

На правах рукописи

Исегов

СЕДОВ ИГОРЬ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
РАСТВОРИМЫХ И ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА
ОСНОВЕ $(C_5H_5)_4Zr$ И $(C_5H_5)_4Ti$**

02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка - 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте проблем химической физики РАН

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор
Матковский Петр Евгеньевич

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор
Додонов Виктор Алексеевич
Химический факультет Нижегородского
государственного университета им. Н. И.
Лобачевского, г. Нижний Новгород

Доктор химических наук
Новокшонова Людмила Александровна
Учреждение Российской академии наук
Институт химической физики им. Н.Н.
Семенова РАН, г. Москва

Ведущая организация

Учреждение Российской академии наук
Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
г. Москва

Защита диссертации состоится «25» мая 2011 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Н.Н. Семенова, д. 1, корпус общего назначения Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН.

Автореферат разослан «6» апреля 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Джабиев Т.С.

2011 А
7153

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Полиэтилен (ПЭ) высокой, средней и низкой плотности является крупнотоннажным продуктом нефтепереработки. Объем его мирового производства составляет 71 млн. т. в год¹. Высокий спрос на ПЭ пластики обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами, позволяющими применять их в качестве изоляционных материалов, высокопрочных материалов для трубопроводов, а также, благодаря отсутствию токсичности², в качестве упаковочных материалов.

Одними из наиболее активных и производительных катализаторов, применяемых в настоящее время для получения различных марок ПЭ, являются металлоценовые катализаторы (МЦК), представляющие собой комбинацию металлоценового производного переходного металла IV группы (Ti, Zr, Hf) и алюминийорганического соединения (АОС) (обычно полиметилалюмоксана (МАО)). Эти катализаторы позволяют получать широкий ассортимент марок ПЭ с возможностью гибкого регулирования их свойств. Однако технологии получения таких катализаторов порой очень сложны и требуют использования высокотехнологичного оборудования.

Тетрациклопентадиенилцирконий ($C_5H_5)_4Zr$ (Cp_4Zr) является одним из наиболее легко синтезируемых циклопентадиенильных производных циркония. По данным рентгеноструктурного анализа³ в молекуле Cp_4Zr три C_5H_5 -группы связаны с атомом циркония по η^5 -типу (π -связи Zr-C), а одна – по η^1 -типу (σ -связь Zr-C). В связи с таким строением, Cp_4Zr в исходном состоянии можно рассматривать как заготовку активного центра полимеризации, содержащую активную по отношению к мономерам σ -Zr-C-связь и стабильную группировку $(\pi-Cp)_3Zr$. Стабильность трис- π -циклопентадиенильной группировки в реакциях с АОС подтверждается экспериментальными данными⁴. Выбор данного комплекса в качестве



¹ Chum P.S. Olefin polymer technologies—History and recent progress at The Dow Chemical Company. / P.S. Chum, K.W. Swogger // *Prog. Polym. Sci.* – 2008. – V. 33. – No 8. – P. 797 – 819

² McLain V.C. Final report on the safety assessment of Polyethylene. / V.C. McLain // *Int. J. Toxicol.* – 2007. – V. 26. – P. 115-127.

³ Rogers R.D. Crystal and molecular structure of tetra(cyclopentadienyl)zirconium. / R.D. Rogers, R.W. Bynum, J.L. Atwood. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 100. – No 16. – P. 5238 – 5239.

⁴ Sinn H. "Living Polymers" on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts. / H.Sinn, W.Kaminsky, H.J.Vollmer, R.Wold // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1980. – V.19. – No 5. – P.390 – 392

каталитического предшественника упрощает задачи выяснения строения активного центра (АЦ) и механизма полимеризации. В частности, наличие в предшественниках АЦ σ -Zr-C-связи исключает необходимость алкилирования металлоцена и, тем самым, упрощает механизм процесса. Аналогичное соединение титана - Cr_4Ti содержит 2 π -связанные и 2 σ -связанные циклопентадиенильные группы⁵, что даст возможность сравнения каталитических свойств предшественников, имеющих подобный состав, но различное строение.

Объекты исследования Гомогенные и гетерогенизированные системы, включающие Cr_4Zr и Cr_4Ti , MAO, а также мономеры - этилен и гексен-1.

Методы исследования. Кинетические закономерности полимеризации и сополимеризации этилена изучались по поглощению мономеров за определенные интервалы времени. Физико-химические свойства полимерных продуктов определяли с использованием методов ГПХ, ИК-спектроскопии, ДСК. Кинетические закономерности накопления (расходования) и строения продуктов, образующихся в результате взаимодействия компонентов каталитических систем, изучали методами ЭПР, ^1H - и ^{13}C -ЯМР спектроскопии и спектрофотометрии.

Целями настоящей работы являлись: i) разработка новых высокоактивных каталитических систем полимеризации этилена на основе Cr_4Zr для получения полиэтиленов низкой, средней и высокой плотности; ii) разработка способов регулирования свойств полиэтиленов, получаемых под действием упомянутых катализаторов; iii) изучение взаимодействий между компонентами каталитических систем Cr_4Zr , Cr_4Ti и MAO в отсутствие и в присутствии олефинового мономера.

В соответствии с целями работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучить влияние различных факторов (концентрации и мольного соотношения компонентов катализатора, концентрации мономера, природы среды, носителя и других) на кинетические закономерности протекания полимеризации этилена под действием растворимых и гетерогенизированных МЦК на основе Cr_4Zr .
2. Исследовать влияние различных модифицирующих добавок (H_2 , металлалкилов, α -олефинов) на кинетические закономерности полимеризации под действием упомянутых систем и свойства получаемых полиэтиленов.

⁵ Calderon J.L. Crystal and molecular structures of tetra (cyclopentadienyl) titanium. // J.L. Calderon, F.A. Cotton, B.G. DeBoer, J. Takats // *J. Am. Chem. Soc.* - 1971. - V. 93. - No 15. - P. 3592 - 3597.

3. Выяснить возможность создания катализаторов, позволяющих получать линейные полиэтилены низкой плотности и изучить свойства продуктов, образующихся под действием этих систем.

4. Исследовать взаимодействия между компонентами каталитических систем Cr_4Zr , Cr_4Ti и MAO в отсутствие и в присутствии олефинового мономера с применением комплекса физико-химических методов.

