

КОМПЛЕКСЫ Ti(+4) С ДИОЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ OSSO-ТИПА – КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

© 2023 г. В. А. Тускаев^{1,2,*}, С. Ч. Гагиева^{1,2,*}, К. Ф. Магомедов¹, М. Д. Евсеева¹,
Е. Г. Кононова², Д. А. Давыдов¹, И. В. Каранди², В. С. Богданов², Б. М. Булычев¹

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

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119334 Россия

³ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393, Россия

⁴ ФИЦ Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991, Россия

*E-mail: sgagieva@yandex.ru

Поступила в редакцию 7 ноября 2023 г.

После доработки 5 декабря 2023 г.

Принята к публикации 8 декабря 2023 г.

Синтезированы новые комплексы титана(+4) с лигандами OSSO-типа. Показано, что все синтезированные соединения в присутствии Al/Mg-активаторов $\{Et_2AlCl/Bu_2Mg\}$ и $\{Et_3Al_2Cl_3/Bu_2Mg\}$ катализируют реакцию полимеризации этилена ($2554 \text{ кг}_{\text{ПЭ}}/(\text{моль}[M] \cdot \text{ч} \cdot \text{атм.})$) с образованием сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с молекулярной массой до 7.6×10^6 Да. Полученные образцы СВМПЭ характеризуются высокими значениями температуры плавления (до 143°C) и степени кристалличности (до 84%). Показано, что полимеры можно перерабатывать безрастворным методом в высокопрочные и высокомодульные ориентированные пленочные нити (разрывное напряжение до 2.2 ГПа, модуль упругости – до 127.7 ГПа). Показано, что синтезированные соединения являются эффективными пре-катализаторами синтеза этилен-пропиленовых сополимеров (значение каталитической активности – до $408 \text{ кг}_{\text{сополимер}}/(\text{моль}[M] \cdot \text{ч} \cdot \text{атм.})$ с высоким внедрением пропилена в состав сополимера (до 37%).

Ключевые слова: комплексы титана(+4), органические лиганды, катализ, полимеризация, олефины, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, сополимеры

DOI: 10.31857/S0028242123060096, **EDN:** RTRYXQ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и этилен-пропиленовые сополимеры – перспективные материалы, которые благодаря своим уникальным свойствам находят применение в различных отраслях промышленности [1–4]. К сожалению, имеется ряд причин, сдерживающих их производство и более широкое применение. Основная из них заключается в сложности переработки СВМПЭ в конкретное изделие. Большая молекулярная масса полимера и наличие трехмерной сетки зацеплений макромолекул приводит к очень высокой вязкости его расплава, что существенно затрудняет возможность использования традиционных для технологии полимеров методов переработки – экструзии, горячего прессования и т.п.

В настоящее время усилия специалистов, занимающихся синтезом полиолефинов, направлены на разработку методов получения непереплетенного СВМПЭ, который можно перерабатывать безрастворным методом в высокопрочные высокомодульные материалы. Экономические преимущества такого метода, по сравнению с известным методом гель-формования, очевидны. Поставленная задача может быть решена либо изменением технологических параметров проведения процесса полимеризации (снижение концентрации катализатора, температуры процесса и давления мономера), либо разработкой специфических для этого процесса каталитических систем [5–7]. Например, на основе пост-металлоценовых пре-катализаторов, от-

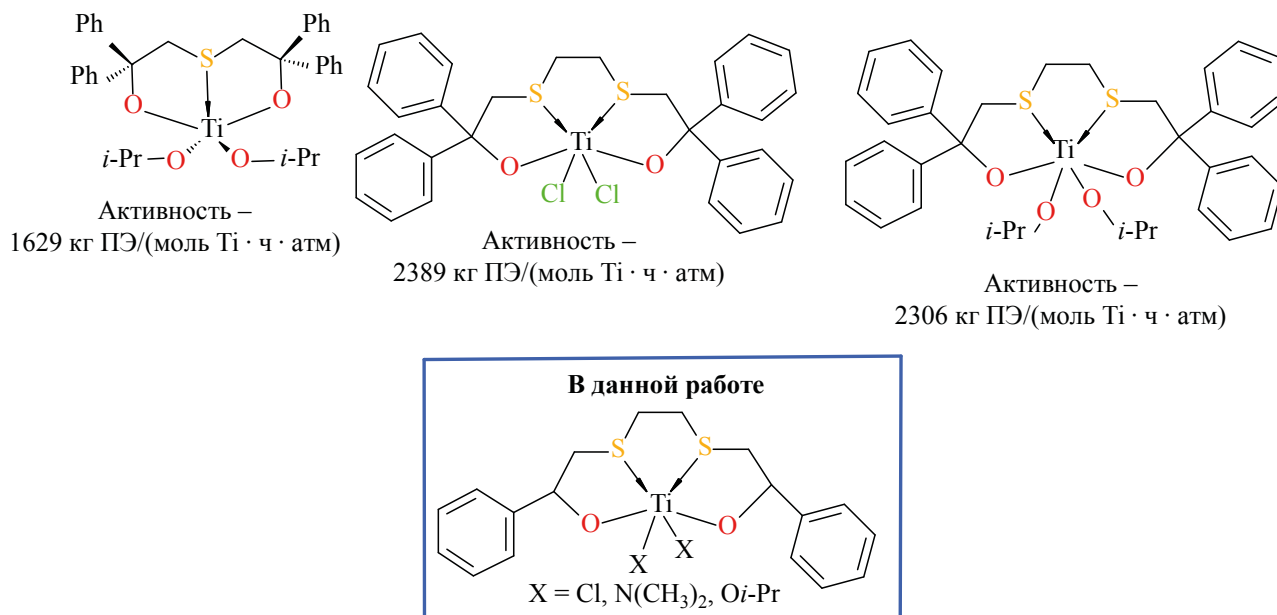


Рис. 1. Примеры комплексов титана(+4) с лигандами OSSO-типа, активных в полимеризации олефинов.

