

КАТАЛИЗ

УДК

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ,
СОДЕРЖАЩИХ ИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ СОСТАВА
[2L·M@ДИ-БЕНЗО-18-К-6]⁺[TiCl₅·L][−] (L – CH₃CN, M – Li⁺, K⁺)

© 2024 г. Л. А. Ришина^{а, *}, Y. V. Kissin^б, С. С. Лалаян^а, В. Г. Крашенинников^а,
А. А. Заболотнов^а, В. А. Тускаев^в, С. Ч. Гагиева^в, Б. М. Булычев^в

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

^бRutgers, The State University of New Jersey, Department of Chemistry and Chemical Biology
123 Bevier Rd., Piscataway, NJ 08854, USA

^вМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы 1, Россия

*e-mail: rishina@polymer.chph.ras.ru; rishina@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.12.2023 г.

После доработки 07.03.2024 г.

Принята к публикации 25.03.2024 г.

Изучены реакции полимеризации этилена, пропилена и сополимеризации этилена с октен-1 на новом типе постметаллоценовых катализаторов, содержащих ионные комплексы [2L·M@ди-бензо-18-краун-6]⁺[TiCl₅·L][−] (L – CH₃CN, M – Li⁺, K⁺). В качестве сокатализатора использован бинарный активатор Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂ при соотношении [Al] : [Mg] ~ 3. Получены линейный кристаллический полиэтилен, практически аморфный атактический полипропилен и статистические сополимеры этилена с октен-1, содержащие от 2 до 9% октена-1. Соплимеры имеют широкое молекулярно-массовое распределение и неоднородное распределение по составу, подобно сополимерам, синтезированным на классических катализаторах Циглера–Натта и многих системах постметаллоценового типа.

DOI: 10.31857/S2308113924010014, EDN: NPETJU

ВВЕДЕНИЕ

Первый катализатор на основе соединений титана для синтеза ПЭ при низком давлении был открыт К. Циглером в 1953 г. Данный катализатор, представлявший собой комбинацию TiCl₄ и Al(C₂H₅)₂Cl, имел ряд технологических преимуществ, поскольку его компоненты производились промышленным способом, были относительно дешевы и растворялись в алифатических и ароматических углеводородах. В связи с этим он практически сразу был использован для промышленного производства ПЭ высокой плотности [1, 2].

В настоящей статье приведены результаты исследования реакций гомо- и сополимеризации алкенов с использованием двух катализаторов на основе ионных комплексов, содержащих анион [TiCl₅·L][−] и катионы Li⁺ и K⁺, координированные с краун-эфиром. Кристаллические комплексы имеют состав [2L·M@ди-бензо-18-краун-6]⁺[TiCl₅·L][−], где L – CH₃CN; M – Li⁺, K⁺).

Первая успешная попытка использования таких комплексов в качестве компонентов катализаторов полимеризации этилена описана в работах [3, 4]. Задачей нашего исследования было углубленное изучение этих комплексов в реакциях полимеризации этилена и пропилена и сополимеризации этилена с октен-1, исследование кинетики полимеризации и сополимеризации алкенов, детальный анализ свойств полученных полимеров и сополимеров и сравнение представленных катализаторов с классическим катализатором Циглера.

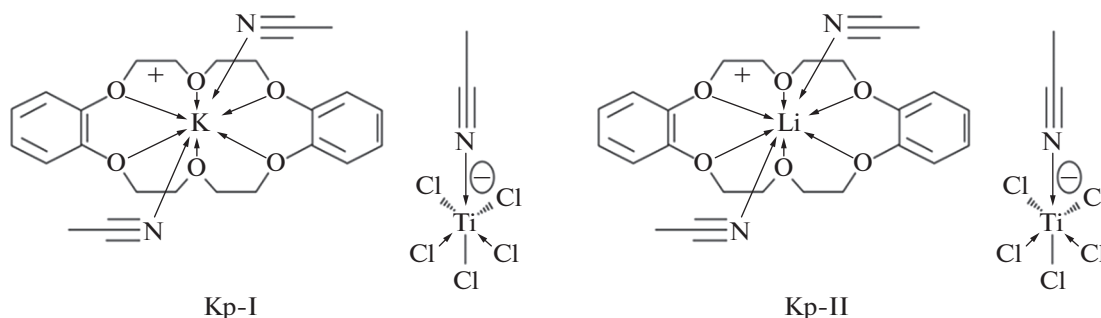
В качестве активатора использовали бинарный сокатализатор Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂ при соотношении [Al] : [Mg] ≈ 3, который, как мы показали ранее, является универсальным для активации традиционных катализаторов Циглера–Натта [5–8], соединений типа Ti(OR)₄ [6, 9], металлоценовых комплексов [10] и различных постметаллоценовых катализаторов [5, 6, 11–14]. В частности, система TiCl₄–Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂ – очень активный катализатор полимеризации этилена,

сополимеризации этилена с алкенами (синтез ПЭНП) и полимеризации пропилена (синтез атактического ПП) [7, 8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Компонентами каталитических систем служили ионные комплексы, содержащие анион $[\text{TiCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]^-$, и катионы Li^+ или K^+ , координированные с молекулой ди-бензо-18-краун-6. Общая формула комплексов в кристаллическом состоянии имеет вид $[2\text{CH}_3\text{CN} \cdot M@di\text{-бензо-18-краун-6}]^+[\text{TiCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]^-$, где $M = \text{Li}$ (прекатализатор Кр-I) или K (прекатализатор Кр-II):



Ионные комплексы получали реакцией LiCl или KCl с TiCl_4 в присутствии одного эквивалента ди-бензо-18-краун-6 в безводном ацетонитриле согласно [3, 4]. Состав и кристаллическая структура комплексов определены методами элементного анализа, ЯМР, MALDI MS-спектроскопии и рентгеноструктурным анализом [4].

Этилен и пропилен полимеризационной степени чистоты (99.9 об. %) Московского нефтеперерабатывающего завода, а также AlEt_2Cl (раствор в гептане 0.8 моль/л) и MgBu_2 (раствор в гептане 0.5 моль/л) фирмы "Acros" использовали без дополнительной очистки. Толуол квалификации "ос. ч." и октен-1 кипятили над Na и перегоняли в токе аргона.

Реакции полимеризации

Полимеризацию этилена и пропилена и сополимеризацию этилена с октен-1 проводили в стальном реакторе объемом 200 мл с мешалкой. Перед экспериментом реактор вакуумировали в течение 1 ч при температуре полимеризации и заполняли толуолом или смесью толуола с октен-1; объем жидкой фазы составлял 100 мл. Затем в реакционную среду последовательно вводили AlEt_2Cl и MgBu_2 , полученную смесь насыщали этиленом (пропиленом) и после этого

разбивали внутри реактора ампулу с кристаллическим комплексом. Давление в реакторе в ходе опыта поддерживали постоянным, компенсируя расход этилена (пропилена) подпиткой из калиброванной емкости.