Научная новизна результатов, выносимых на защиту, состоит в следующем:

1. Разработаны высокоактивные и высокопроизводительные оригинальные растворимые и гетерогенизированные металлоценовые катализаторы полимеризации этилена в полиэтилены высокой, средней и низкой плотности на основе $(\pi\text{-Cr})_3\text{Zr}(\sigma\text{-Cr})$ и $(\pi\text{-Cr})_2\text{Ti}(\sigma\text{-Cr})_2$. Разработаны простые и доступные методы получения компонентов упомянутых катализаторов.

2. Изучено влияние различных факторов (состава каталитической системы, температуры и давления этилена) на кинетические закономерности полимеризации этилена и реакции, проходящие в металлоценовых каталитических системах полимеризации на основе $(\pi\text{-Cr})_3\text{Zr}(\sigma\text{-Cr})$ и $(\pi\text{-Cr})_2\text{Ti}(\sigma\text{-Cr})_2$ в модельных условиях.

3. Показано, что под действием высокоактивных растворимых и гетерогенизированных металлоценовых каталитических систем на основе $(\pi\text{-Cr})_3\text{Zr}(\sigma\text{-Cr})$ образуются полиэтилены высокой, средней и низкой плотности. Аналогичные системы на основе $(\pi\text{-Cr})_2\text{Ti}(\sigma\text{-Cr})_2$ обладают существенно меньшей активностью.

4. Выявлен характер влияния различных факторов на строение и свойства (молекулярно-массовые, насыщенность, реологические и деформационно-прочностные) полученных полиэтиленов высокой, средней и низкой плотности.

5. Предложен и обоснован механизм реакций, протекающих при взаимодействии компонентов каталитических систем $(\pi\text{-Cr})_3\text{Zr}(\sigma\text{-Cr})$ и $(\pi\text{-Cr})_2\text{Ti}(\sigma\text{-Cr})_2$.

Практическая значимость

Полученные данные могут быть использованы при создании нового процесса получения ПЭ высокой, средней и низкой плотности в технологически благоприятных условиях с использованием растворимых и гетерогенизированных катализаторов на основе Cr_4Zr .

Личный вклад автора.

Эксперименты по изучению кинетических закономерностей полимеризации и сополимеризации этилена проведены автором совместно с Ю.И. Злобинским и лично. Синтез катализаторов и исследование газовой выделения в каталитических системах проведены совместно с с.н.с. к.х.н. Л.Н. Руссиян. Спектроскопические исследования каталитических систем и полимеров выполнены совместно с с.н.с. к.х.н. Е.Н. Кперельман (UV-Vis и ИК спектроскопия) и автором лично (ЭПР спектроскопия). Автор принимал непосредственное участие в формулировке задач исследования, интерпретации экспериментальных данных и их обсуждении.

Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Российских и Международных конференциях: XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Москва, 23-28 сентября 2007 г., Российской конференции «Современное состояние и тенденции развития металлоорганического катализа полимеризации олефинов», Черногоровка, 19-21 мая 2008 г., VI Открытой украинской конференции молодых ученых по высокомолекулярным соединениям «ВМС-2008», Киев, 30 сентября – 3 октября 2008 г., XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии Санкт-Петербург, 15-19 июня 2009 г., VIII Международной конференции «Механизмы каталитических реакций», Новосибирск, 29 июня – 2 июля 2009 г., Балтийском полимерном симпозиуме – 2010, Литва, Паланга, 8 – 11 сентября 2010 г.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и 6 тезисов докладов на конференциях. Отправлена заявка на получение патента РФ.

Работа выполнена по тематическим планам ИПХФ РАН при финансовой поддержке ОХНМ РАН (программа № 1, 2007 – 2010 г.), Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 08-03-00089) и Федерального агентства по науке и инновациям (контракт № 02.740.11.0646 от 29 марта 2010г.)

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Объем работы составляет 162 страницы, включая 40 рисунков и 26 таблиц. Список цитируемой литературы включает 257 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность работы, описаны цели, задачи, объекты и методы исследования.

Глава 1. Металлокомплексный катализ полимеризации олефинов.

Обзор посвящен анализу известных в настоящее время комплексных металлоорганических каталитических систем (КМК) полимеризации олефинов (включая классические системы Циглера-Натта, металлоценовые и постметаллоценовые каталитические системы). Приведена классификация указанных систем по признаку фазового состояния в процессе полимеризации. Описаны современные представления о механизме инициирования, роста и обрыва цепи в процессе полимеризации олефинов под действием КМК. Рассмотрены научные основы создания гетерогенизированных катализаторов на основе металлоценовых и постметаллоценовых предшественников для использования в суспензионных и газофазных промышленных процессах полимеризации олефинов.

Глава 2. Методика проведения экспериментов

В главе 2 описаны методики очистки и подготовки исходных веществ, методики синтеза металлоценовых предшественников катализаторов (Cr_4Zr и Cr_4Ti) и их гетерогенизации на различных носителях; методы исследования свойств полимеров и сополимеров и реакций между компонентами каталитических систем.

Нами оптимизированы условия реакции и разработана удобная методика получения Cr_4Zr из хлорида циркония и CrK в бензоле по следующей схеме:



Первая стадия – взаимодействие циклопентадиена (сильной C – H кислоты) с KOH – легко протекает в кипящем ТГФ в присутствии небольшого количества воды⁶.

Оптимальные условия проведения взаимодействия CrK с ZrCl_4 в бензольном растворе – температура 50°C и мольное соотношение $\text{CrK}/\text{ZrCl}_4 = 4 - 6$.

Глава 3. Полимеризация этилена под действием растворимых каталитических систем на основе Cr_4Zr , Cr_4Ti и MAO

При изучении кинетических закономерностей полимеризации и сополимеризации этилена под действием каталитических систем, включающих Cr_4Zr , Cr_4Ti и MAO нами было изучено влияние различных факторов на кинетические

⁶ Борисов А.П. Получение циклопентадиенидов калия и натрия взаимодействием циклопентадиена со щелочами / А.П. Борисов, В.Д. Махаев // *Металлоорганическая химия*. – 1989. – Т. 2. – № 3. – С. 680 – 681.

закономерности расходования этилена в процессе полимеризации и свойства получаемых продуктов.

