , кгПЭ/г кат ч	Показатель текучести расплава *	$M_w$	$M_w/M_n$	$T_{пл}$ , °С	Степень кристалличности, %
Без промотора	0	1.8	1.1	170	4.3	137.9	62
	0.16	4.3	2.0	145	3.9	130.3	55
	0.32	3.2	3.1	120	3.8	130.8	40
Хлорциклогексан	0	6.7	1.0	180	3.9	137.5	64
	0.16	7.0	2.7	140	3.8	133.7	54
	0.32	6.5	5.1	100	3.8	131.0	48
ГХПК	0	3.8	0.6	200	3.9	138.6	61
	0.16	5.2	1.1	165	3.8	134.5	54
	0.32	4.0	1.3	160	3.8	132.3	51

\* Нагрузка при 5.0 кг и температуре 190°C.

ММР. Кривые являются мономодальными для всех образцов полимеров [151]. Используемые в работе промоторы не оказывают влияния на термические свойства образующегося на ТМК полиэтилена.

Общее для всех исследованных каталитических систем – снижение средних ММ при введении гексена-1 вследствие увеличения роли процессов ограничения роста цепи при сополимеризации по сравнению с гомополимеризацией этилена. Уменьшение  $M_n$  при увеличении содержания гексена-1 в случае сополимеризации на ТМК и ТМК с хлорциклогексаном связано с высокой вероятностью участия  $\alpha$ -олефина в процессе ограничения роста цепи. В случае использования ГХПК такое заключение сделать нельзя, хотя вероятность ограничения роста цепи также выше в сополимеризации, чем при гомополимеризации этилена.

Механизм активирующего действия промоторов с подвижным атомом хлора на титан-магниево катализаторы Циглера–Натта ( $TiCl_4 \cdot MgCl_2 / R_3Al$ ) при полимеризации этилена является предметом дискуссий. В литературе существует несколько предположений.

1. Регенерация (реактивация) низкоактивных центров катализатора в результате окисления низковалентного титана [102, 126, 145].

2. Снижение восстановительной способности алюминийорганических соединений при замещении алкильных групп на атомы хлора в реакциях  $R_3Al$  с  $RC1$  и уменьшение скорости восстановительных процессов в каталитической системе [102]; это может изменять соотношение  $Ti^{2+}/Ti^{3+}$  в составе активных центров.

3. Образование при взаимодействии  $R_3Al$  с  $RC1$  небольшого количества кислот Льюиса ( $AlCl_2$ ,  $AlCl_3$ ) [102]; кислоты Льюиса могут связывать продукты, образующиеся в процессе полимеризации ( $R_2AlH$ ,  $R_2AlCl$  и т.д.), которые блокируют активные центры, тем самым повышая концентрацию центров роста [153].

4. Галоидоуглеводороды могут слабо координироваться на титановом центре, тем самым изменять его реакционную способность [131].

По мнению авторов [151], введение хлорорганического соединения в каталитической комплекс влияет на соотношение  $Ti^{2+}/Ti^{3+}$  в составе активного компонента катализатора, который формируется после взаимодействия ТМК с алюминийорганическим сокатализатором ( $i-Bu_3Al$ ). Исходя из этого, максимальная доля  $Ti^{2+}$  образуется в немодифицированном ТМК, доля  $Ti^{2+}$  уменьшается, а  $Ti^{3+}$  возрастает в ТМК/хлорциклогексан. Минимальная доля  $Ti^{2+}$  (максимальная –  $Ti^{3+}$ ), по-видимому, в катализаторе ТМК/ГХПК. Результаты DFT-моделирования позволили подтвердить [126, 145], что для богатых хлором промоторов окисление (реактивация) центра  $Ti^{2+}$  в  $Ti^{3+}$  становится термодинамически более выгодным.