личающихся от металлоценовых и классических пре-катализаторов Циглера–Натты бесконечной вариабельностью их каталитических свойств в реакциях со-, олиго- и полимеризации олефиновых углеводородов.

Анализируя данные по современному состоянию исследований таких пре-катализаторов, приведенных в обзорах [8–11], можно отметить, что наиболее часто для реализации этой задачи используют комплексы металлов четвертой группы с хелатирующими лигандами ON-типа. Однако, наличие у этого лиганда реакционноспособного иминного фрагмента $-C=N-$, легко вступающего во взаимодействие с большими избытками алюминийорганических активаторов, существенно влияет на кинетику процесса полимеризации, что указывает на изменение состава и структуры активного центра вплоть до его быстрой и полной дезактивации. Очевидный путь устранения этого недостатка – использование лигандов, более устойчивых к вторичным реакциям, например лигандов диольного типа.

Ранее [12, 13] нами было показано, что координационные соединения титана(+4) с лигандами OSO- и OSSO-типов (рис. 1) (в присутствии двухкомпонентного сокатализатора $\{Et_2AlCl + Bu_2Mg\}$) проявляют каталитическую активность до 1630 кг ПЭ/моль Ti/ч с образованием СВМПЭ,

молекулярная масса (ММ) которых достигает 10–11 млн Да. Эти же системы в сополимеризации этилена с пропиленом приводят к образованию сополимеров, содержащих до 43 мол. % пропиленовых звеньев.

Регулирование стерической нагрузки атома кислорода в бензильном положении может отразиться на свойствах сополимера, поскольку более объемный сомономер (в данном случае пропилен) будет испытывать трудности доступа к каталитическому центру.

Цель данной работы – получение комплексов титана(+4) с более простым и более доступным лигандом OSSO-типа, исследование их каталитической активности в составе систем с бинарными магний-алюминиевыми активаторами и изучение физико-механических свойств получаемых полимеров. Изучена возможность полученных нами комплексов титана(+4) синтезировать СВМПЭ и показана возможность его переработки в высокопрочные высокомодульные ориентированные пленочные нити.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции с соединениями, неустойчивыми на воздухе, проводили в атмосфере аргона с использованием техники Шленка. Аргон

дополнительно очищали с использованием колонок Super Clean™. Использовали: 1,2-этандитиол; боргидрид натрия; Et_2AlCl (в виде 1 М раствора в смеси гексанов); $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (в виде 1 М раствора в гептане); Bu_2Mg – 1 М раствор в гексане (все вещества фирмы «Sigma-Aldrich», США).

В качестве растворителей использовали толуол и *n*-гептан (ос.ч., фирма Компонент реактив, Россия), которые дополнительно очищали перегонкой над Na /бензофенонкетилем.

Спектры ЯМР регистрировали на приборах «Bruker Avance-300» и «Bruker Avance-400» (Германия). Химические сдвиги приведены в м.д. и даны относительно сдвига ТМС, принимаемого за ноль, с использованием сигнала от растворителя CDCl_3 .

Элементный анализ проводили на приборах «Carlo Erba-1106» и «Carlo Erba-1108» в микроаналитической лаборатории в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова.

Масс-спектры регистрировали на квадрупольном масс-спектрометре FINNIGAN MAT INCOS 50 (США); условия – прямой ввод, электронный удар, энергия ионизации 70 эВ.

Синтез 2,2'-(этан-1,2-дитио)бис(1-фенилэтан-1-ол) (**1**) был осуществлен по методике [14].

Синтез комплексов титана

Синтез 2,2'-(этан-1,2-дитио)бис(1-фенилэтан-1-олят)титан(+4)дихлорид (2). В пробирку Шленка поместили 0.23 г (0.10 ммоль) $\text{TiCl}_2(\text{O}-i\text{Pr})_2$ и 5 мл толуола. К раствору по каплям добавили раствор 0.33 г (0.10 ммоль) соединения **1** в 10 мл толуола. Полученный раствор бежевого цвета перемешивали 12 ч. Реакционную смесь упарили в вакууме, растворили в 5 мл гептана и 5 мл толуола, охладили до -25°C и оставили на 48 ч до выпадения осадка. Образовавшийся мелкодисперсный осадок отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 0.32 г (71%). Найдено (%): С 47.88; Н 4.44; S 14.17; Cl 15.67; Ti 10.58. Для $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Ti}$ (449.98) вычислено (%): С 47.91; Н 4.47; S 14.21; Cl 15.71; Ti 10.61. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 7.56–7.34 (м, 10H, Ph); 4.98–4.85 (м, 2H, CH); 3.22–3.18 (м, 4H, CH_2); 2.99–2.87 (м, 4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 140.98; 129.25; 129.15; 128.93; 128.87; 128.77; 75.89; 33.99; 27.60; 25.58.

Синтез 2,2'-(этан-1,2-дитио)бис(1-фенилэтан-1-олят)титан(+4)бис(диметиламина) (3). В пробирку Шленка поместили 0.22 г (0.10 ммоль) $\text{Ti}(\text{NCH}_3)_2$ и 5 мл толуола и охладили раствор до -15°C . К раствору по каплям добавили раствор 0.33 г (0.10 ммоль) соединения **1** в 5 мл толуола. Полученный раствор желтого цвета перемешивали 6 ч и оставили при -15°C на 24 ч. Реакционную смесь упарили в вакууме, растворили в 5 мл гептана и 2 мл толуола, охладили смесь до -25°C ; выпавший мелкодисперсный осадок отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 0.32 г (71%). Найдено (%): С 56.38; Н 6.85; N 5.96; S 13.64; Ti 10.17. Для $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Ti}$ (468.50) вычислено (%): С, 56.40; Н, 6.88; N, 5.98; S, 13.69; Ti, 10.22.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 7.31–7.18 (м, 10H, Ph); 4.73–4.68 (м, 2H, CH); 2.95–2.85 (м, 4H, CH_2); 2.70–2.62 (м, 4H, CH_2); 2.56 (с, 12H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 138.54; 128.07; 127.95; 127.18; 70.01; 43.66; 36.83; 29.74.