Активность системы Cr_4Zr – MAO в процессе полимеризации этилена в среде толуола при 60°C при увеличении $[\text{Cr}_4\text{Zr}]$ от 0.00025 до 0.005 ммоль/л линейно возрастает, что свидетельствует о протекании реакции полимеризации в кинетической области. Удельная производительность катализатора при этом остается практически неизменной. Оценка минимального значения константы скорости роста цепи, исходя из уравнения: $w_n = k_p \times c_m \times x$, (где w_n – скорость расходования этилена, моль/л×сек; k_p – константа скорости роста цепи, л/моль×сек; c_m – $[\text{C}_2\text{H}_4]$; x – $[\text{Cr}_4\text{Zr}]$) дает значение $k_p = 1500$ л/моль×с. Это значение k_p является эффективной константой скорости роста цепи в предположении, что число АЦ полимеризации равно количеству используемого цирконоцена.

Величина k_p почти в десять раз ниже k_p (14000 л/моль×с) при полимеризации этилена при 40°C в среде *n*-гептана под действием каталитических систем $\text{VOCl}_3\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{VCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}^7$.

Дальнейшее повышение $[\text{Cr}_4\text{Zr}]$ от 0.005 до 0.01 ммоль/л вызывает понижение удельной производительности катализатора, что обусловлено переходом процесса полимеризации в диффузионно-контролируемый режим.

Активность системы снижается при уменьшении мольного отношения Al/Zr .

Показано, что система Cr_4Zr – MAO проявляет сравнительно высокую каталитическую активность при полимеризации этилена и в среде гексана (рис. 1).

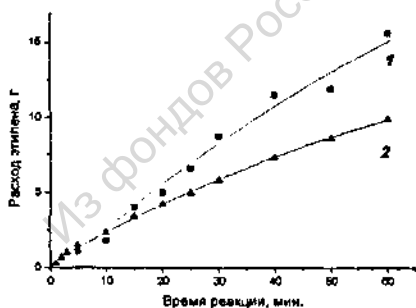


Рисунок 1. Кинетические закономерности полимеризации этилена в среде толуола (1) и гексана (2) (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа $[\text{Cr}_4\text{Zr}] = 0.002$ ммоль/л, $\text{Al/Zr} = 25000$

Активность указанной системы в среде гексана при прочих равных условиях не менее чем в 1.5 раз ниже, чем в среде толуола, что можно объяснить различной

степенью сольватации АЦ катализатора.

⁷ Чирков Н.М. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. / Н.М.Чирков, П.Е.Матковский, Ф.С.Дьячковский. // М.: Химия. – 1976. – С.202 – 205.

Сравнение кинетики полимеризации этилена под действием растворимых каталитических систем $\text{Cr}_4\text{Zr} - \text{MAO}$ и $\text{Cr}_4\text{Ti} - \text{MAO}$ (рис. 2) показывает, что в случае титаноцеенового катализатора начальная скорость полимеризации выше, однако активность его по истечении часа меньше активности цирконоцеенового аналога. Этот факт указывает на то, что стабильность АЦ, образующихся в системе $\text{Cr}_4\text{Ti} - \text{MAO}$ существенно ниже, чем в системе $\text{Cr}_4\text{Zr} - \text{MAO}$.

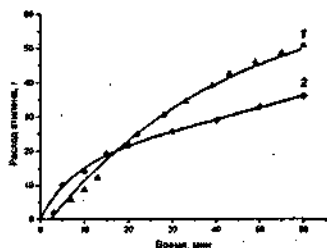


Рисунок 2. Кинетические закономерности расходования этилена при полимеризации в растворе толуола под действием каталитических систем $\text{Cr}_4\text{Zr} - \text{MAO}$ (1) и $\text{Cr}_4\text{Ti} - \text{MAO}$ (2). $[\text{Cr}_4\text{Zr}] = [\text{Cr}_4\text{Ti}] = 1.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $[\text{Al}_{\text{MAO}}] = 0.072$ моль/л, температура 60°C , давление 0.6 МПа

Активность каталитической системы $\text{Cr}_4\text{Zr} - \text{MAO}$ нелинейно возрастает с ростом давления этилена в реакторе. Этот факт свидетельствует о том, что скорость реакции имеет порядок по концентрации мономера >1 .

Изучение влияния добавок водорода в газовую фазу на активность каталитической системы $\text{Cr}_4\text{Zr} - \text{MAO}$ в реакции полимеризации этилена показало, что в зависимости от его концентрации водород может оказывать как активирующее, так и дезактивирующее действие. Наибольшая производительность катализатора (2180 кг ПЭ/г Zr в час) достигается при содержании 0.9% H_2 в газовой фазе реактора.

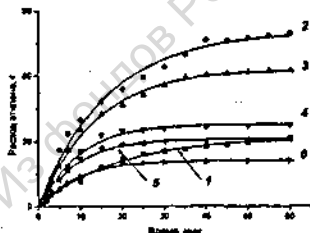


Рисунок 3. Кинетические закономерности полимеризации этилена в присутствии 0.46 (кривая 1); 0.9 (кривая 2); 1.8 (кривая 3); 3.6 (кривая 4); 6.9 (кривая 5); 13.0 (кривая 6) об. % H_2 . Условия полимеризации: растворитель - толуол (0.2 л) температура 60°C , давление этилена 0.6 МПа, $[\text{Cr}_4\text{Zr}] = 0.002$ ммоль/л; $\text{Al/Zr} = 25000$.

При увеличении содержания водорода в газовой фазе реактора до 15 % наблюдается монотонное повышение показателя текучести расплава (ИТР) продукта.

Обнаруженные эффекты воздействия H_2 на полимеризационный процесс предположительно можно объяснить следующим образом:

- 1) ускорение процесса может быть связано с превращением АЦ типа $Zr - (\sigma-Cp)$ в $Zr - H$ АЦ, что может облегчать протекание стадии иницирования.
- 2) снижение скорости процесса при высоких концентрациях H_2 может быть обусловлено восстановлением АЦ, содержащих $Zr(IV)$, в малоактивное или в неактивное состояние $Zr(III)$ или $Zr(II)$.
- 3) снижение молекулярной массы (ММ) ПЭ обусловлено гидрированием связи $Mt - C$ в АЦ металлоценового катализатора с передачей цепи и регенерацией АЦ в гидридной форме $Zr - H$

Из данных, полученных при изучении продолжительности форконтакта компонентов системы $Cp_2Zr - MAO$ в отсутствие этилена на кинетические закономерности расходования этилена в процессе его полимеризации следует, что изменение продолжительности (от 0 до 70 часов) и температуры (от 20 до 60°C) форконтактирования компонентов катализатора при прочих неизменных условиях практически не влияют на активность катализатора. Это свидетельствует о высокой стабильности АЦ в рассматриваемой системе.