Концентрацию мономера в толуоле рассчитывали по закону Генри $C_{\text{Э(П)}}^{\text{мон}} = K_{\text{Г}}^{\text{Э(П)}} \times P_{\text{Э(П)}} = K_{\text{Г}}^{\text{Э(П)}} \times (P_{\text{общ}} - P_{\text{тол}})$, где $K_{\text{Г}}^{\text{Э(П)}}$ – константа Генри ($K_{\text{Г}}^{\text{Э}} = 9 \times 10^{-4} e^{2990/RT}$, $K_{\text{Г}}^{\text{П}} = 2.1 \times 10^{-3} e^{1340/RT}$ [15]), $P_{\text{общ}}$ – общее давление в реакторе, $P_{\text{Э(П)}}$ и $P_{\text{тол}}$ – парциальное давление (атм) мономера и толуола соответственно.

Активность катализатора характеризовали выходом полимера за час, отнесенным к молю комплекса, Q/C_{Ti} (кг моль $_{\text{Ti}}^{-1}$).

Скорость реакции оценивали по эффективной константе скорости полимеризации $k_{\text{эф}} = R_{\text{пол}}(C_{\text{Э}} \times C_{\text{Ti}})^{-1}$ [л(моль $_{\text{Ti}}$ мин) $^{-1}$], где $R_{\text{пол}}$ – скорость полимеризации, моль/(л мин), $C_{\text{Э}}$ и C_{Ti} – концентрации этилена и комплекса, моль/л.

Полученные полимеры и сополимеры этилена с октен-1 обрабатывали смесью этилового спирта и HCl (10%-ный раствор), затем многократно промывали водой и спиртом и сушили до постоянной массы. Образцы ПП были расфракционированы кипящим *n*-гептаном на две фракции: растворимую аморфную фракцию и нерастворимую частично кристаллическую фракцию.

Анализ полимеров

ММ и ММР полимеров измеряли при 160°C на приборе "PL-220", снабженном колонками PL-gel Olexis, рефрактометром и дифференциальным вискозиметром. Растворителем служил 1,2,4-трихлорбензол, скорость элюирования составляла 1 мл/мин. Среднюю молекулярную массу продуктов рассчитывали по универсальной калибровочной кривой с использованием ПС- и ПЭ-стандартов с узким ММР в диапазоне молекулярных масс 750– (1.3×10^7) . Параметры уравнения Марка–Хаувинка для ПЭ: $K = 6.14 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.67$; для ПС: $K = 2.80 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.64$.

Процедура разложения кривых ГПХ на кривые индивидуальных компонентов Флори описана ранее [16, 17]. Компонент Флори — это полимер, производимый одним типом активных центров; для каждого компонента Флори отношение $M_w/M_n = 2$.

Средневязкостную молекулярную массу M_v (г/моль) высокомолекулярных образцов ПЭ рассчитывали по уравнению Марка–Хаувинка $M_v = 5.37 \times 10^4 [\eta]^{1.37}$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость в декалине при 135°C (дл/г); $[\eta] = (2\eta_{уд} - 2\ln \eta_r)^{1/2}/0.056$ ($\eta_{уд}$ — удельная вязкость, η_r — относительная вязкость; $\eta_r = \eta_{сп} + 1$) [18].

Спектры ЯМР ^{13}C полимеров (~5%-ные растворы в *o*-дихлорбензоле) записывали при 110°C на спектрометре “Bruker Avance-400” (частота 10.613 МГц), время релаксации 15 с, число записей от 500 до 2000). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C сополимеров этилена с октен-1 проводили согласно работе [19]. Содержание октена-1 в сополимерах рассчитывали из спектров ЯМР ^{13}C , как описано в работе [20].

ИК-спектры полимеров регистрировали на спектрофотометре “Bruker Tensor 27 FTIR”. В качестве параметров стереорегулярности ПП использовали отношения оптических плотностей полос поглощения D_{998}/D_{973} и D_{841}/D_{973} . Эти параметры характеризуют наличие в цепи изотактических последовательностей длиной более 11–13 и 13–15 мономерных единиц [21, 22].

Плавление ПЭ, ПП и сополимеров этилен–октен-1 изучали методом ДСК на анализаторе Netzsch DSC-209 F1. Образцы (3–5 мг) сначала нагревали до 160°C в случае ПЭ и сополимеров этилен–октен-1 и до 190°C в случае ПП со скоростью 5°C/мин. Затем образцы охлаждали до 30°C со скоростью 2°C/мин и снова нагревали со скоростью 5°C/мин; использовали данные, полученные при повторном плавлении образцов. Разделение кривых плавления ДСК сополимеров на профили плавления компонентов с различными $C_0^{\text{сопол}}$ проводили, как описано в работе [23].

Степень кристалличности полимеров определяли из теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ как $(\Delta H_{\text{пл}}/\Delta H_{\text{пл}}^0) 100$, где $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 293$ Дж/г для ПЭ и 209 Дж/г для ПП.

Механические свойства ПЭ и сополимеров этилен–октен-1 исследовали на приборе “Instron 3365” при температуре 20°C в соответствии со стандартом ГОСТ 11262-2017. Образцы типоразмера 5 были получены горячим прессованием при температуре 180°C с последующим охлаждением до 30°C со скоростью 9°C/мин при давлении 10 МПа. Для каждого образца были измерены следующие параметры: модуль упругости E (скорость

раздвижения зажимов испытательной машины 1 мм/мин), предел текучести σ и соответствующее ему удлинение текучести ε_t , минимальное напряжение после образования шейки σ_m и удлинение ε_m , предельная прочность при разрыве σ_p и относительное удлинение при разрыве ε_p (скорость раздвижения зажимов испытательной машины 50 мм/мин). Погрешность измерения E и σ_p не превышала 10%, а ошибка в ε_p — 20%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация этилена и сополимеризация этилена с октен-1.

Комбинации Кр-I и Кр-II с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ в качестве активатора являются очень эффективными катализаторами полимеризации этилена и его сополимеризации с октен-1. Выход ПЭ в час при 50°C и $P_3 = 5.6$ атм составил 5200 и 2830 кг моль $_{\text{Ti}}^{-1}$, а выход сополимера этилен–октен-1 в зависимости от состава мономерной смеси ~1800–3300 и ~2500–3200 кг моль $_{\text{Ti}}^{-1}$ на Кр-I и Кр-II соответственно (табл. 1).