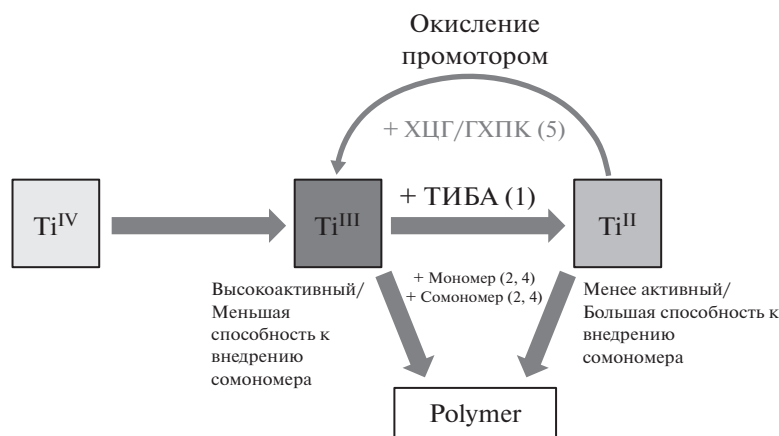
На основании данных работы [153] ТМК, содержащие в активном центре  $Ti^{2+}$ , имеют более высокую вероятность вхождения  $\alpha$ -олефина в полимерную цепь при сополимеризации с этиленом, чем системы ТМК/хлорорганическое соединение. В отсутствие в каталитической системе хлорорганического соединения доля активных центров, содержащих  $Ti^{2+}$ , выше, чем в системах с промотором. В работе [153] для катализаторов, содержащих  $Ti^{3+}$  получены значения  $r_1$  в диапазо-

не 100–114, что близко к данным для систем ТМК с хлорциклогексаном. В связи с этим значение  $r_1$  для немодифицированного ТМК, ниже, а содержание звеньев  $\alpha$ -олефина выше, чем у систем ТМК/хлорорганическое соединение, в которых в активных центрах преобладают соединения  $Ti^{3+}$ .

С точки зрения механистических аспектов действия хлорсодержащих промоторов, по мнению авторов [151], наблюдаемые изменения в структуре сополимера, по-видимому, обусловлены образованием более высококристаллического полимера при модификации катализатора. Очевидно, что при введении хлорорганического соединения в исходный ТМК происходит изменение концентрации менее активных центров с повышенной сополимеризующей способностью  $Ti^{2+}$  в более активные центры с меньшей сополимеризующей способностью  $Ti^{3+}$  и дальнейшим формированием полимера с высоким выходом и кристалличностью. Что касается чувствительности к водороду в процессе сополимеризации, то

предполагается, что в ТМК с хлорциклогексаном активные центры характеризуются повышенной лабильностью (повышенной вероятностью обрыва цепи), в то время как для ГХПК образуются активные центры с повышенной стабильностью (меньшей вероятностью обрыва цепи). Эту особенность можно объяснить другой причиной, а именно, природой углеводорода в хлорорганическое соединение. Циклические кольца в хлорциклогексане и ароматические в ГХПК, по-видимому, могут за счет координации создавать стерические затруднения для активного центра и снижать внедрение гекс-1-ена (низкое  $r_2$ ) или в случае ГХПК – влиять на взаимодействие с водородом (низкий показатель текучести расплава, повышенное значение  $M_w$ ).

Процесс сополимеризации этилена и гексена-1 на ТМК/триизобутилалюминий/хлорорганическое соединение представлен в работе [151] в виде следующих упрощенных реакций, представленных ниже.



(ХЦГ – хлорциклогексан, ТИБА – триизобутилалюминий).

В отсутствие хлорорганических соединений процесс протекает по следующим направлениям: 1 – образование активных центров ( $+i-Bu_3Al$ ), 2 – сополимеризация на  $Ti^{3+}$  (Monomers&Comonomers). 3 – дальнейший процесс восстановления титана ( $+i-Bu_3Al$ ), 4 – сополимеризация на  $Ti^{2+}$  (Monomers&Comonomers). При введении хлорорганических соединений добавляется новый процесс 5 – окисление  $Ti^{2+}$  и возврат какой-то доли титана к образованию новых активных центров в более высокой степени окисления  $Ti^{3+}$ . Кроме того, к направлению 1 необходимо добавить новый хлорорганический компонент – хлорциклогексан или ГХПК, поскольку повышение скорости процесса связано не только с окислением  $Ti^{2+} \rightarrow Ti^{3+}$ , но и с различным изменением констант сополимеризации, а также чувствительности к водороду. Это свидетельствует о большой

вероятности участия хлорциклогексан/ГХПК в формировании центров сополимеризации. Что касается чувствительности к водороду для ТМК с ГХПК, то нельзя исключать [146], что хлорорганическое соединение с бензольным кольцом в случае координации на активном центре может одновременно активировать за счет окисления хлором и создавать стерические затруднения при взаимодействии с гекс-1-еном и водородом.