Нами было изучено влияние природы органического радикала в АОС (ТМА, ТЭА и ТНБА) на активность модифицированной каталитической системы $Cp_2Zr - MAO$ и на ММ характеристики полимеров. Показано, что активность системы $Cp_2Zr - MAO$ во всех случаях при модифицировании АОС увеличивается, а ММ полимера — уменьшается. При этом коэффициент полидисперсности полимеров практически не изменяется и остается ≈ 3 . Наибольшее изменение активности каталитической системы и ММ продукта нами наблюдалось при использовании ТНБА. С уменьшением концентрации ТНБА активность каталитической системы растет, в то время как ММ образующегося ПЭ падает. Наибольшая производительность катализатора $Cp_2Zr - MAO - ТНБА$ составила 2366 кг ПЭ/ г Zr в час при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа и соотношении $MAO : ТНБА = 3$, при этом ММ полученного ПЭ равно 8.9×10^4 .

Для оценки характера влияния природы металла в металлоорганическом соединении (МОС) на его модифицирующие свойства по отношению к металлоценовой каталитической системе $Cp_2Zr - MAO$ были взяты МОС непереходных металлов II, III и IV групп периодической системы. Было показано, что под действием $ZnEt_2$ наблюдается наибольшее увеличение активности

каталитической системы $\text{Cr}_4\text{Zr-MAO}$ от 791 до 1627 кг ПЭ/г Zr в час. При этом ММ ПЭ составила $2,6 \times 10^4$. При модифицировании каталитической системы МОС металлов IV группы активность каталитической системы снижалась. Усиление влияния модификаторов на ММ образующегося полимера коррелирует с изменением энергии связи металл-углерод в этих соединениях. Из кинетики полимеризации этилена под действием каталитической системы $\text{Cr}_4\text{Zr-MAO}$ следует (рис. 4), что в присутствии МОС появляется индукционный период полимеризации, длительность которого увеличивается при переходе от Et_4Pb к Et_3Al и к Et_2Zn .

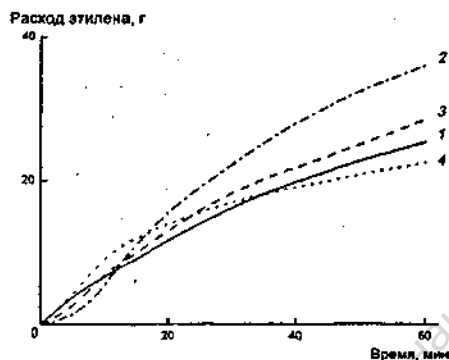
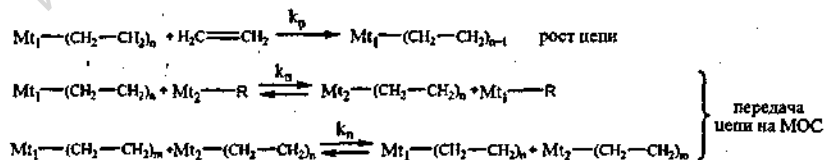


Рисунок 4. Кинетические закономерности расходования этилена в процессе полимеризации под действием растворимой каталитической системы $\text{Cr}_4\text{Zr-MAO}$ в среде толуола при 60°C и давлении этилена 0,6 МПа, $[\text{Cr}_4\text{Zr}] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[\text{Al}_{\text{MAO}}] = 3,85 \cdot 10^{-2}$ моль/л в отсутствие (1) и в присутствии $2,57 \cdot 10^{-2}$ моль/л Et_2Zn (2), Et_3Al (3) и Et_4Pb (4)

При полимеризации этилена под действием системы $\text{Cr}_4\text{Ti-MAO}$ в присутствии различных МОС в отличие от системы $\text{Cr}_4\text{Zr-MAO-МОС}$, наблюдалось уменьшение ее каталитической активности при одновременном увеличении ММ (кроме случая использования в качестве модификатора ZnEt_2). Данное различие в поведении двух рассмотренных каталитических систем полимеризации этилена связано, по нашему предположению, с различием в строении металлоценовых предшественников, входящих в их состав.

Наиболее вероятным механизмом, объясняющим влияние добавок МОС на полимеризацию олефинов под действием МЦК, является механизм обратной передачи цепи на МОС, представленный ниже:



(Здесь Mt_1 – переходный металл, Mt_2 – непереходный металл, k_p и k_t – константы скорости роста и передачи цепи на МОС)

С помощью приведенной схемы можно объяснить возникновение и различие в продолжительности индукционного периода полимеризации этилена в присутствии различных МОС. На стадии иницирования большее число АЦ полимеризации становятся «спящими», что и является причиной экспериментально наблюдаемого индукционного периода (рис. 4). Другим объяснением наблюдаемых эффектов может служить модификация MAO алкильными группами МОС (лигандный обмен), что является причиной изменения его реакционной способности.

Нами были обнаружены и исследованы процессы олигомеризации гексена-1, октана-1 и децена-1 под действием каталитической системы Cp_4Zr – MAO. Показано, что процесс олигомеризации легко протекает в мягких условиях (при температуре $60^\circ C$ в растворе толуола) за время от 1 (со степенью превращения до 93% в случае гексена-1) до нескольких часов. С использованием метода ГЖХ-МС установлено, что в случае гексена-1 молекулярно-массовое распределение (ММР) продуктов является статистическим и близко к распределению Шульца-Флори.

Кинетические закономерности олигомеризации гексена-1 под действием каталитической системы Cp_4Zr – MAO приведены на рис. 5. Как видно из рис. 5 кинетическая кривая не спрямляется в координатах $\lg C_0/C - t$ и $1/C - t$, что говорит о дробном порядке реакции по мономеру.