Введение октена-1 в реакцию полимеризации этилена, как правило, приводило к некоторому снижению активности обоих катализаторов. Однако при использовании Кр-II повышение содержания октена-1 в реакционной среде до ~75% вызывало увеличение его производительности на 15–20%. Этот сомономерный эффект характерен для многих катализаторов Циглера–Натта и постметаллоценовых катализаторов [9, 17].

Способность эффективно сополимеризовать этилен с алкенами является важной характеристикой любого катализатора на основе титана, применяемого для синтеза ПЭ низкой и средней плотности. Сополимеры этилен–октен-1 содержат до ~4 мол. % октена-1 при использовании Кр-I и 9 мол. % в случае Кр-II. Данные табл. 1 позволяют приблизительно оценить константу сополимеризации r_1 в реакциях сополимеризации по формуле

$$r_1 = k_{3-3}/k_{3-0} \approx (C_3/C_0)^{\text{сопол}} / (C_3/C_0)^{\text{мон}}, \quad (1)$$

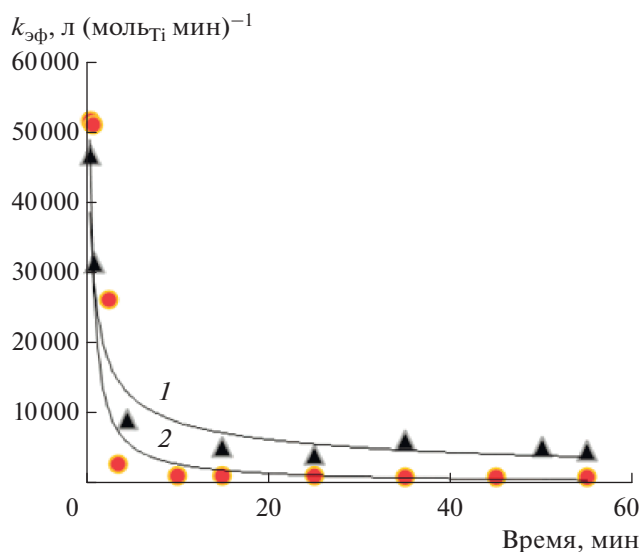
где $C_3^{\text{сопол}} = 100 - C_0^{\text{сопол}}$, $C_3^{\text{мон}}$ и $C_0^{\text{мон}}$ — молярные концентрации этилена и октена-1 в смесях мономеров. Выражение (1) для r_1 справедливо только в случае сополимеров с низкими значениями $C_0^{\text{сопол}}$. Значение r_1 составляет 35–55 для Кр-I и ~20 для Кр-II, т.е., катализатор на основе Кр-II сополимеризует этилен с октен-1 в 2–3 раза эффективнее.

Обе системы при 50°C нестабильны; скорость полимеризации резко падает уже после 3–5 мин

Таблица 1. Параметры полимеризации этилена и сополимеризации этилена с октен-1 на Кр-I и Кр-II (растворитель толуол, температура 50°C, $P_0 = 5.6$ атм, $C_{\text{эмон}} = 0.54$ моль/л, время реакции 1 ч)

$C_{\text{O мон}}$, МОЛЬ/Л	Содержание октена-1, МОЛ. %	$[\text{Ti}] \times 10^6$, МОЛЬ	Мольное соотношение		Выход, КГ МОЛЬ $_{\text{Ti}}^{-1}$	$C_{\text{O сопол}}$, МОЛ. %
			$[\text{Al}] : [\text{Ti}]$,	$[\text{Al}] : [\text{Mg}]$		
Кр-I—Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂						
0*	0	7.2	326	2.9	1380	0
0	0	4.8	342	2.7	5200	0
0.32	36.2	5.4	348	2.9	1760	1.6
0.64	54.3	4.8	342	2.7	2810	2.0
1.50	74.6	4.8	342	2.7	3280	3.9
Кр-II—Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂						
0	0	3.7	348	2.9	2830	0
0.32	36.2	3.8	339	2.9	2470	3.4
1.60	74.6	4.1	343	2.8	3240	9.0

* Температура 30°C.

**Рис. 1.** Кинетика расхода этилена при полимеризации этилена (1) и сополимеризации этилена с октен-1 ($C_{\text{эмон}} = 74.6$ мол. %) (2) на системе Кр-I – Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

реакции. В качестве примера на рис. 1 представлена кинетика расхода этилена в реакциях полимеризации этилена и сополимеризации этилена с октен-1 на Кр-I.

*Молекулярная структура цепи,
данные спектроскопии ИК и ЯМР ¹³C*

Согласно данным ИК-спектроскопии, гомополимеры этилена, полученные с использованием систем на основе Кр-I и Кр-II, являются линейными: в спектрах образцов отсутствуют полосы поглощения метильных групп в разветвлениях (1378 см⁻¹).

На рис. 2 приведен спектр ЯМР ¹³C сополимера этилен–октен-1 с $C_{\text{эсопол}} = 9.0$ мол. %, полученного на Кр-II, и даны отнесения сигналов различных последовательностей.

В случае исследуемых сополимеров наиболее подходящим спектральным диапазоном для анализа молекулярной структуры являются сигналы С(Н) в диапазоне 35.5–38.5 м.д.: сигнал С(Н) триады этилен–октен-1–этилен (изолированные звенья октена-1 в цепи) расположен при ~38.2 м.д., а сигнал С(Н) для триады этилен–октен-1–октен-1 (два связанных звена октена-1) – при ~35.9 м.д.

Спектры ЯМР ¹³C сополимеров с $C_{\text{эсопол}} < 5$ мол. % содержат единственный сигнал триады этилен–октен-1–этилен, т.е. большинство звеньев октена-1 в цепях изолированы. И только спектр сополимера с $C_{\text{эсопол}} \sim 9$ мол. % октена-1 содержит оба сигнала (рис. 2).

Способность активных центров к чередованию мономерных звеньев может быть оценена из произведения констант сополимеризации $r_1 r_2$, где $r_1 = k_{\text{э-э}}/k_{\text{э-о}}$ и $r_2 = k_{\text{о-о}}/k_{\text{о-э}}$ [20]. Спектры ЯМР ¹³C являются наиболее чувствительным инструментом для определения $r_1 r_2$. Значение $r_1 r_2$ можно оценить из статистического уравнения для расчета содержания триад в сополимерах этилен–алкен-1 как функции состава сополимера $C_{\text{эсопол}}$ и $r_1 r_2$ [24]

$$\begin{aligned} & [\text{O-O-Э} + \text{Э-O-O}]/[\text{Э-O-Э}] = \\ & = 4r_1 r_2 / \left\{ (f-1) + [(f-1)^2 + 4r_1 r_2 f]^{0.5} \right\}, \quad (2) \end{aligned}$$

где $f = (C_{\text{э}}/C_{\text{о}})_{\text{сопол}} = (1 - C_{\text{эсопол}})/C_{\text{эсопол}}$.