Таким образом, литературные данные показывают, что среди исследованных хлорорганических соединений наибольшее повышение активности каталитических систем на основе ТМК вызывают циклические соединения с одним атомом хлора. Подобные различия с ванадиевыми системами обусловлены тем, что глубина и скорость восстановления соединений титана и ванадия различаются, так как восстановление ванадия

протекает гораздо быстрее. При этом сам  $TiCl_4$  нанесен на хлорид магния, который, как известно, также влияет на активность катализатора. В то же время для систем на основе  $TiCl_4-MgCl_2$ , в отличие от  $TiCl_3$ , хлорорганические соединения с числом атомов хлора более одного также влияет на процесс полимеризации, вызывая существенную активацию. Характеристики ПЭ в зависимости от используемого хлорорганического соединения, претерпевают заметные изменения. Особенно это наблюдается при сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами, когда встраиваемость сомономеров в структуру полимера несколько снижается.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре рассмотрены литературные данные, описывающие влияние хлорорганических соединений на полимеризацию диенов и олефинов под действием широко применяемых в промышленности катализаторов Циглера–Натта на основе неодима, ванадия и титана. Многие исследователи подчеркивали промотирующую роль атома хлора, который входит в состав активных центров катализаторов Циглера–Натта и обеспечивает важную функцию активации каталитической системы.

Отмечено разное влияние хлорсодержащих соединений – использование мультихлорированных соединений в неодимовой и ванадиевой системах благоприятно сказывается на их каталитических свойствах. Напротив, для титан-магниевого катализатора высокоэффективными являются моноклорированные соединения. Важную роль играют и углеводородные заместители в хлорсодержащих соединениях: так, например, наличие циклических и ароматических колец является ключевым фактором, влияющим на лигандное окружение активных центров катализаторов и скорость полимеризации.

Применение промоторов, разумеется, не решит всех вопросов, которые возникают при создании новых полиолефиновых технологий и продуктов, но могут существенно повысить производительность катализаторов, улучшить молекулярно-массовые характеристики, композиционную однородность и микроструктуру полимеров.

Работа выполнена при поддержке Гос. задания ИНХС РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sauter D.W., Taoufik M., Boisson C. // *Polymers*. 2017. V. 9. № 6. P. 185.
2. Jubinville D., Esmizadeh E., Saikrishnan S., Tzoganakis C., Mekonnen T. // *Sust. Mater. Technol.* 2020. V. 25. P. e00188.
3. Ricci G., Leone G. // *Polyolefins J.* 2014. V. 1. № 1. P. 43.
4. Ricci G., Pampaloni G., Sommazzi A., Masi F. // *Macromolecules*. 2021. V. 54. № 13. P. 5879.
5. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 10. С. 1653.
6. *Ziegler Catalysts: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements* / Ed. by G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger. New York: Springer, 1995.
7. Ziegler K., Gellert H., Holzkamp E., Wilke G. // *Brennstoffe*. 1954. B. 35. S. 321.
8. Ziegler K. // *J. Petr. Refiner.* 1955. V. 34. № 8. P. 111.
9. Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H. // *Angew. Chem.* 1955. B. 67. S. 426, 541.
10. Natta G., Corradini P. // *Rend. Accad. Naz. Lincei VIII*. 1955. V. 19. № 5. P. 239.
11. Natta G., Corradini P. // *J. Polym. Sci.* 1956. V. 20. P. 251.
12. Natta G. // *J. Polym. Sci.* 1957. V. 26. P. 120.
13. Natta G., Corradini P., Porri L. // *Rend. Accad. Naz. Lincei VIII*. 1956. V. 20. P. 728.
14. Natta G. // *Rubber Plastics Age*. 1957. V. 38. P. 495.
15. Natta G., Porri L., Mazzei A., Morero D. // *Chim. e Ind. (Milan)*. 1959. V. 41. № 5. P. 398.
16. Baier M.C., Zuideveld M.A., Mecking S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 37. P. 9722.
17. Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 3. P. 1398.
18. Stalzer M.M., Delferro M., Marks T.J. // *Catal. Lett.* 2015. V. 145. P. 3.
19. Mohite A.S., Rajpurkar Y.D., More A.P. // *Polym. Bull.* 2021. V. 79. P. 1309.
20. Zanchin G., Leone G. // *Progr. Polym. Sci.* 2021. V. 113. P. 101342.
21. Kumawat J., Gupta V.K. // *Polym. Chem.* 2020. V. 11. № 38. P. 6107.
22. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М. // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 10. С. 1680.
23. *The Stereo Rubbers* / Ed. by W. Saltman. New York: Wiley-Interscience, 1977.
24. Taniike T., Terano M. // *Adv. Polym. Sci.* 2013. № 257. P. 81.
25. Trischler H., Höchfurtner T., Ruff M., Paulik C. // *Kinet. Catal.* 2013. V. 54. № 5. P. 559.
26. Salakhov I., Akhmetov I., Kozlov V. // *Polymer Science B*. 2011. V. 53. № 7–8. P. 385.
27. Nifant'ev I.E., Salakhov I.I., Ivchenko P.V. // *Molecules*. 2022. V. 27. № 21. P. 7164.
28. Yu G., Chen W., Wang Y. // *Kexue Tongbao*. 1983. V. 28. № 7. P. 408.
29. Yu G., Chen W., Wang Y. // *Kexue Tongbao*. 1984. V. 29. № 3. P. 421.
30. Qian H., Yu G., Chen W. // *Gaofenzi Tongxun*. 1984. № 3. P. 226.
31. Chen W., Xiao S., Wang Y., Yu G. // *Kexue Tongbao*. 1984. V. 29. № 7. P. 892.
32. Маркевич И.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // *Докл. АН СССР*. 1983. Т. 268. № 4. С. 892.