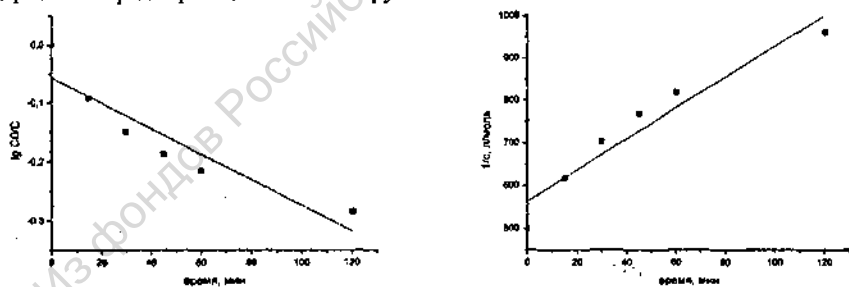


Рисунок 5. Кинетические закономерности олигомеризации гексена-1 под действием каталитической системы Cp_4Zr – MAO при $[Cp_4Zr] = 0.5 \times 10^{-4}$ моль/л и $AVZr = 800$

Каталитическая система Cp_4Zr – MAO проявляет высокую активность в реакции сополимеризации этилена с линейными α -олефинами. При этом при переходе от децена-1 к гексену-1 разветвленность сополимеров увеличивается, что говорит о

большей реакционной способности последнего. Методом ГПХ установлено, что сополимеры характеризуются бимодальным ММР. Этот факт может быть объяснен возникновением макрокинетического «фильтр-эффекта»⁸, обусловленного различной скоростью диффузии сомономеров к АЦ в процессе полимеризации.

Глава 4. Полимеризация и сополимеризация этилена с α -олефинами под действием гетерогенизированных каталитических систем на основе Cr_2Zr и MAO

В промышленном производстве полиолефинов наиболее широкое применение нашли гетерогенные катализаторы. Это связано с технологическими преимуществами гетерогенных катализаторов, позволяющих, в частности, осуществлять прецизионный контроль над морфологией получаемого полимера и существенно снизить расход дорогостоящего и труднодоступного сокатализатора (MAO)⁹.

Методом импрегнирования различных носителей с использованием различного порядка нанесения компонентов мы получили более десяти нанесенных МЦК Cr_2Zr + MAO. В качестве носителей были испытаны SiO_2 , MgCl_2 , боксит, стирогель, активированный уголь и ПЭ. Установлено, что наибольшая производительность катализатора достигается при использовании в качестве носителя SiO_2 .

При изучении каталитической системы $\text{Cr}_2\text{Zr}/\text{SiO}_2$ + MAO (система В) в процессе полимеризации этилена и сополимеризации его с гексеном-1 отмечено, что производительность катализатора увеличивается при повышении содержания в нем циркония. Наибольшая производительность достигается при содержании Cr_2Zr 14,8-16,7 мас. % в расчете на SiO_2 (до 11,6 кг/г катализатора).

При изучении каталитических свойств системы $(\text{Cr}_2\text{Zr} + \text{MAO})/\text{SiO}_2$ + MAO (система D), полученной путем нанесения комплекса Cr_2Zr с MAO на SiO_2 обнаружено, что производительность рассматриваемого катализатора возрастает с увеличением общего мольного соотношения AVZr .

⁸ Przbyla C. Ethylene/hexene copolymerization with the heterogeneous catalyst system $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{rac-Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-Ph-Ind}]_2\text{ZrCl}_2$: The filter effect. / C. Przbyla, B. Tesche, G. Fink // *Macromol. Rapid Commun.* - 1999. - V. 20 - No 6. - P. 328 - 332.

⁹ Severn J.R. "Bound but Not Gagged" Immobilizing Single-Site α -Olefin Polymerization Catalysts. / J.R. Severn, J.C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs // *Chem. Rev.* - 2005. - V. 105. - P. 4073 - 4147

Удельная производительность системы D при полимеризации этилена в среде *n*-гексана в ~2 раза ниже удельной производительности растворимой каталитической системы $\text{Cr}_4\text{Zr} + \text{MAO}$. Производительность системы B в ~6 раз ниже, чем системы D.

Введение до 5 об. % гексена-1 в *n*-гексан приводит к повышению скорости расходования этилена и выхода продукта. По нашему мнению, такой эффект имеет макрокинетическую природу. Добавки гексена-1 обеспечивают иницирование полимеризации во всем объеме макрочастицы катализатора, а не только в приповерхностном слое, как в случае этилена. Однако, ускорение может быть обусловлено не только увеличением коэффициента диффузии этилена через полимерную оболочку из-за ее аморфизации в результате вхождения звеньев α -олефина в макромолекулы сополимера, но и фронтальным характером протекания полимеризации в исходной микропористой полизернистой частице катализатора. В результате этого в полимеризацию вовлекаются все содержащиеся в катализаторе АЦ, а не только те, которые расположены на первичных частицах катализатора в приповерхностном слое исходной частицы. Другими словами, скорость полимеризации ($W_p = k_p n_p c_m$) под действием α -олефинов возрастает не в результате увеличения k_p , а вследствие повышения концентрации АЦ n_p ¹⁰.

Линейный ПЭ низкой плотности (ЛПЭНП) обычно получают путем сополимеризации этилена с α -олефинами. Сложность получения и выделения олефиновых сомономеров создает дополнительные трудности при производстве ЛПЭНП, и для упрощения технологической схемы процесса было предложено проводить димеризацию этилена в бутен-1 и его сополимеризацию с этиленом в одном реакторе под действием бифункциональных (гибридных) катализаторов.

Нами было проведено тестирование совместимости двух КМК: $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_4\text{H}_9)_4 - \text{MAO}$ и $\text{Cr}_4\text{Zr} - \text{MAO}$, первая из которых позволяет получать бутен-1 из этилена *in situ* с селективностью более 90%¹¹.

Полученные данные свидетельствуют о том, что гибридные каталитические системы типа $\text{Ti}(\text{O}n\text{-Bu})_4 - \text{Cr}_4\text{Zr} - \text{MAO}$ могут функционировать в растворе толуола, при этом регулирование соотношения компонентов позволяет получать сополимеры

¹⁰ Тун М. О механизме ускорения процессов гетерофазной полимеризации этилена под действием менее реакционно способных α -олефинов М. Тун, П.Е. Матковский // *Высокомолек. соед. А.* – 1999. – т. 41. – № 10. – С. 1570 – 1575.