Синтез 2,2'-(этан-1,2-дитио)бис(1-фенилэтан-1-олят)титан(+4)диизопропоксида (4). В пробирку Шленка добавили 0.28 г $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ (0.10 ммоль) добавили 2 мл толуола. К полученному раствору небольшими порциями добавили раствор 0.33 г (0.10 ммоль) соединения **1** в 10 мл толуола. Полученный раствор перемешивали 12 ч. Реакционную смесь упарили в вакууме, растворили в 5 мл гептана и 5 мл толуола, охладили смесь до -25°C и оставили на 48 ч до выпадения осадка. Образовавшийся мелкодисперсный осадок отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 0.32 г (71%). Найдено (%): С 57.78; Н 6.85; S 12.84; Ti 9.55. Для $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{S}_2\text{Ti}$ (498.14) вычислено (%): С 57.82; Н 6.87; S 12.86; Ti 9.60.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 7.56–7.34 (м, 10H, Ph); 4.98–4.85 (м, 2H, CH); 4.25 (м, 2H, CH); 3.44–3.38 (м, 4H, CH_2); 2.90–2.82 (м, 4H, CH_2); 1.25 (с, 6H, CH_3); 1.20 (с, 6H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 140.22; 135.55; 134.98; 134.91; 134.80; 133.95; 77.25; 70.38; 40.09; 32.74; 22.97.

Полимеризация этилена

Процесс проводили в реакторе объемом 450 мл (Parr Instrument Co.), оборудованном магнитной мешалкой и входами для загрузки компонентов

каталитических систем и этилена при общем давлении паров этилена и толуола 1.7 атм. В реактор загружали 100 мл толуола и необходимое количество сокатализатора и реакционную смесь насыщали этиленом. Полимеризацию начинали введением раствора пре-катализатора в толуоле. Во время полимеризации давление этилена поддерживали постоянным. Полимеризацию останавливали добавлением в реактор 20 мл изопропанола. Полимер отфильтровывали, промывали смесью изопропанола и 10% HCl и сушили в вакууме при 70° С до достижения постоянного веса.

Средневязкостные молекулярные массы образцов СВМПЭ определяли вискозиметрическим методом по формуле $M_w = 5.37 \times 10^4 [\eta]^{1.37}$; методика приведена в монографии [15]. ДСК-измерения проводили на калориметре DSC-822e (Mettler-Toledo, Швейцария) при втором плавлении образцов; скорость нагрева составляла 10°С/мин. Степень кристалличности (χ) определяли по данным ДСК по формуле $\chi = \Delta H_m / 288 \times 100\%$, где ΔH_m – энтальпия плавления образца, 288 Дж/г – значение $\Delta H_{100\%}$ – энтальпии плавления полностью кристаллического полиэтилена.

Анализ сополимеров проводили методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) при 135°С на хроматографе Waters GPCV-2000 (США), оснащенный двумя колонками (PLgel, 5 мкм и Mixed-C, 3007.5 мм) и рефрактометром. В качестве растворителя использовали 1,2,4-трихлорбензол; скорость элюирования составляла 1 мл/мин.

Высокопрочные и высокомодульные пленочные нити получены и исследованы в соответствии с работами [16–19].

Сополимеризация этилена и пропилена

Процесс проводили в реакторе из нержавеющей стали емкостью 300 мл, оборудованном механической мешалкой и стальной капельной воронкой с выравнивателем давления. Перед началом полимеризации реактор нагревали до 110°С в вакууме в течение 1 ч и снова заполняли аргоном. Необходимое количество раствора ди-*n*-бутилмагния вводили в реактор с помощью шприца. В предварительно охлажденный до 0°С реактор конденсировали необходимое количество пропилена с использованием расходомера. Затем в реактор подавали этилен

до общего давления 7 атм состав смеси $C_2/C_3 = 60 : 40$. Реакцию начинали введением раствора катализатора и алюминийорганического активатора в толуоле из капельной воронки. Во время процесса полимеризации этилен непрерывно подавали в реактор для поддержания постоянного давления. По прошествии заданного времени подача этилена прекращалась и давление газа сбрасывалось. В реактор вводили смесь изопропанола и 10% соляной кислоты; осажденные полимеры фильтровали, многократно промывали водой и спиртом и сушили на воздухе в течение 6–24 ч, а затем в вакуумном сушильном шкафу при температуре ниже 70°С в течение 6 ч до постоянной массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе в синтезах комплексов Ti(+4) в качестве стабилизирующего лиганда использован слабо экранированный диольный лиганд OSSO-типа – соединение **1**. Комплексы титана **2–4** синтезированы прямым взаимодействием лиганда с $TiCl_2(OiPr)_2$, $Ti(N(CH_3)_2)_4$ и $Ti(OiPr)_4$ в толуоле (рис. 2). Состав и строение комплексов установлено методами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии. В 1H ЯМР спектре комплексов **2–4**, помимо сигналов протонов лиганда, наблюдаются сигналы, отнесенные к двум диметиламино- (для соединения **2**) или *изо*-пропоксидным группам (для соединения **3**).

В ИК-спектрах синтезированных координационных соединений комплексов наблюдаются полосы поглощения при 674 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний связи сера–титан, а также при 750 cm^{-1} , относящиеся к связи кислород–титан.

Каталитические свойства всех синтезированных комплексов в составе систем с алюминий- и магнийорганическими соединениями были изучены в реакциях полимеризации этилена в СВМПЭ (табл. 1) и сополимеризации этилена с пропиленом.