33. Яковлев В.А., Воллерштейн Е.Л., Черезова Л.С., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 6. С. 1422.
34. Гайлюнас Г.А., Биктимиров Р.Х., Хайруллина Р.М., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 6. С. 1385.
35. Гайлюнас Г.А., Биктимиров Р.Х., Савельева И.Г. Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений. Уфа: Ин-т химии Башкирского филиала АН СССР, 1987.
36. Shen Z., Ouyang J., Wang F., Hu F., Yu F., Qian B. // Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 12. P. 3345.
37. Shen Z., Ouyang J. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. / Ed. by K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. Elsevier Sci. Publ. 1987. V. 9. P. 395.
38. Yang J., Hu J., Feng S., Pan E., Xie D., Zhong C., Ouyang J. // Sci. Sin. 1980. V. 23. № 6. P. 734.
39. Gallazzi M.C., Bianchi F., Depero L., Zocchi M. // Polymer. 1988. V. 29. № 8. P. 1516.
40. Mazzei A. // Macromol. Chem. 1981. B. 182. № 4. S. 61.
41. Ceausescu E., Dimonie M., Fieroiu V., Hubca G., Gruber V., Badea E., Vladulescu V., Verestoi A., Iovu H., Vasile I. // Rev. Roum. Chim. 1989. V. 34. № 1. P. 5.
42. Санягин А.А., Кормер В.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1209.
43. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
44. Пат. 3794604 США // РЖХим. 1975. С279П.
45. Throckmorton M.C. // Kautsch. Gummi Kunstst. 1969. B. 22. № 6. S. 293.
46. Пат. 2011543 ФРГ // Chem. Abstrs. 1971. 13981y.
47. Пат. 2399447 Франция // РЖХим. 1980. С379П.
48. Пат. 2833721 ФРГ // Chem. Abstrs. 1979. 169316b.
49. Quirk R.P., Kells A.M. // Polym. Int. 2000. V. 49. № 7. P. 751.
50. Liao Y., Lin X., Zhang S. Пат. 85101899 Китай // Chem. Abstrs. 1986. V. 105. № 26. P. 227542.
51. Yang C., Zheng Y., Wang F. // Hecheng Xiangjiao Gongue. 1987. V. 10. № 6. P. 409.
52. Liao Y., Zhang S., Liu X. // Yingyong Huaxue. 1987. V. 4. № 1. P. 13.
53. Liao Y., Zhang S., Liu X. // Yingyong Huaxue. 1988. V. 5. № 2. P. 34.
54. Pan E., Zhong C., Xie D., Ouyang J. // Huaxue Xuebao. 1982. V. 40. № 4. P. 301.
55. Friebe L., Nuyken O., Obrecht W. // Neodymium Based Ziegler Catalysts – Fundamental Chemistry / Ed. by O. Nuyken Munich: Springer, 2006.
56. Friebe L., Nuyken O., Windisch H., Obrecht W. // Macromol. Chem. Phys. 2002. № 203. P. 1055.
57. Witte J. // Angew. Makromol. Chem. 1981. № 94. P. 119.
58. Friebe L., Windisch H., Nuyken O., Obrecht W. // Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2004. 41. P. 245.
59. Friebe L., Muller J.M., Nuyken O., Obrecht W. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2006. 43. P. 11.
60. Черненко Г.М., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 637.
61. Dong W., Endo K., Masuda T. // Macromol. Chem. Phys. 2003. № 204. P. 104.
62. Jenkins D.K. // Polymer. 1985. V. 26. № 1. P. 152.
63. Пат. 2206577 Россия. 2001 // Б.И. 2003. С08F136/06.
64. Zhang Q., Ni X., Shen Z. // Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2004. № 41. P. 39.
65. Zhang Q., Ni X., Shen Z. // Polym. Int. 2002. № 51. P. 208.
66. Пат. 2268894 Россия 2004 // Б.И. 2006. С08F4/14.
67. Ахметов И.Г., Махиянов Н.К., Салахов И.И., Хачатуров А.С. // Каучук и резина. 2007. № 5. С. 2.
68. Knauf T., Braubach W. Pat. 1095952 Eur. 2001.
69. Knauf T., Braubach W. // Chem. Abstr. 2001. V. 134. № 312297.
70. Jang Y.C., Kwag K.H., Kim P.S. Pat. 2000032230 Korean. 2000.
71. Jang Y.C., Kwag K.H., Kim P.S. // Chem. Abstrs. 2002. V. 136. № 341170.
72. Sone T., Hattori I., Yamazaki D., Nonaka K. Eur. pat. 1099710 2001.
73. Sone T., Hattori I., Yamazaki D., Nonaka K. // Chem. Abstrs. 2001. V. 134. № 354405.
74. Ishino Y., Nakayama S., Mori Y., Hattori I. Pat. 6391990 USA. 2003.
75. Ishino Y., Nakayama S., Mori Y., Hattori I. // Chem. Abstrs. 2000. V. 133. № 151837.
76. Wilson D.J. // J. Polym. Sci. A. 1995. V. 33. P. 2505.
77. Монаков Ю.Б., Биешев Я.Х., Берг А.А., Рафииков С.Р. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 5. С. 1125.
78. Рафииков С.Р., Монаков Ю.Б., Биешев Я.Х., Валитова И.Ф., Муринов Ю.И., Толстиков Г.А., Никитин Ю.И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 5. С. 1174.
79. Shokri A., Talebi S., Salami-Kalajahi M. // Polym. Bull. 2020. V. 77. P. 5245.
80. Wang F., Liu H., Zheng W., Guo J., Zhang C., Zhao L., Zhang H., Hu Y., Bai C., Zhang X. // Polymer. 2013. V. 54. P. 6716.
81. Quirk R.P., Kells R.P., Yunlu K., Cuif J.P. // Polymer. 2000. № 41. P. 5903.
82. Mello I.L., Coutinho F.M.B. // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 112. P. 1496.
83. Manuiko G.V., Salakhov I.I., Aminova G.A., Akhmetov I.G., Dyakonov G.S., Bronskaya V.V., Demidova E.V. // Theor. Found. Chem. Eng. 2010. V. 44. № 2. P. 139.
84. Taube R. // Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by W. Kaminsky. Berlin; Heidelberg; New York: Spring-Verlag, 1999.
85. Авдеева О.Г., Маркевич И.Н., Шараев О.К., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 3. С. 641.
86. Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Дувакина Н.В., Глушков Е.А., Пономарева О.А., Спирихин Л.В. // Polymer Science A. 2001. V. 43. № 2. P. 91.
87. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 378.
88. Гольштейн С.Б., Яковлев В.А., Бондаренко Г.Н., Ямпольский Ю.П., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 3. С. 657.