¹¹ Фурман Д.Б. Механизм формирования и природа предшественников активных центров димеризации этилена в бутен-1 в системе $\text{Ti}(\text{O}n\text{-Bu})_4 - \text{AlEt}_3$ в среде простых эфиров. / Д.Б. Фурман, Л.Н. Руссиян, В.Н. Носкова, О.В. Брагин, П.Е. Матковский // *Изв. АН Сер. Хим.* – 1992. – № 7. – С. 1516 – 1525

содержание до 5 моль. % сомономера. При проведении реакции в растворе отмечено подавление активности металлоценового компонента каталитической системы $Ti(On-Bu)_4$. Нанесение металлоценового компонента на поверхность силикагеля позволяет увеличить производительность каталитической системы до значений, сравнимых с наблюдаемыми в случае гетерогенизированной системы $Cr_4Zr - MAO$ в отсутствие $Ti(On-Bu)_4$. При этом процентное содержание α -олефина в сополимере остается высоким.

Добавки различных МОС, как и в случае полимеризации этилена под действием растворимой каталитической системы $Cr_4Zr - MAO$, позволяют снизить расход MAO и регулировать ММР получаемого сополимера. Модифицирование системы $Ti(On-Bu)_4 - MAO - Cr_4Zr$ диэтилцинком, наряду с уменьшением ММ продукта (с $M_w = 297000$ до $M_w = 213000$), приводит к уширению ММР (M_w/M_n увеличивается от 7 до 29). Очевидно, что ПЭ, получаемый под действием рассматриваемой каталитической системы, образуется под действием как минимум двух типов активных центров, предшественниками которых могут быть как молекула цирконоцена, так и тетраалкоксид титана.

Данные ДСК-анализа полимеров, полученных под действием упомянутой бифункциональной системы (рис. 7), указывают на композиционную неоднородность полимеров, что связано с нестационарной кинетикой образования и расходования бутена-1 в процессе полимеризации.

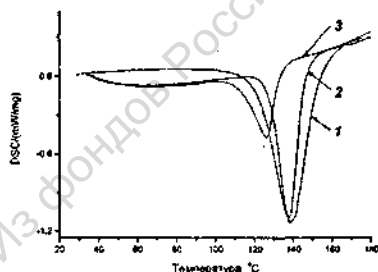


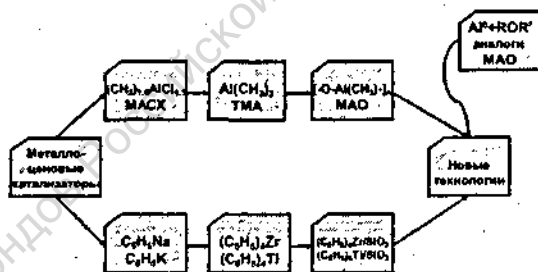
Рисунок 7. Кривые ДСК полимеров, полученных под действием растворимой системы $Ti(On-Bu)_4 - MAO - Cr_4Zr$. $Ti/Zr = 0$ (1); 50(2); 67 (3)

Продукты полимеризации этилена под действием нанесенных МЦК в насапентном состоянии представляют собой однородные полидисперсные порошки, а повышение содержания Cr_4Zr в нанесенных МЦК способствует повышению размера частиц в продукте. Насыпная плотность насапентных полимеров изменяется в пределах 100-400 г/л. Изменение природы катализатора и условий

полимеризации позволяет в широких пределах регулировать ПТР и ММР получаемых полимеров. Изменение природы компонентов нанесенных МЦК и условий полимеризации дает возможность регулировать истинную плотность полимеров от 0.90 до 0.97 г/мл и получать ПЭ низкой, средней и высокой плотности. Деформационно-прочностные свойства синтезируемых полимеров изменяются в пределах, характерных для ЛПЭНП и ПЭ средней плотности.

Учитывая совокупность полученных данных, можно с уверенностью утверждать о перспективности промышленного использования полученных нами гетерогенизированных катализаторов для производства ПЭ низкой, средней и высокой плотности.

Следует отметить, что внедрение новых катализаторов – сложная технологическая задача даже для крупнейших мировых компаний, занимающихся производством ПЭ пластиков. В связи с этим процесс перевода предприятий на новые катализаторы необходимо производить плавно без нарушения производственного цикла. Для этого следует найти такие научно-технические решения, которые можно было бы реализовать поэтапно, получая на каждом этапе экономически ощутимые полезные результаты. Нами предложена стратегия разработки и внедрения подобных решений:



Глава 5. Изучение механизма полимеризации олефинов под действием каталитических систем, включающих Cp_2Zr , Cp_2Ti и MAO.

Процессы полимеризации олефинов под действием КМК включают два типа реакций: 1) собственно каталитическую реакцию, приводящую к образованию полимера; 2) реакции в катализаторе (образование, эволюция, дезактивация АЦ; процессы ограничения цепи). Необходимо отметить, что кинетика каталитической

реакции в некоторой степени отражает реакции в катализаторе. Это необходимо учитывать при рассмотрении отдельных стадий процесса полимеризации.

Для упрощения задачи установления механизма этих реакций представляется перспективным использование модельных систем, в которых не протекают отдельные реакции. В частности, наличие в предшественниках АЦ σ -Mt-C-связи исключает необходимость алкилирования металлоцена и тем самым упрощает механизм процесса. Такими системами являются системы, включающие металлоценовые соединения с одной (Cr_4Zr) и двумя (Cr_4Ti) σ -Mt-C связями.

При рассмотрении закономерностей полимеризации этилена и гексена-1 под действием растворимых каталитических систем, включающих Cr_4Zr и Cr_4Ti , представленных в главе 3 можно сделать следующие выводы, которые являются исходными предпосылками при дальнейшем изучении механизма полимеризации:

- 1) Отсутствие индукционного периода реакции полимеризации этилена под действием каталитических систем $\text{Cr}_4\text{Zr} - \text{MAO}$ и $\text{Cr}_4\text{Ti} - \text{MAO}$ указывает на высокую скорость образования АЦ полимеризации в обеих системах. Тем не менее, S-образный вид кривых поглощения этилена в случае полимеризации под действием системы $\text{Cr}_4\text{Zr} - \text{MAO}$ указывает на более сложный механизм образования АЦ в этой системе по сравнению с системой $\text{Cr}_4\text{Ti} - \text{MAO}$.
- 2) Скорость реакции полимеризации этилена и гексена-1 под действием системы $\text{Cr}_4\text{Zr} - \text{MAO}$ имеет порядок по концентрации мономера >1 , что также, видимо, указывает на участие молекул мономера в процессе образования АЦ.
- 3) Сравнение эффективной константы скорости роста полимерной цепи, рассчитанной для полимеризации этилена под действием каталитической системы $\text{Cr}_4\text{Zr} - \text{MAO}$, в предположении, что число АЦ полимеризации равно исходной концентрации Cr_4Zr , с литературными данными, полученными для валандийсодержащих систем, позволяет высказать предположение о том, что концентрация АЦ в системе, включающей Cr_4Zr как минимум на порядок ниже общей концентрации $[\text{Zr}]$.
- 4) Преимущественным каналом передачи цепи при полимеризации этилена под действием каталитических систем, включающих Cr_4Zr и Cr_4Ti , по-видимому, является передача цепи на АОС. Подтверждением этому служат высокая степень

насыщенности образующихся полимеров и изменение ММ полимеров под действием АОС и МОС других переходных металлов.