Эти исследования показали, что все комплексы успешно активируются бинарными смесями $3Et_2AlCl + Bu_2Mg$ и $Et_3Al_2Cl_3 + Bu_2Mg$ и практически все системы проявляют достаточно высокую активность в реакции полимеризации этилена, причем более высокую, чем было найдено для пре-катализаторов с OSO- и OSSO-типа с четырьмя фенильными группами [12, 13]. Наиболее значимые

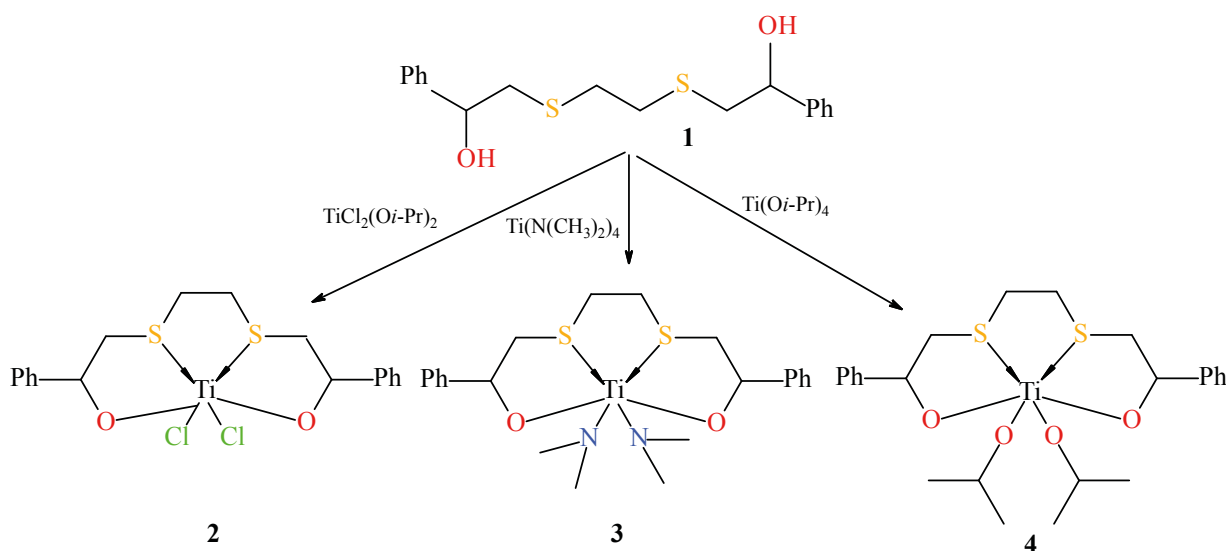


Рис. 2. Схема синтеза комплексов титана 2–4.

результаты, полученные при этом исследовании, приведены в табл. 1 и графически на рис. 3.

Из табл. 1 и рис. 3 видно, что в зависимости от природы уходящей при алкилировании металла группы (Cl, OiPr, NR_2) значения каталитической активности значительно изменяются. Так, лучшие результаты по активности были получены для титанового комплекса **4** при его активации смесью $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{Bu}_2\text{Mg}$ – $2554 \text{ кг ПЭ} \cdot \text{моль}(\text{Ti})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Близкие к ним значения получены и для каталитических систем на основе комплекса **2**. В то же

время для комплекса **3** с диметилиминными уходящими лигандами наблюдаются более низкие значения каталитической активности – $686 \text{ кг ПЭ} \cdot \text{моль}(\text{Ti})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (активация $\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$) и $1977 \text{ кг ПЭ} \cdot \text{моль}(\text{Ti})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{Bu}_2\text{Mg}$).

Следует также отметить, что значения ММ полученных полимеров стабильно более высоки при полимеризации на системах, активированных смесями $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{Bu}_2\text{Mg}$.

Природа алюминийорганической компоненты активатора оказывает существенное влияние на ве-

Таблица 1. Каталитическая активность систем на основе комплексов 2–4 в реакции синтеза СВМПЭ^а

№ опыта	Комплекс	Активатор и соотношение компонентов, моль/моль ^б	Активность, кг ПЭ/моль Ti · ч · атм	$T_{\text{пл}}$, °C	χ , % ^{в,г}	$M_v \times 10^6$, Да ^д
1	2	$\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$	2377	139/135	78/66	3.7
2	2	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{Bu}_2\text{Mg}$	2211	141/138	82/75	6.9
3	3	$\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$	686	140/137	71/56	2.8
4	3	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{Bu}_2\text{Mg}$	1977	141/136	84/70	4.5
5	4	$\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$	2223	141/135	74/67	4.2
6	4	$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{Bu}_2\text{Mg}$	2554	143/139	82/75	7.6

^а Полимеризацию проводили в 100 мл толуола; количество катализатора 5×10^{-6} моль, давление этилена – 0.7 изб. атм., время – 30 мин.

^б Молярное отношение $[\text{Al}]/[\text{Mg}]/[\text{Ti}] = 300 : 100 : 1$.

^в Определено по данным ДСК; первое/второе плавление.

^г Степень кристалличности определяли по данным ДСК: $\chi = \Delta H_m / 288 \times 100\%$, где ΔH_m – энтальпия плавления образцов; 288 Дж/г – энтальпия плавления полностью кристаллического полиэтилена.

^д Средневязкостное значение молекулярной массы.

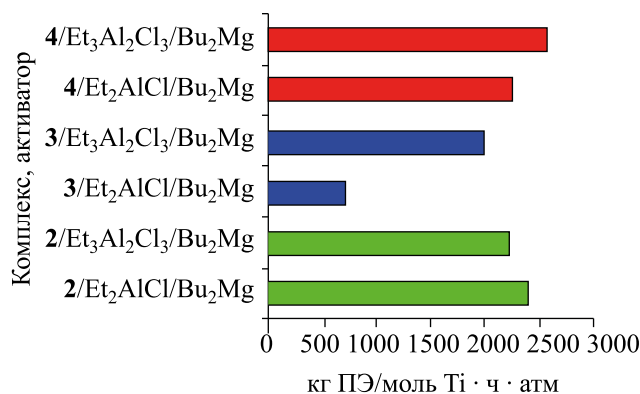


Рис. 3. Каталитическая активность комплексов 2–4.