89. *Воллерштейн Е.Л., Глебова Н.Н., Гольштейн С.Б., Завадовская Э.Н., Шараев О.К., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгопоск Б.А.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 4. С. 860.
90. *Akhmetov I.G., Kozlov V.G., Salakhov I.I., Sakhabutdinov A.G., D'yakonov G.S.* // Int. Polym. Sci. And Tech. 2010. V. 37.
91. *Салахов И.И.* Дис. ... канд. тех. наук. Казань: Казанский национальный исслед. технол. ун-т, 2009.
92. *De León R.D., Corral F.S., Enríquez-Medrano F.J., Ibarra G.B., Martínez P.L., Gámez F.H., López-González H.R., De Valle L.F.R.* // Int. J. Polym. Sci. 2016. P. 1.
93. *Zolotarev V.L., Markov B.A., Yartseva T.A.* // Int. Polym. Sci. Tech. 2013. V. 40. № 11. P. 17.
94. *Аксенов В.И., Галибеев С.С., Аширов Р.В., Тихомирова И.Н., Казаков Ю.М., Максимов Д.А., Каблов В.Ф.* Координационная полимеризация бутадиена-1,3 на различных каталитических системах. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2011.
95. *Hagen H., Boersma J., van Koten G.* // Chem. Soc. Rev. 2002. V. 31. № 6. P. 357.
96. *Wu J.-Q., Li Y.-S.* // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. № 19–20. P. 2303.
97. *Redshaw C.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. № 24. P. 5595.
98. *Nomura K., Zhang S.* // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 3. P. 2342.
99. *Zambelli A., Sessa I., Grisi F., Fusco R., Accomazzi P.* // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. № 5. P. 297.
100. *Soshnikov I.E., Semikolenova N.V., Shubin A.A., Bryliakov K.P., Zakharov V.A., Redshaw C., Talsi E.P.* // Organometallics. 2009. V. 28. № 23. P. 6714.
101. *Bravaya N.M., Faingol'd E.E., Badamshina E.R., Sanginov E.A.* // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 1. P. 1.
102. *Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С.* Полимеризация на комплексных металлорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
103. *Zhang H.X., Hu Y.M., Zhang C.Y., Lee D.H., Yoon K.B., Zhang X.Q.* // Catal. Commun. 2016. V. 83. P. 39.
104. *Karol F.J., Kao S.C., Cann K.J.* // Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. P. 2541.
105. *Adisson E., Deffieux A., Fontanille M., Bujadoux K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. P. 1033.
106. *D'Agnillo L., Soares J.B.P., van Doremaele G.H.J.* // Macromol. Mater. Eng. 2005. V. 290. P. 256.
107. *Reinking M.K., Bauer P.D., Seyler J.W.* // J. Appl. Catal. A. 1999. V. 189. P. 23.
108. *van Duin M., van Doremaele G., van der Aar N.* // Rubber World. 2018. 258. P. 20.
109. *Gumboldt A., Helberg J., Schleitzer G.* // Makromol. Chem. 1967. V. 101. P. 229.
110. *Christman D.L.* // J. Polym. Sci. A. 1972. V. 10. P. 471.
111. *Marie G.J., Mornet Ph.J.* // Rev. Gen. Caoutch. Plast. 1971. V. 48. № 10. P. 1016.
112. *Zohuri G.H., Vakili M., Jamjah R., Ahmadjo S., Nekomanesh M.* // Rubber Chem. Technol. 2005. V. 78. P. 682.
113. *Evens G., Pijpers E., Seevens R.* Eur. pat. 0044119B1. 1985.