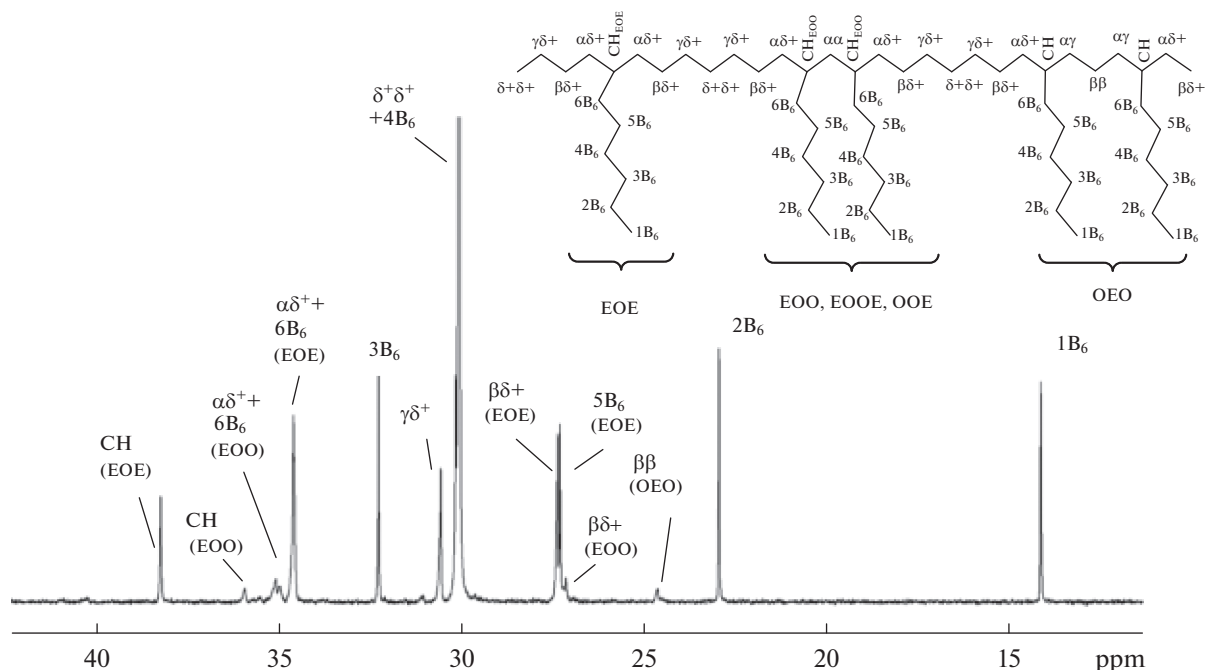


Рис. 2. Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C сополимера этилен–октен-1 с $C_{\text{O}}^{\text{сопол}} = 9.0$ мол. % и отнесение сигналов.

В случае сополимера этилен–октен-1, содержащего 9.0 мол. % октена-1 ($f = 10.1$), отношение площадей $[\text{O}–\text{O}–\text{Э} + \text{Э}–\text{O}–\text{O}]/[\text{Э}–\text{O}–\text{Э}]$ составляет ~ 0.22 (рис. 2). Оценка по уравнению (2) дает среднее значение $r_1 r_2 \sim 1.1$. Это означает, что относительная вероятность нахождения данного мономерного звена в цепи зависит только от его содержания в сополимере и не зависит от природы предыдущего мономерного звена (статистические сополимеры); мономерные звенья в цепях сополимера в данном случае распределены практически случайным образом. Для идеально статистических сополимеров $r_1 r_2 = 1.0$.

Молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение ПЭ и сополимеров этилен–октен-1

Образцы ПЭ имеют очень высокую молекулярную массу ($M_n = 65 \times 10^4$ – 70×10^4), что затрудняет их исследование методом ГПХ. Молекулярная масса сополимеров этилен–октен-1 существенно ниже, $\sim 20 \times 10^4$ – $\sim 30 \times 10^4$ (табл. 2).

Широкое ММР сополимеров этилен–октен-1 отражает присутствие в катализаторах разных типов активных центров, отличающихся по кинетическим параметрам в реакциях полимеризации. Разложение кривых ГПХ сополимеров этилен–октен-1 на компоненты Флори показывает, что эти полимерные продукты представляют собой смесь шести компонентов со значениями M_w от ~ 6000 – 7000 до $\sim 2 \times 10^6$ (табл. 3, 4).

На рис. 3а приведены кривые ГПХ для сополимеров этилен–октен-1 с $C_{\text{O}}^{\text{сопол}} = 3.4$ и 9.0 мол. %,

полученных с использованием Кр-II. На первый взгляд введение больших количеств октена-1 в реакцию сополимеризации приводит к значительному сдвигу максимума кривой ММР в область низких ММ: максимумы пиков на кривых ГПХ уменьшаются с $\sim 110 \times 10^3$ до $\sim 55 \times 10^3$, а $M_w^{\text{ср}}$ с $\sim 320 \times 10^3$ до 245×10^3 .

Однако более детальный анализ ММР дает другое объяснение этому явлению. Разложение кривых ГПХ сополимеров на компоненты Флори показывает, что данные компоненты имеют

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики ПЭ и сополимеров этилен–октен-1

$C_{\text{O}}^{\text{сопол}}$ мол. %	$M_w \times 10^3$	M_w/M_n
Кр-I– $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$		
0	690*	
1.6	284.3	10.6
2.0	214.1	15.2
3.9	284.4	18.0
Кр-II– $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$		
0	650	
3.4	318.5	7.2
9.0	245.1	10.6

* Средневязкостная ММ.

Таблица 3. ММР сополимеров этилен–октен-1, полученных с Кр-II

Компонент Флори, №	$M_w \times 10^3$	Содержание, %	$M_w \times 10^3$	Содержание, %
	$C_{O \text{ сопол}} = 3.4 \text{ мол. \%}$		$C_{O \text{ сопол}} = 9.0 \text{ мол. \%}$	
I	—	—	5.7	2.6
II	24	12.6	19	17.2
III	70.6	29.1	54	33.5
IV	210	33.9	160	26.2
V	640	20.0	520	15.9
VI	2200	4.3	2100	4.7
Средние значения	$M_w^{\text{ср}} = 318.5 \times 10^3$ $M_w/M_n = 7.2$		$M_w^{\text{ср}} = 245.1 \times 10^3$ $M_w/M_n = 10.6$	

Таблица 4. ММР распределение сополимеров этилен–октен-1, полученных с Кр-I

Компонент Флори, №	$M_w \times 10^3$	Содержание, %
I	5.5–6	5–9
II	18	13–17
III	51.5–53	25–30
IV	145–165	24–28
V	460–520	17–18
VI	~1800	5–7

примерно одинаковые значения M_w , но они представлены в разных пропорциях (рис. 3б, табл. 3). Сополимер с $C_{O \text{ сопол}} = 3.4 \text{ мол. \%}$ содержит несколько большую долю компонентов IV и V с высокой M_w , тогда как сополимер с $C_{O \text{ сопол}} = 9.0 \text{ мол. \%}$ содержит больше низкомолекулярных компонентов II и III. Значения M_w всех основных компонентов Флори постепенно уменьшаются с увеличением $C_{O \text{ сопол}}$.