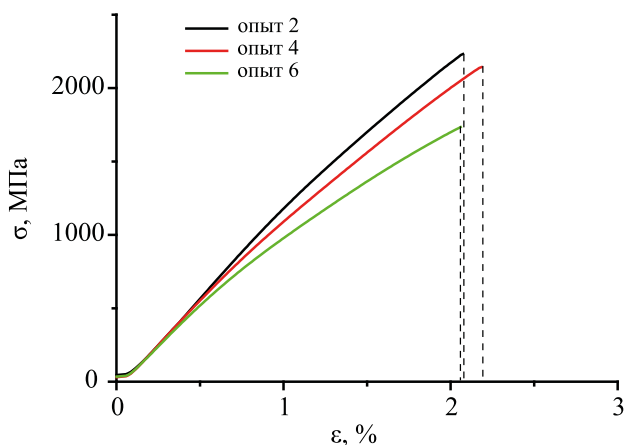


Рис. 4. Кривые деформации пленочных нитей СВМПЭ. Полимеры получены в опытах 2, 4, 6 (табл. 1) с Et₃Al₂Cl₃/Bu₂Mg; ε — относительное удлинение; σ — напряжение.

личины ММ образующегося полиэтилена (табл. 1). Этилалюминий сесквихлорид (Et₃Al₂Cl₃), обладающий большей льюисовой кислотностью по сравнению диэтилалюминийхлоридом (Et₂AlCl), способствует образованию высокомолекулярных полимеров. В большинстве случаев при повышении ММ происходит, как и в нашем случае, повышение температуры плавления (сравните опыты 1, 3, 5 с опытами 2, 4, 6; табл. 1). Похожая закономерность наблюдалась нами и ранее, при изучении комплексов титана с диольными и фенолоспиртовыми лигандами [20–23].

Получение высокопрочных высокомодульных пленочных нитей безрастворным способом

Переработку реакторных порошков СВМПЭ в

высокомодульные ориентированные пленочные нити осуществляли путем изготовления монолитных образцов под давлением и сдвиговой деформацией при температуре ниже температуры плавления полимера с последующей одноосной вытяжкой [24]. Критериями качества полученных ориентированных пленочных нитей были: однородность по ширине и однородность массы образцов в пределах одной кратности и одинаковой длины пленочные нити. К сожалению, не все спрессованные образцы оказались пригодными для ориентационного волочения. В табл. 2 приведены данные по механическим свойствам пленочных нитей, которые определяли согласно стандарта, приведенного в [25], полученных из порошков СВМПЭ, синтезированных на каталитических системах на основе

Таблица 2. Механические свойства пленочных нитей, полученных из порошков СВМПЭ, синтезированных на каталитических системах с комплексами 2–4 (опыты 2, 4 и 6 табл. 1)

№ опыта ^а	Прекаatalизатор	M _v (10 ⁶ Да)	E ^б , ГПа	σ _б ^в , ГПа	ε _б ^г , %
2	2	6.9	119.6 ± 0.3	2.1 ± 0.2	2.19 ± 0.2
4	3	4.5	112.9 ± 0.2	1.7 ± 0.2	2.06 ± 0.1
6	4	7.6	127.7 ± 0.8	2.2 ± 0.1	2.07 ± 0.2

^а Нумерация опытов соответствует нумерации, приведенной в табл. 1.

^б E — модуль упругости;

^в σ_б — разрывное напряжение;

^г ε_б — разрывное удлинение.

Таблица 3. Каталитическая активность комплексов **2–4** в реакции сополимеризации этилена с пропиленом. Условия опыта: температура – 0°C, количество катализатора 1×10^{-5} моль; состав смеси $C_2 : C_3 = 60 : 40$ при 7 атм, время проведения реакции – 30 мин

№ опыта	Комплекс	Активатор и соотношение компонентов, моль/моль	A , кг сополима/ моль [Ti] · ч · атм	Содержание пропилена, %	M_w/M_n^a	$T_{пл}^b$, °C	χ , % ^c
1	2	Et ₂ AlCl/Bu ₂ Mg; 300/100	579	28	2.3×10^{-5} , 4.6	128/118	14.3/17.5
2	2	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₂ Mg; 300/100	547	19	3.8×10^{-5} , 6.4	132/126	31.8/25.1
3	3	Et ₂ AlCl/Bu ₂ Mg; 300/100	350	25	1.9×10^{-5} , 3.8	120/103	1.0/3.6
4	3	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₂ Mg; 300/100	298	20	2.7×10^{-5} , 8.9	123/119	5.9/7.4
5	4	Et ₂ AlCl/Bu ₂ Mg; 300/100	426	37	4.5×10^{-5} , 3.2	122/118	14.6/19.7
6	4	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₂ Mg; 300/100	408	28	5.6×10^{-5} , 6.9	125/117	25.1/31.8

^a Определено методом ГПХ; M_w/M_n – молекулярное-массовое распределение (ММР) сополимеров;

^b Приведены температуры плавления, определены методом ДСК, первое/второе плавление;

^c Степень кристалличности, определенная по данным ДСК, $\chi = (\Delta H_m/298) \times 100$, где $\Delta H_m = 293.0$ Дж/г – значение энтальпии плавления для сополимера этилена с пропиленом.

комплексов **2–4**.

Как видно из рис. 4, для пленочных нитей, полученных в опытах 2, 4, 6, характерен одноступенчатый разрыв, свидетельствующий об однородности образцов, а близкие значения разрывных удлинений и модуля упругости с одной и той же кратностью ориентационной вытяжки подтверждают высокое качество насцентного реакторного порошка СВМПЭ.