114. *van Doremaele G., Hazen J.* NASCRE1, First North American Symposium on Chemical Reaction Engineering. Houston, USA. 2001.
115. *Evens G.G., Pijpers E.M.J., Seevens R.H.M.* // Transition Metal Catalyzed Polymerizations / Ed. by R. Quirk. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1988.
116. *Hao X., Zhang C., Li L., Zhang H., Hu Y., Hao D., Zhang X.* // Polymers. 2017. V. 9. № 8. P. 325.
117. *Salakhov I., Tkacheva E., Kozlov V., Galanina D., Sakhabutdinov A.* // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 20916.
118. *Cozewith C., Ver Strate G.* // Macromolecules. 1971. V. 4. № 4. P. 482.
119. *Fineman M., Ross S.D.* // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 259.
120. *Karasev V.N., Minsker K.S.* // Polym. Sci. USSR. 1971. V. 13. P. 1652.
121. *Подольный Ю.Б., Соловьева Г.В., Каменев Ю.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2767.
122. *Mayo F.R., Lewis F.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1594.
123. *Bhargava R., Wang S.Q., Koenig J.* // Liquid Chromatography / FTIR Microspectroscopy / Microwave Assisted Synthesis. Advances in Polymer Science. Springer, Berlin, Heidelberg, 2003. V. 163.
124. *Mikenas T.B., Zakharov V.A., Nikitin V.E., Echevskaya L.G., Matsko M.A.* // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. P. 2210.
125. *Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Cherepanova S.V., Zakharov V.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. P. 2558.
126. *Bahri-Laleh N., Arabi H., Mehdipor-Ataei S., Nekoomanesh-Haghighi M., Zohuri G., Seifali M., Akbari Z.* // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 123. P. 2526.
127. *Abedi S., Majdabadi-Farahani N., Daftari-Besheli M., Ghasempour H., Azadi F.* // Polym. Bull. 2015. V. 72. P. 2377.
128. *Rosário Ribeiro M., Deffieux A., Fontanille M., Portela M.F.* // Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. P. 3833.
129. *Spitz R., Pasquet V., Patin M., Guyot A.* // Ziegler Catalysts / Ed. by G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger. Berlin; Heidelberg: Springer, 1995.
130. *Linda N. Winslow.* Pat. 5534472 USA. 1996.
131. *Luo H.K., Tang R.G., Yang H., Zhao Q.F., An J.Y.* // Appl. Catal. A. Gen. 2000. V. 203(2). P. 269.
132. *Farrer D.K.* Pat. 6646073 USA. 2003.
133. *Bahri-Laleh N., Abbas-Abadi M.S., Haghighi M.N., Akbari Z., Mohammad R.T., Mirjahanmardi S.H.* // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 117(3). P. 1780.
134. *Abedi S., Azadi F., Daftari-Besheli M., Majdabadi-Farahani N., Safinejad A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 40189.
135. *Abbas-Abadi M.S.* // Designed Monomers and Polymers. 2017. V. 20. P. 524.
136. *Gholami Y., Abdouss M., Abedi S., Azadi F., Baniani P., Arsalanfar M.* // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2018. V. 13. P. 412.
137. *Abbas-Abadi M.S., Rashedi R., Sepahi A., Farhadi A., Biglarkhani M.* // Iran Polym. J. 2020. V. 29. P. 659.