- 5) Активирующее действие ТИБА при его добавлении к системе Cr_4Zr – MAO однозначно подтверждает, что эффект добавок АОС не может быть объяснен только лишь увеличением скорости передачи цепи на АОС, а АЦ полимеризации включают молекулы или фрагменты молекул АОС.

Для подтверждения высказанных предположений и составления более полной картины механизма полимеризации этилена под действием каталитических систем, включающих Cr_4Zr и Cr_4Ti , нами были проведены дополнительные исследования с использованием комплекса физико-химических методов.

Спектры поглощения цирконоцена Cr_4Zr в растворах в ближней УФ-области обнаруживают низкоэнергетическую полосу поглощения ($\lambda_{\text{max}} \sim 280$ нм) и плечо, соответствующее электронному переходу между граничными орбиталями ($\lambda_{\text{max}} \sim 320$ нм). Спектры поглощения Cr_4Zr по своему виду близки соответствующим спектрам бисциклопентадиенильных комплексов. По сравнению с электронными спектрами родственного бисциклопентадиенилцирконий дихлорида Cr_2ZrCl_2 , спектры поглощения Cr_4Zr сдвинуты в высокоэнергетическую область.

В молекулах диметилированных цирконоценовых производных (Cr_2ZrMe_2) высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) локализована на метильной группе, связанной с атомом циркония, в отличие от дихлоридных производных (Cr_2ZrCl_2), в которых ВЗМО расположена на η^5 -циклопентадиенильных лигандах. По данным проведенных нами DFT-расчетов в молекуле Cr_4Zr , так же как и в случае диметилированных цирконоценов, ВЗМО локализована на σ -связанном Cr-лиганде, что позволяет предполагать близость основного электронного состояния каталитического предшественника к электронному состоянию его метилированного производного. В подтверждение этого предположения при изучении электронных спектров системы Cr_4Zr – MAO нами, даже при малых мольных соотношениях $\text{Al/Zr} = 10 - 20$ не наблюдался гипсохромный сдвиг, объясняемый Деффэ с соавт.¹² в случае системы Cr_2ZrCl_2 – MAO как следствие алкилирования металлоцена АОС.

¹² Coevoet D. UV/visible spectroscopic study of the *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO olefin polymerization catalytic system, 1 - Investigation in toluene. / D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux // *Macromol. Chem. Phys.* – 1998. – V.199. – No 7. – P. 1451 – 1457

После смешения растворов Cr_4Zr и MAO в электронных спектрах системы наблюдаются два последовательных батохромных сдвига, отвечающих двум продуктам взаимодействия (1) и (2) с максимумами поглощения $\lambda_1 = 326$ нм и $\lambda_2 = 372$ нм (рис. 8). При исследовании кинетических закономерностей изменения оптической плотности раствора при длинах волн $\lambda_1 = 326$ нм и $\lambda_2 = 372$ нм установлено, что процессы, приводящие к образованию продуктов (1) и (2) являются последовательными. При этом при рассмотрении картины эволюции спектров (рис. 8) не было найдено изобестической точки, что указывает на сложный процесс превращения (1) в (2). Последовательный во времени переход (1) в (2), впервые наблюдавшийся нами экспериментально, является прямым подтверждением механизма «двойной активации» металлоцена MAO, впервые предложенного Ченом¹³ на основании рассмотрения кинетических закономерностей полимеризации.

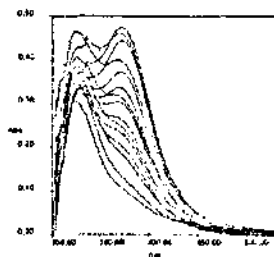


Рисунок 8 Вид электронных спектров системы Cr_4Zr – MAO и их изменение во времени.

Медленное образование этих продуктов в случае системы Cr_4Zr – MAO (максимум оптической плотности достигается через 50 – 60 мин при 60°C) может быть связано с высокой устойчивостью фрагмента $(\mu\text{-Cr})_3\text{Zr}$, который не разрушается и при образовании комплекса Cr_4Zr с AlEt_3 ¹⁴.

По истечении времени концентрация продукта (2) в системе падает, что сопровождается появлением продукта (3) с $\lambda_3 = 514$ нм (рис. 9). Это медленный процесс при температурах 20 – 60°C, но он значительно ускоряется при добавлении олефинового мономера (гексена-1). В то же самое время, по данным ЭПР-спектроскопии, наблюдается накопление в системе парамагнитных частиц, в которых неспаренный электрон, судя по значениям g-фактора ($g = 1.987$) локализован на атоме Zr. Наблюдаемый эффект можно объяснить образованием восстановленных частиц, содержащих Zr(III) . С другой стороны, к батохромному сдвигу в электронных спектрах может приводить и изменение лигандного окружения атома циркония,

¹³ Chen E. Y.-X. "Double Activation" of Constrained Geometry and ansa-Metallocene Group 4 Metal Dialkyls: Synthesis, Structure, and Olefin Polymerization Study of Mono- and Dicationic Aluminate Complexes. / E. Y.-X. Chen, W.J. Kruper, G. Roof, D.R. Wilson // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 745 – 746.

¹⁴ Sinn H. "Living Polymers" on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts. / H.Sinn, W.Kaminsky, H.J.Vollmer, R.Woldt // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1980. – V.19. – No 5. – P.390 – 392.

приводящее к увеличению координационного числа с 4 до 5. Таким изменением может стать, в частности, гаптотропный переход циклопентадиенильного лиганда.