Кривые ГПХ для трех полученных на Кр-I сополимеров этилен–октен-1 с подобным содержанием октена-1 также очень похожи (рис. 4).

Принимая во внимание ограниченную точность метода ГПХ, можно сказать, что все три

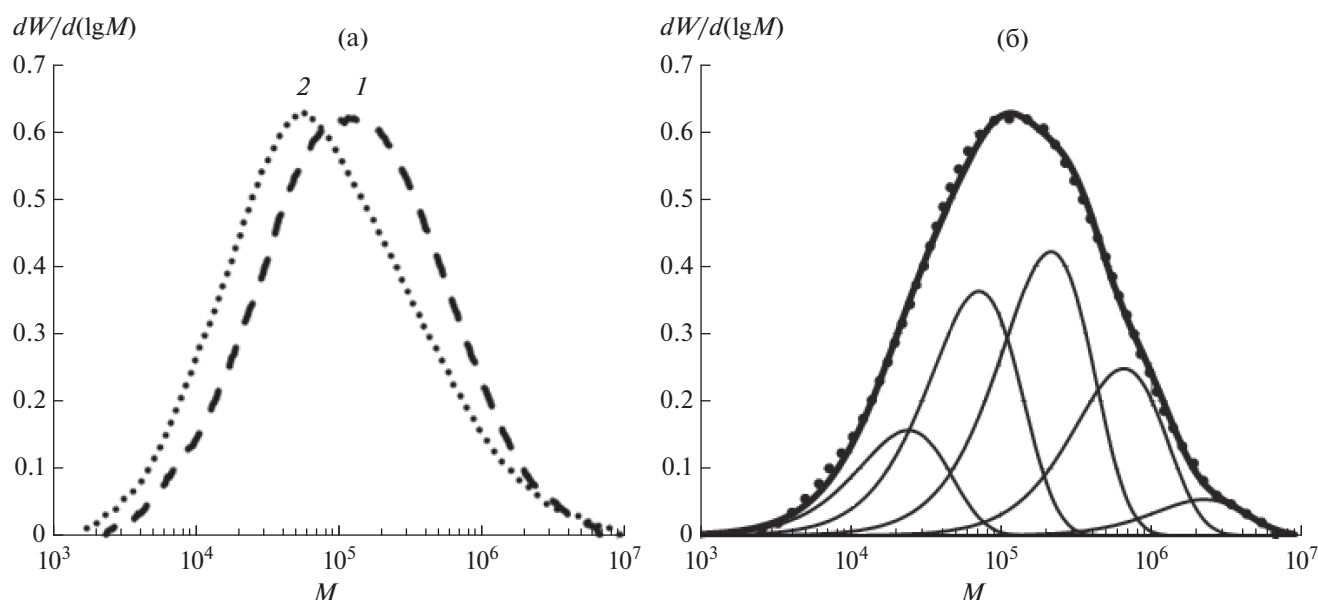


Рис. 3. а – Кривые ГПХ сополимеров этилен–октен-1, синтезированных с Кр-II, $C_{O \text{ сопол}} = 3.4$ (1) и 9.0 мол. % (2); б – разложение кривой ГПХ сополимера с $C_{O \text{ сопол}} = 3.4 \text{ мол. \%}$ на компоненты Флори: точки – экспериментальные данные, тонкие линии – компоненты Флори, полужирная линия – расчетная кривая ГПХ.

сополимера имеют близкие M_w . В табл. 4 приведены результаты разложения кривых ГПХ трех сополимеров на компоненты Флори. Все шесть компонентов в этих сополимерах имеют несколько более низкие значения M_w и более широкое ММР по сравнению с сополимерами, полученными на Кр-II; отношение M_w/M_n для них находится в диапазоне 11–18.

Композиционная неоднородность сополимеров этилен–октен-1, данные ДСК

ДСК является удобным методом изучения композиционной неоднородности сополимеров этилен–алкен-1, полученных с использованием катализаторов на основе переходных металлов. Сополимеры этилена с алкенами-1, синтезированные на однокцентровых металлоценовых катализаторах, имеют однородное композиционное распределение, т.е. все их макромолекулы имеют приблизительно одинаковый состав независимо от ММ. Пики плавления данных сополимеров достаточно узкие. При этом температура плавления $T_{пл}$ и степень кристалличности сополимера быстро снижаются по мере увеличения в нем содержания алкена-1 [23]. Напротив, сополимеры этилен–алкен-1, полученные на катализаторах Циглера–Натта и многих постметаллоценовых катализаторах, по сути представляют собой сложные смеси фракций сополимеров совершенно разного состава. При плавлении и последующей медленной кристаллизации такие смеси разделяются на компоненты с разной степенью кристалличности и разной $T_{пл}$ [23].

Сополимеры этилен–октен-1, полученные с использованием комплексов Кр-I и Кр-II, относятся ко второму типу сополимеров. На рис. 5а приведены кривые, характеризующие процесс

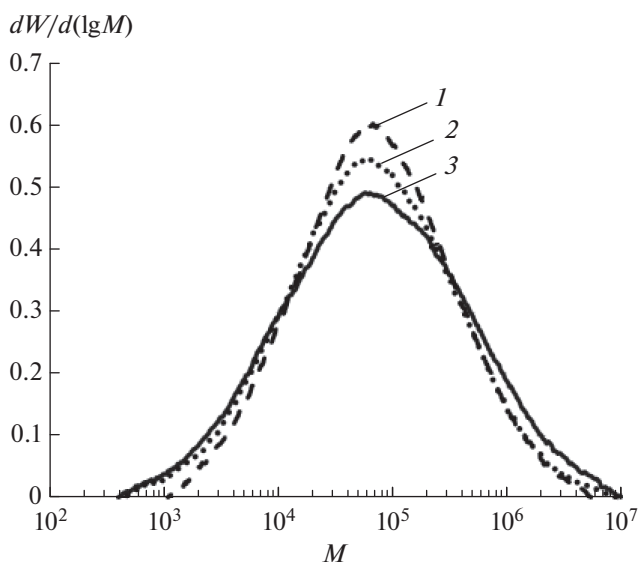


Рис. 4. Кривые ГПХ сополимеров этилен–октен-1, синтезированных с Кр-I. $C_{o \text{ сопол}} = 1.6$ (1), 2.0 (2) и 3.9 мол. % (3).