138. *Bazgir H., Abbas-Abadi M.S., Haghghi M.N., Darounkola M.R.R., Issaabadi Z.* // *J. Polym. Res.* 2021. V. 28. P. 301.
139. *Beran D.L., Cann K.J., Jorgensen R.J.* Eur. pat. 120501. 1984.
140. *Karol F.J.* WO 88 02377. 1988.
141. *Nicoletti J.W., Cann K.J., Karol F.J.* Eur. pat. 286001. 1988.
142. *Cann K.J., Karol F.J., Lee K.H.* Pat. 4892853 USA. 1990.
143. *Cann K.J.* // *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1991. V. 64. P. 106.
144. *Cann K.J., Nicoletti J.W., Karol F.J.* Pat. 5442018 USA. 1995.
145. *Bahri-Laleh N., Correa A., Mehdipour-Ataei Sh., Arabi H., Haghghi M.N., Zohuri G., Cavallo L.* // *Macromolecules.* 2011. V. 44. № 4. P. 778.
146. *Крыжановский А.В., Иванчев С.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 7. С. 1383.
147. *Крыжановский А.В., Захаров П.С., Богданов-Катков Н.В., Поляков А.А., Иванчев С.С.* // *Пласт. массы.* 1988. № 4. С. 20.
148. *Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L.* // *Sci. Adv.* 2017. V. 3.
149. *Gupta P., Wilkes G.L., Sukhadia A.M., Krishnaswamy R.K., Lamborn M.J., Wharry S.M., Tso C.C., DesLauriers P.J., Mansfield T., Beyer F.L.* // *Polymer.* 2005. V. 46.
150. *Meng W., Li H., Li J., Chen B.* // *J. Korean Chem. Soc.* 2011. V. 55. № 4. P. 673.
151. *Salakhov I.I., Mikenas T.B., Zakharov V.A., Kozlov V.G., Matsko M.A., Suslova T.N.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 10335.
152. *Салахов И.И., Сахабутдинов А.Г., Батыршин А.З., Шайдуллин Н.М., Бородин Р.Г., Михайлов В.Н., Назаров В.В., Хакимова Т.М., Волков В.Л., Сулова Т.Н.* Пат. 2759723 Россия. 2021.
153. *Mikenas T.B., Tregubov A.A., Zakharov V.A., Echevskaya L.G., Matsko M.A.* // *Polimery.* 2008. V. 53. P. 353.