Как видно из рис. 4, для нитей, полученных в опытах 2, 4, 6, характерен одноступенчатый разрыв, свидетельствующий об однородности образцов, а близкие значения разрывных удлинений и модуля упругости с одной и той же кратностью ориентационной вытяжки подтверждают высокое качество насцентного реакторного порошка СВМПЭ. При этом для образца, полученного на системе с участием комплекса 2, достигается зна-

чение модуля упругости 125 ГПа при разрывной прочности 2.30 ГПа (табл. 2). Механические характеристики полученных ориентированных пленочных нитей в данной работе с использованием синтезированных комплексов титана(+4) не уступают полученным с помощью известных в литературе каталитических систем [26] (эксперименты проводились в тех же условиях). Для сравнения, значение модуля для коммерчески доступного ориентированного СВМПЭ волокно, полученное методом гелепрядения, составляет 113 ГПа [27].

Сополимеризация этилена с пропиленом

Реакция сополимеризации этилена с пропиленом была проведена в массе пропилена, при 0°C в присутствии бинарных активаторов Et₂AlCl/Bu₂Mg или Et₃Al₂Cl₃/Bu₂Mg. Результаты исследования приведены в табл. 3.

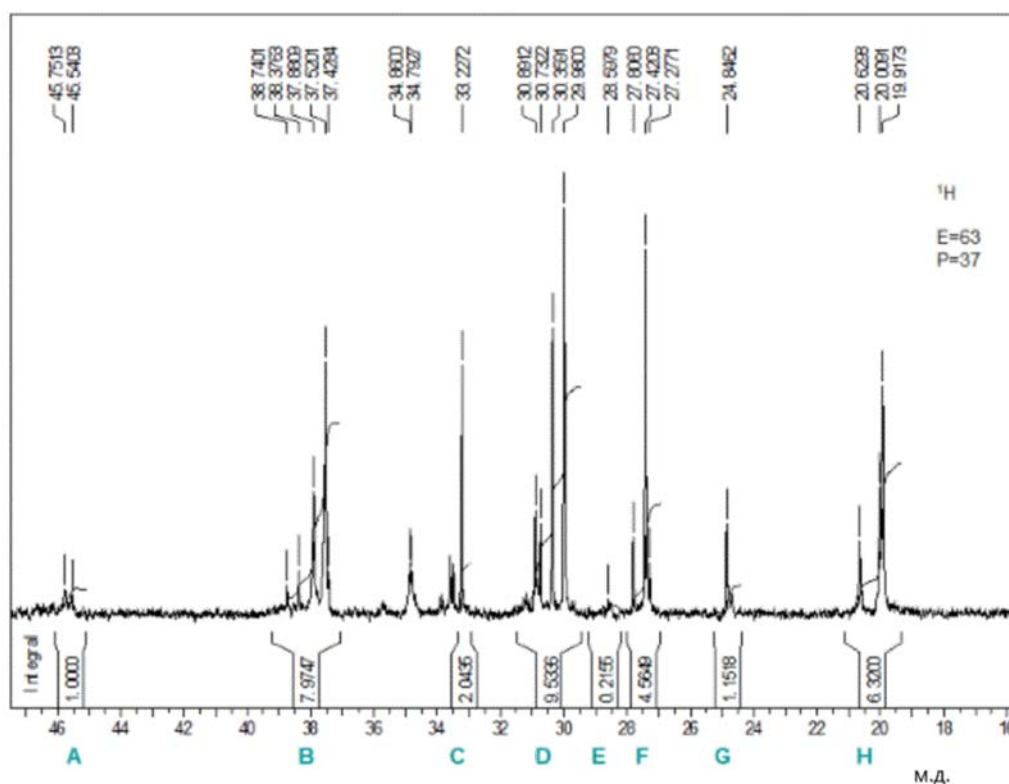


Рис. 5. ^{13}C ЯМР-спектр сополимера этилена с пропиленом, опыт 5, табл. 3). Расчет степени включения пропилена в образцах рассчитывался путем соотношения площадей сигналов из спектров ЯМР.

В зависимости от типа активатора $\{\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$ или $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{Bu}_2\text{Mg}\}$ и природы уходящей группы в исходном комплексе (Cl, OiPr, NR_2) происходит образование сополимера с содержанием пропилена от 19 до 37%. При этом степень включения пропилена, также как и активность системы, на всех комплексах выше при использовании в качестве сокатализатора $\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$ (табл. 3). Природа алюминийорганической компоненты активатора оказывает гораздо более выраженное влияние на величины молекулярных масс образующихся сополимеров. Этилалюминий сесквихлорид ($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$), обладающий большей льюисовской кислотностью по сравнению с диэтилалюминийхлоридом (Et_2AlCl), способствует образованию высокомолекулярных полимеров. В большинстве случаев при повышении молекулярных масс сополимеров происходит, как и в нашем случае, повышение температуры плавления (сравните опыты 1, 3, 5 с опытами 2, 4, 6, табл. 3). Похожая законо-

мерность наблюдалась нами и ранее, при изучении комплексов титана с диольными и фенолоспиртовыми лигандами [23].

Спектр ^{13}C ЯМР одного из образцов полученного в работе сополимера этилена с пропиленом приведен на рис. 5.

Таким образом, простейшие пост-металлоценовые системы – комплексы титана(+4) с лигандами OSSO-типа при правильном подборе активатора способны формировать эффективные каталитические системы для синтеза СВМПЭ и полиолефиновых эластомеров. Показано, что в зависимости от природы уходящей при алкилировании металла группы (Cl, OiPr, NR_2) значения каталитической активности значительно изменяются. При активации комплекса с изопропильными группами смесью $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{Bu}_2\text{Mg}$ каталитическая активность составляет $2554 \text{ кг ПЭ} \cdot \text{моль}(\text{Ti})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. В то же время для комплекса с диметилиминными-

ми уходящими лигандами наблюдаются более низкие значения каталитической активности – $686 \text{ кг ПЭ} \cdot \text{моль}(\text{Ti})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (активация $\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{Bu}_2\text{Mg}$) и $1977 \text{ кг ПЭ} \cdot \text{моль}(\text{Ti})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{Bu}_2\text{Mg}$).