плавления ПЭ и сополимера этилен–октен-1 с $C_{o \text{ сопол}} = 3.9$ мол. %, синтезированного на Кр-I.

Теплофизические характеристики ПЭ и сополимеров этилен–октен-1, полученных с обоими прекализаторами, приведены в табл. 5.

Плавление полимеров имеет некоторые особенности.

1. Максимум пика плавления для сополимера наблюдается при значительно более низкой температуре (127–123°C), чем для ПЭ (~136°C). Его положение медленно смещается в сторону более низких температур по мере увеличения содержания октена-1 в сополимере.

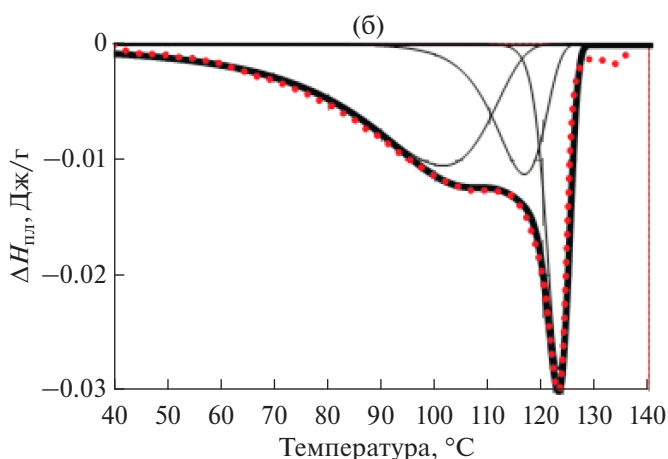
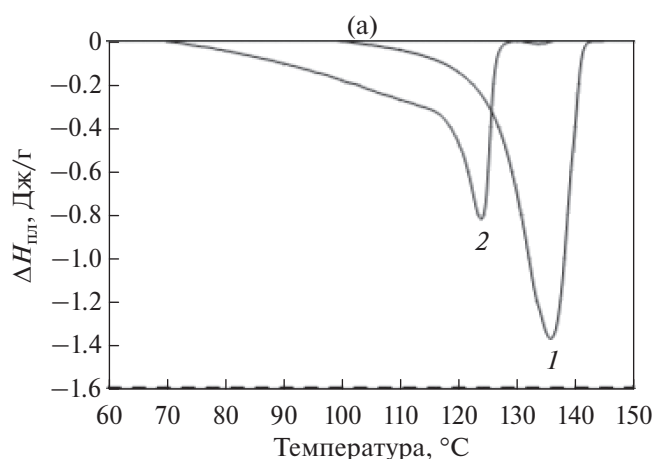


Рис. 5. а – Кривые плавления ПЭ (1) и сополимера этилен–октен-1 с $C_{o \text{ сопол}} = 3.9$ мол. % (2), полученных с Кр-I; б – разложение на компоненты кривой плавления сополимера этилен–октен-1 с $C_{o \text{ сопол}} = 9.0$ мол. %, полученного с Кр-II, точки – экспериментальные данные, линии – результат расчетов.

Таблица 5. Теплофизические характеристики ПЭ и сополимеров этилен–октен-1, полученных на системах с Кр-I и Кр-II

$C_{\text{о сопол}}$, мол. %	$T_{\text{пл макс}}$, °C	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г	Степень кристалличности, %	Температура кристаллизации (макс.), °C
Кр-I–Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂				
0	135.9	199.4	68	120.0
1.6	126.6	123.8	42	114.0
2.0	124.2	113.7	39	112.2
3.9	123.7	75.3	26	110.9
Кр-II Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl/Mg(C ₄ H ₉) ₂				
0	136.6	157.6	55	120.0
3.4	125.7	90.2	31	112.6
9.0	123.0	47.0	16	109.6

2. Кристаллизация сополимеров из расплава также происходит при более низкой температуре (110–114°C), чем кристаллизация ПЭ (~120°C).

3. Площадь под кривой плавления (пропорциональная энтальпии плавления $\Delta H_{\text{пл}}$) для сополимера значительно меньше, чем для ПЭ.

4. Диапазон температур плавления сополимера существенно шире (рис. 5а).

Указанные черты типичны для плавления статистических сополимеров этилен–алкен-1 с неоднородным распределением состава, таких как сополимеры, полученные на катализаторах Циглера–Натта и многих постметаллоценовых катализаторах.

На рис. 5б представлены результаты разложения на индивидуальные компоненты кривой плавления сополимера этилен–октен-1 с $C_{\text{о сопол}} = 9.0$ мол. %, полученного с Кр-II. Процедура разложения подробно описана ранее [23]. Этот продукт, как и все другие сополимеры,

синтезированные с использованием комплексов Кр-I и Кр-II, содержит три кристаллических компонента, соотношение между которыми варьируется в зависимости от состава сополимера. В качестве примера в табл. 6 приведены приблизительные оценки состава, степени кристалличности и температуры плавления компонентов для двух сополимеров.

В обоих примерах рассчитанная средняя степень кристалличности в сополимерах 41 и 36% соответственно значительно выше измеренных средних значений 26 и 16% (табл. 5). Данное расхождение означает, что оба материала в дополнение к трем частично кристаллическим компонентам содержат большую полностью аморфную фракцию, которая не регистрируется методом ДСК. С другой стороны, аналогичная оценка для содержащего существенно меньшее количество октена-1 (1.9 мол. %) сополимера, полученного на Кр-I, дает близкие степени кристалличности – 48 и 42%, т.е. этот сополимер содержит незначительное количество аморфного материала.

Таблица 6. Состав и характеристики трех кристаллических компонентов в сополимерах этилен–октен-1, полученных с Кр-I и Кр-II

Прекатали- затор	$C_{\text{о сопол}}$, мол. %	Компо- нент	$T_{\text{пл}}$, °C	Степень кристаллично- сти, %	Содержа- ние, %	Средняя степень кристаллично- сти, %	Аморф- ная фаза, %
Кр-I	3.9	I	~124	52	26	41	36
	3.9	II	~117	46	23		
	3.9	III	~104	32	51		
Кр-II	9.0	I	~123	52	15	36	57
	9.0	II	~116	46	16		
	9.0	III	~102	30	69		

*Механические свойства ПЭ
и сополимеров этилен–октен-1*

На рис. 6 в координатах σ – ϵ представлены деформационные кривые ПЭ и двух сополимеров этилен–октен-1, полученных с Кр-I, а в табл. 7 – их механические характеристики.