Для пленочных нитей, полученных из насцентного порошка, синтезированного на данных каталитических системах, характерен одноступенчатый разрыв, свидетельствующий об однородности образцов, а близкие значения разрывных удлинений и модуля упругости с одной и той же кратностью ориентационной вытяжки подтверждают высокое качество насцентного реакторного порошка СВМПЭ (значение модуля упругости достигает 125 ГПа при разрывной прочности 2.2 ГПа). Механические характеристики полученных ориентированных волокон в данной работе с использованием синтезированных комплексов титана(+4) не уступают полученным с помощью известных в литературе каталитических систем [21].

Показано, что наиболее высокая производительность в реакции синтеза СВМПЭ и этилен-пропиленовых сополимеров и большая степень внедрения пропилена (до 37%) в них наблюдается у пре-катализатора, содержащего у атома титана, наряду с молекулой лиганда, изопропильные группы и в существенной степени определяются составами магний-алюминиевых активаторов. Так, замена Et_2AlCl на $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ в составе Al/Mg активатора при сохранении мольного соотношения Al : Mg является эффективным способом регулирования ММ получаемого СВМПЭ.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тускаев Владислав Алиханович, к.фарм.н., в.н.с., IResearcherID (IRID): 1589220, Scopus Author ID: 6507196137, ORCID: 0000-0001-7182-462X

Гагиева Светлана Черменовна, к.х.н., в.н.с., ORCID: 0000-0003-4654-9974, Scopus Author ID: 6603037214, ResearcherID: V-5306-2019

Магомедов Касим Франкельевич, инженер, Scopus Author ID: 57204183045, ResearcherID: AAS-8607-2020, ORCID: 0000-0002-9847-4268

Евсеева Мария Дмитриевна, инженер, ORCID: 0000-0001-6478-704X

Кононова Елена Германовна, к.х.н., с.н.с., ResearcherID (IRID): 49924363, Scopus Author ID: 7003420563

Давыдов Дмитрий Андреевич, студент

Каранди Ирина Васильевна, к.х.н., н.с., ResearcherID (IRID): 50461478, Scopus Author ID: 7801459912

Богданов Вячеслав Сергеевич, к.х.н., н.с., ResearcherID (IRID): 48810157, Scopus Author ID: 26634813100

Булычев Борис Михайлович, д.х.н., проф., г.н.с., ResearcherID (IRID): 1425161, ORCID: 0000-0003-3999-3137

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00308). Исследования сополимеров методом ЯМР-спектроскопии выполнены в рамках государственного задания «Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности» № АААА-А21-121011590086-0. Исследования методом ДСК и РСА проведены на оборудовании ЦИСМ ИНЭОС РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание № 075-00697-22-00). Исследование каталитической активности алкоксидов титана на модельной реакции полимеризации этилена и изучение свойств получаемых образцов полиэтилена выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baier M.C., Martin A., Zuideveld S. Mecking post-metallocenes in the industrial production of polyolefins *angew // Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 9722–9744.
2. Gibson V.C., Spitzmesser S.K. Advances in non-metallocene olefin polymerization catalysis *// Chem. Rev.* 2003. V. 103. P. 283–316.
3. Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M. Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization *// Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 1169–1204.

4. Polyolefins Planning Service: Executive Report, Global Commercial Analysis 2009; ChemSystems, April 2010.
5. Озерин А.Н., Иванчев С.С., Чвалун С.Н., Аулов В.А., Иванчева Н.И., Бакеев Н.Ф. Свойства ориентированных пленочных нитей, полученных методом прямого безрастворного формирования nascentного реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена, синтезированного с использованием постметаллоценового катализатора // Высокомол. соед. Сер. А. 2012. Т. 54. С. 1731–1736 [Ozerin A.N., Ivanchev S.S., Chvalun S.N., Aulov V.A., Ivancheva N.I., Bakeev N.F. Properties of oriented film tapes prepared via solid-state processing of a nascent ultrahigh-molecular-weight polyethylene reactor powder synthesized with a postmetallocene catalyst // Polym. Sci., Ser. A. 2012. V. 54. P. 950–954. <https://doi.org/10.1134/S0965545X12100033>].
6. Rotzinger B.P., Chanzy H.D., Smith P. High strength/high modulus polyethylene: synthesis and processing of ultra-high molecular weight virgin powders // Polymer. 1989. V. 30. P. 1814–1819. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90350-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90350-9)
7. Ronca S., Forte G., Tjaden H., Rastogi S. Solvent-free solid-state-processed tapes of ultrahigh-molecular-weight polyethylene: influence of molar mass and molar mass distribution on the tensile properties // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 7373–7381. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01469>
8. Wu S.-L., Qiao J., Guan J., Chen H.-M., Wang T., Wang C., Wang Y. Nascent disentangled UHMWPE: Origin, synthesis, processing, performances and applications // Eur. Polym. J. 2023. V. 184. P. 111799. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111799>
9. Antonov A.A., Bryliakov K.P. Post-metallocene catalysts for the synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene: Recent advances // Eur. Polym. J. 2021. V. 142. P. 110162. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110162>
10. Bird P.H., Fraser A.R., Lau C.F. Crystal structures of bis(2,4-pentanedionato)bis(2,6-diisopropylphenoxy) titanium(IV), bis(8-quinolinolato)bis(2,6-diisopropylphenoxy)-titanium(IV), and bis(2-methyl-8-quinolinolato)bis(2,6-diisopropylphenoxy)titanium(IV) // Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 1322–1328. <https://doi.org/10.1021/ic50124a021>
11. Gibson V.C., Spitzmesser S.K. Advances in non-metallocene olefin polymerization // Catalysis Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 283–315.
12. Тускаев В.А., Гагиева С.Ч., Евсеева М.Д., Курмаев Д.А., Примаков П.В., Голубев Е.К., Бузин М.И., Богданов В.С., Магомедов К.Ф., Булычев Б.М. Комплексы TiIV с диольным лигандом OSSO-типа в катализе полимеризации олефинов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. № 4. С. 1093–1098. [Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Evseeva M.D., Kurmaev D.A., Primakov P.V., Golubev E.K., Buzin M.I., Bogdanov V.S., Magomedov K.F., Bulychev B.M. Ti IV complexes with an OSSO-type diol ligand in the catalysis of olefine polymerization // Russian Chemical Bulletin. 2023. V. 72. № 4. P. 1093–1098. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3876-4>].
13. Тускаев В.А., Гагиева С.Ч., Лядов А.С., Курмаев Д.А., Шатохин С.С., Зубкевич С.В., Симикин В.Е., Михайлик Е.С., Голубев Е.К., Никифорова Г.Г., Бузин М.И., Васильев В.Г., Булычев Б.М. Комплексы титана(IV) с лигандом OSO-типа как катализатор синтеза сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 362–367. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030226> [Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Lyadov A.S., Kurmaev D.A., Zubkevich S.V., Shatokhin S.S., Simikin V.E., Mikhailik E.S., Golubev E.K., Nikiforova G.G., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Bulychev B.M. A titanium(IV) complex with an OSO-type ligand as a catalyst for the synthesis of ultrahigh-molecular-weight polyethylene // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60, № 3. P. 329–333. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030226>].
14. Seyedi S.M., Sadeghian H., Rezai M. The green method for regiospecific ring opening of epoxide with dimercaptoethane // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2007. V. 182, № 8. P. 1709–1716. <https://doi.org/S1080/10426500701313888>
15. Kurtz S.M. UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement. Elsevier Academic Press, 2004.
16. Голубев Е.К., Куркин Т.С., Озерин А.Н. Высокопрочные пленочные нити, полученные твердофазной переработкой nascentных реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. № 3. P. 749–763.
17. Озерин А.Н., Голубев Е.К., Иванчев С.С., Аулов В.А., Кечекьян А.С., Куркин Т.С., Иванькова Е.М., Адонин Н.Ю. Реакторные порошки сверхвысокомолекулярного полиэтилена для твердофазной переработки в высокопрочные материалы и изделия // Высокомол. соед. Серия А. 2022. Т. 64. № 2. С. 89–93.
18. Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Tuskaev V.A., Zubkevich S.V., Borissova A.O., Fedyanin I.V., Bulychev B.M. Preparation of linear low-density polyethylene from ethylene by tandem catalysis of titanium(IV) and nickel(II) non-metallocene catalysts // Polyhedron. 2015. V. 98. P. 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.06.024>