Деформационная кривая ПЭ типична для аналогичных материалов с большой степенью кристалличности и высокой ММ. Полимер имеет высокий модуль упругости, выраженный предел текучести при $\epsilon \sim 9\%$, высокий предел прочности и короткую область шейки, $<200\%$. У него отсутствует выраженная стадия деформационного упрочнения (упругое растяжение полностью ориентированного материала), что типично для большинства ПЭ данного типа.

Механическое поведение сополимеров этилен–октен-1 зависит от их состава. Сополимер с $C_{\text{о сопол}} = 2.0$ мол. % представляет собой частично кристаллический материал (степень кристалличности $\sim 40\%$) и ведет себя как типичный линейный ПЭ низкой плотности. Его деформационная кривая имеет выраженный предел текучести при $\epsilon_t \sim 13\%$ и протяженную область шейки, $\sigma_t - \sigma_m = 1-2$ МПа по сравнению с ~ 5 МПа для ПЭ. Значения $\sigma_t - \sigma_m$ для этого сополимера в ~ 2 раза ниже, чем для ПЭ.

Сополимер этилен–октен-1 с $C_{\text{о сопол}} = 3.9$ мол. % имеет существенно более низкую степень кристалличности ($\sim 25\%$) очень низкий модуль упругости E (~ 150 МПа) по сравнению с модулем упругости ПЭ (>1200 МПа) и в ~ 3 раза меньший предел текучести σ_t . В целом поведение данного сополимера типично для этиленовых эластомеров (сополимеры этилена с алкенами-1).

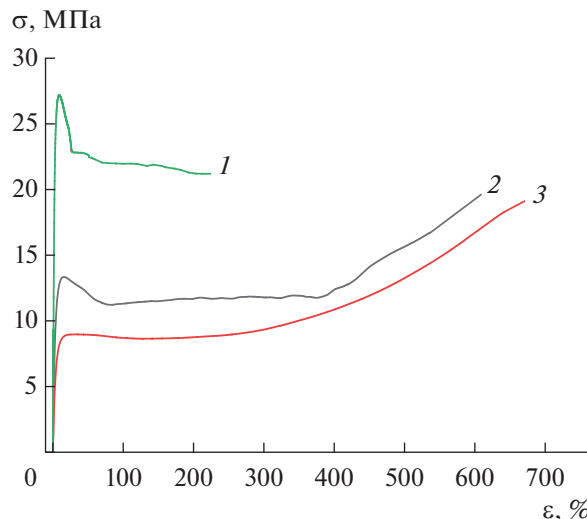


Рис. 6. Деформационные кривые ПЭ (1) и сополимеров этилен–октен-1 с $C_{\text{о сопол}} = 2.0$ (2) и 3.9 мол. % (3), полученных с Кр-I.

Полимеризация пропилена

Система Кр-II– $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ не активна в полимеризации пропилена. В то же время система Кр-I– $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ привела, хотя и с небольшой эффективностью, к образованию практически аморфного продукта (табл. 8), в котором фракция, растворимая в кипящем гептане, составляет $\sim 90\%$.

Все ИК- и ДСК-характеристики нерастворимой фракции типичны для полимера с низкой степенью изотактичности: степень кристалличности 34%, $T_{\text{пл}} = 154^\circ\text{C}$, $D_{998}/D_{973} = 0.83$, $D_{841}/D_{973} = 0.85$ [21, 23].

Таблица 7. Механические характеристики ПЭ и сополимеров этилен–октен-1, полученных на системе Кр-I– $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$

$C_{\text{о сопол}}$, мол. %	Степень кристалличности, %	E , МПа	σ_t , МПа	σ_m , МПа	σ_p , МПа	$\sigma_{\text{р}}$, МПа
0	68	1230	27	22	21	225
2.0	39	340	13	12	18	610
3.9	26	150	~ 9	8	18	670

Таблица 8. Параметры полимеризации пропилена на комплексах Кр-I и Кр-II (растворитель толуол, $T = 50^\circ\text{C}$, $P = 4$ атм, $C_{\text{пр}} = 1.4$ моль/л, время 1 ч)

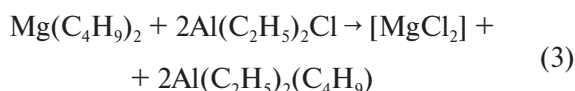
Комплекс	$[\text{Ti}] \times 10^6$, моль	Мольное соотношение		Выход, $\text{кг моль}_{\text{Ti}}^{-1}$
		$[\text{Al}] : [\text{Ti}]$	$[\text{Al}] : [\text{Mg}]$	
Кр-I	6.7	350	2.8	119
Кр-II	6.8	345	2.8	—

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя после открытия первых катализаторов полимеризации алкенов на основе TiCl_4 прошло 70 лет, природа продуктов, образующихся в реакциях TiCl_4 и различных алюминийорганических соединений, остается в значительной степени неизвестной [25–28].

В этой работе описаны две каталитические системы полимеризации алкенов, содержащие в качестве прекатализаторов ионные комплексы: анион $[\text{TiCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]^-$ и катион $2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{M} @ \text{ди-бензо-18-краун-6}]^+$, где $\text{M} = \text{Li}$ или K . Активатором служила смесь $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ при соотношении $[\text{Al}] : [\text{Mg}] \sim 3$.

Мы полагаем, что эффективность рассмотренных катализаторов обусловлена образованием высокодисперсного кристаллического MgCl_2 , поверхность которого обладает льюисовской кислотностью [5, 29].



Комбинацию $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ использовали при соотношении $[\text{Al}] : [\text{Mg}] \sim 3$. Таким образом, прекатализаторы содержащие анион $[\text{TiCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]^-$, которые добавляли к комбинации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ на последней стадии приготовления катализатора, могли взаимодействовать как с непрореагировавшим избытком $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, так и с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9)$. Можно предположить, что после потери координированной молекулы акрилонитрила анион $[\text{TiCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]^-$ адсорбируется на поверхности MgCl_2 в виде анионных центров $(\text{TiCl}_5^-)_{\text{адс}}/[\text{MgCl}_2]$, ассоциированных с катионами $[\text{ди-бензо-18-краун-6}@\text{M}]^+$. Такие центры могут вступать в реакции алкилирования с алюминийорганическими соединениями и образовывать активные центры полимеризации.

Эти каталитические системы формально можно сравнить с системой $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ [7, 8] по следующим показателям.