19. Gagieva S.Ch., Magomedov K.F., Tuskaev V.A., Bogdanov V.S., Kurmaev D.A., Golubev E.K., Denisov G.L., Nikiforova G.G., Evseeva M.D., Saracheno D., Buzin M.I., Dzhevakov P.B., Privalov V.I., Bulychev B.M. Effect of activator and outgoing ligand nature on the catalytic behavior of bis(phenoxy-imine) Ti(IV) complexes in the polymerization of ethylene and its copolymerization with higher olefins // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 4397. <https://doi.org/10.3390/polym14204397>
20. Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Melnikova E.K., Zubkevich S.V., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Saracheno D., Bogdanov V.S., Privalov V.I., Bulychev B.M. Olefin polymerization behavior of titanium(IV) alkoxo complexes with fluorinated diolate ligands: The impact of the chelate ring size and the nature of organoaluminum compounds // *Appl. Organomet. Chem.* 2020. e5933. <https://doi.org/10.1002/aoc.5933>
21. Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Bogdanov V.S., Magomedov K.F., Mikhaylik E.S., Golubev E.K., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Khrustalev V.N., Dorovatovskii P.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Dzhevakov P.B., Bulychev B.M. Novel titanium(IV) diolate complexes with additional O-donor as precatalyst for the synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene with reduced entanglement density: Influence of polymerization conditions and its implications on mechanical properties // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. V. 35. P. e6256. <https://doi.org/10.1002/aoc.6256>
22. Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Fedyanin I.V., Zubkevich S.V., Bulychev B.M. New titanium(IV) coordination compounds with 2-hydroxybenzyl alcohol derivatives used in the preparation of ultra-high molecular weight polyethylene // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2018. V. 67. P. 377–381.
23. Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Zubkevich S.V., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Mikhaylik E.S., Golubev E.K., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Zvukova T.M., Bulychev B.M. Novel alkoxo-titanium(IV) complexes with fluorinated 2-hydroxymethylphenol derivatives as catalysts for the formation of ultra-high molecular weight polyethylene nascent reactor powders // *Inorg. Chim. Acta*. 2019. V. 498. P. 119159. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119159>
24. Rastogi S, Yao Y., Ronca S., Bos J., van der Eem J. Unprecedented high-modulus high-strength tapes and films of ultrahigh molecular weight polyethylene via solvent-free route // *Macromolecules*. 2011. V. 44. P. 5558–5568. <https://doi.org/10.1021/ma200667m>
25. ASTM Standards: Standard specification for ultra-high-molecular-weight polyethylene molding and extrusion materials (C1444 test method for measuring the angle of repose of free-flowing mold powders (withdrawn 2005) 5; d256 test methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics; D635 Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position; D638 Test Method for Tensile Properties of Plastics; D648 Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position; D790 Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials; D792 Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement)
26. Gagieva S.Ch., Magomedov K.F., Tuskaev V.A., Bogdanov V.S., Kurmaev D.A., Golubev E.K., Denisov G.L., Nikiforova G.G., Evseeva M.D., Saracheno D., Buzin M.I., Dzhevakov P.B., Privalov V.I., Bulychev B.M. Effect of activator and outgoing ligand nature on the catalytic behavior of bis(phenoxy-imine) Ti(IV) complexes in the polymerization of ethylene and its copolymerization with higher olefins // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 4397. https://www.teijinaramid.com/wp-content/uploads/2018/12/18033TEI-Prod broch-Endumax_LR.pdf (28 августа 2023 г.).