– Системы на основе Кр-I и Кр-II являются очень активными катализаторами полимеризации этилена. Выход ПЭ за час при 50°C , приведенный к концентрации мономера, достигает ~ 10 тонн $\text{моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{C}_9^{-1}$ для Кр-I и > 5 тонн $\text{моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{C}_9^{-1}$ для Кр-II. Производительность системы на основе TiCl_4 при тех же условиях составляет ~ 4 тонн $\text{моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{C}_9^{-1}$.

– Сополимеризационная способность катализатора на основе Кр-II ($r_1 \sim 20$ для пары этилен–октен-1) в целом аналогична способности

катализатора на основе TiCl_4 ($r_1 \sim 16$ для пары этилен–гексен-1), тогда как сополимеризационная способность катализатора на основе Кр-I ниже ($r_1 \sim 40\text{--}60$) [7].

– Судя по ММР сополимеров, катализаторы обоих типов имеют разное распределение активных центров. Хотя значения $M_w^{\text{ср}}$ для сополимеров этилена и алкенов-1, полученных с использованием обоих типов катализаторов в сходных условиях, отличаются несущественно (22×10^4 против 32×10^4 для сополимеров с $C_{\text{алкен}}^{\text{сопол}} \sim 3$ мол. % и 16×10^4 против 24×10^4 для сополимеров с $C_{\text{алкен}}^{\text{сопол}} = 6\text{--}9$ мол. %), характер их ММР различен. Катализатор на основе TiCl_4 имеет один или два доминирующих типа активных центров, образующих большую часть продукта [7], тогда как распределение активных центров в катализаторах, использующих Кр-I и Кр-II, более равномерное (табл. 2 и 3; рис. 2 и 3).

– Системы с Кр-I и Кр-II являются довольно плохими катализаторами полимеризации пропилена (табл. 8), тогда как катализатор на основе TiCl_4 эффективно полимеризует пропилен [8]. Возможно, в этом проявляется главное отличие в каталитических свойствах систем, образованных молекулярными и анионными прекатализаторами.

Авторы выражают благодарность М.А. Мацько и А.А. Антонову (Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова СО Российской академии наук, Новосибирск) за анализ полимеров методами ГПХ и ЯМР ^{13}C .

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований Российской Федерации и поддержана Российским научным фондом (проект № 23-13-00089).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ziegler K. // Belg. Pat. 533.362. 1955.
2. Ziegler K. // Belg. Pats. 540.659, 543.259. 1956.
3. Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Magomedov K.F., Tuskaev V.A., Denisov G.L., Khakina E.A., Zakharchenko E.N., Golubev E.K., Evseeva M.D., Dzevakov P.B., Bulychev B.M. // Eur. Polym. J. 2022. V. 164. P. 111611.
4. Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Tuskaev V.A., Khrustalev V.N., Churakov A.V., Golubev E.K., Sizov A.I., Zvukova T.M., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Evseeva M.D., Bulychev B.M. // Eur. Polym. J. 2022. V. 170. P. 111166.
5. Kissin Y.V., Mink R.I., Brandolini A.J., Nowlin T.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2009. V. 47. № 13. P. 3271.

6. *Rishina L.A., Kissin Y.V., Gagieva S.Ch., Lalayan S.S.* // *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 13. № 5. P. 789.
7. *Kissin Y.V., Rishina L.A., Lalayan S.S., Krashennnikov V.G.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. № 16. P. 47340.
8. *Rishina L.A., Kissin Y.V., Lalayan S.S., Krashennnikov V.G.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. № 16. P. 47692.
9. *Rishina L.A., Kissin Y.V., Lalayan S.S., Krashennnikov V.G., Perepelytsyna E.O., Medintseva T.I.* // *Polymer Science B.* 2016. V. 58. № 2. P. 152.
10. *Kissin Y.V., Nowlin T.E., Mink R.I., Brandolini A.J.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 12. P. 4599.
11. *Rishina L.A., Galashina N.M., Gagieva S.Ch., Tuskaev V.A., Kissin Y.V.* // *Eur. Polym. J.* 2013. V. 49. № 1. P. 145.
12. *Rishina L.A., Lalayan S.S., Gagieva S.Ch., Tuskaev V.A., Perepelytsyna E.O., Shashkin D.P., Kissin Y.V.* // *J. Res. Updates Polym. Sci.* 2014. V. 3. P. 216.
13. *Rishina L.A., Kissin Y.V., Lalayan S.S., Gagieva S.Ch., Kumraev D.A., Tuskaev V.A., Bulychev B.M.* // *J. Molec. Catal. A.* 2016. V. 423. P. 495.
14. *Rishina L.A., Kissin Y.V., Lalayan S.S., Nedorezova P.M., Krashennnikov V.G.* // *Polym. Int.* 2022. V. 71. P. 338.
15. *Meshkova I.N., Ladygina T.A., Ushakova T.M., Novokshonova L.A.* // *Polymer Science A.* 2002. V. 44. № 8. P. 824.
16. *Kurtz M. S.* Ultra-high Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement. The Uhmwpe Handbook. San Diego: Elsevier, 2004.
17. *Kissin Y.V.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1995. V. 33. № 2. P. 227.
18. *Kissin Y.V.* Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts. Amsterdam: Elsevier, 2008. Ch. 2.
19. *Hsieh E.T., Randall J.C.* // *Macromolecules.* 1982. V. 15. № 6. P. 1402.
20. *Nowlin T.E., Kissin Y.V., Wagner K.P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1988. V. 26. № 3. P. 755.
21. *Kissin Y.V., Tsvetkova V.I., Chirkov N. M.* // *Eur. Polym. J.* 1972. V. 8. № 4. P. 529.
22. *Kissin Y.V., Rishina L.A.* // *Eur. Polym. J.* 1976. V. 12. № 10. P. 757.
23. *Kissin Y.V.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2011. V. 49. № 3. P. 195.
24. *Kissin Y.V.* Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts. Amsterdam: Elsevier, 2008. Ch. 3.
25. *Ziegler K., Martin H., Stedefeder I.* // *Tetrahedron Lett.* 1959. V. 20. № 1. P. 12.
26. *Ришина Л.А., Журавлева Е.Н., Киссин Ю.В., Пирогов О.Н., Чирков Н.М.* // *Высокомолек. соед. А.* 1974. Т. 16. № 7. С. 1459.
27. *Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С.* Полимеризация на металлоорганических комплексных катализаторах. М.: Химия, 1976, Гл. 1, 5.
28. *Kissin Y.V.* Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts. Amsterdam: Elsevier, 2008. Ch. 6.
29. *Rishina L.A., Galashina N.M., Gagieva S.Ch., Tuskaev V.A., Kissin Y.V.* // *Polymer Science B.* 2011. V. 53. № 1–2. P. 284.