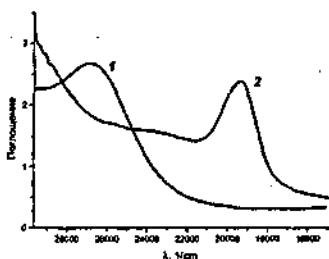


Рисунок 9. Изменение электронного спектра системы $\text{Cr}_4\text{Zr} - \text{MAO}$ (1) при добавлении гексана-1 (2)

В работах Тритто¹⁵ и Бохмана¹⁶ описано наблюдение в системе $\text{Cr}_2\text{ZrMe}_2 - \text{MAO}$ различных типов частиц, включающих связанные с цирконием локализованные (I) и

мостиковые (II) метильные группы:

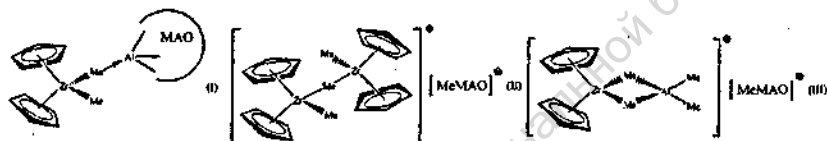


Схема 1. Предполагаемое строение интермедиатов, образующихся в металлоценовых каталитических системах полимеризации.

^1H -ЯМР спектр Cr_4Zr представляет собой узкий синглет с $\delta = 5.45$ м.д. Отсутствие видимых различий между типом координации циклопентадиенильных колец в этом соединении является следствием стереохимической жесткости молекулы и объясняется быстрым обменом колец с различным типом координации, незаметным в шкале времени ЯМР-спектрометра.

Добавление MAO к раствору Cr_4Zr в толуоле- d^8 приводит к количественному образованию продукта перееалкилирования Cr_3ZrCH_3 , о чем свидетельствует появление сигнала метильной группы, связанной с атомом Zr и сдвиг сигнала Cr-группы в область сильного поля (^1H -ЯМР спектр: $\delta_{\text{Cr}} = 5.28$ м.д. (15 Н); $\delta_{\text{Me}} = 0.40$ м.д. (3 Н)). Одновременно с этим наблюдается накопление продукта, который, по видимому, может быть отнесен к структуре (III) ($\delta_{\text{Cr}} = 6.12$ м.д.; $\delta_{\text{Me}} \approx -1.00$ м.д.)

При прибавлении гексана-1 в ^1H -ЯМР спектре реакционной смеси появляются два дополнительных сигнала, смещенных в область слабого поля ($\delta_{\text{Cr}} = 6.40$ м.д.; δ_{Me}

¹⁵ Tritto I. Dimethylzirconocene-methylaluminoxane catalyst for olefin polymerization: NMR study of reaction equilibria. / I. Tritto, R. Donetti, M.C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zanoni // *Macromolecules*. - 1997. - V. 30. - P. 1247 - 1252.

¹⁶ Bochmann M. Monomer-Dimer Equilibria in Homodinuclear and Heterodinuclear Cationic Alkylzirconium Complexes and Their Role in Polymerization Catalysis. / M. Bochmann, S.J. Lancaster // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1994. - V. 33. - P. 1634 - 1637.

= 0.49 м.д.), отвечающих комплексу с пониженной электронной плотностью на атоме Zr.

На основании литературных и полученных нами данных можно предположить, что гетеробиядерные частицы типа (III) более всего подходят в качестве кандидатов на роль предшественника АЦ в металлоценовых каталитических системах полимеризации. При этом, возможность образования частиц типа (III) из Cr_4Zr и Cr_3ZrCH_3 , содержащих стабильный $(\eta^5\text{-Cr})_3$ -фрагмент обусловлена возможностью смены типа координации одного из $(\eta^5\text{-Cr})$ лигандов с образованием металлалкила, содержащего σ -связь Zr-Cr (схема 2)

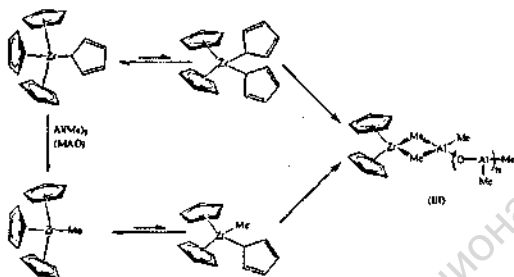


Схема 2. Предположительная схема образования гетеробиядерных частиц (III) в системах, включающих Cr_4Zr и MAO

ЭПР-спектр системы Cr_4Zr - MAO в интервале соотношений $\text{Al/Zr} = 100 - 10000$

представляет собой синглетную линию с g-фактором 1.987 и разрешенной СТС от атомов ^{91}Zr , что отвечает восстановлению циркония до трехвалентного состояния. Добавление к системе Cr_4Zr - MAO десятикратного по отношению к $[\text{Cr}_4\text{Zr}]$ мольного избытка тексена-1 приводит к резкому увеличению (до 10 раз) в системе концентрации парамагнитных частиц, что указывает на более глубокое восстановление циркония в присутствии α -олефина.

ЭПР-спектр системы Cr_4Ti - MAO в интервале мольных соотношений $\text{Al/Ti} = 100 - 10000$ содержит три линии с g-факторами 1.956 (I), 1.980 (II) и 1.982 (III).

Сигналы ЭПР производных трехвалентного титана в тетраэдрическом лигандном окружении характеризуются значениями $g = 1.978 - 1.980$, в то время как сигналы со значениями $g = 1.950 - 1.957$ ассоциируются с трехкоординационными атомами Ti^{3+} . Исходя из этого, можно предположить, что сигнал (III) принадлежит титановому производному вида (B) (схема 3), в то время как сигналы (I) и (II) отвечают структурам типа (A).

¹⁷ Mach K. Electron spin resonance spectra of methyl-substituted titanocene(III) halides. / K. Mach, J.B. Raynor // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 1992. - P. 683 - 688.

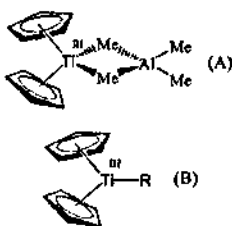
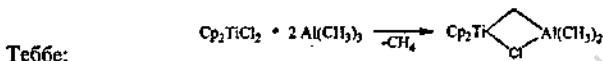


Схема 3. Возможные структуры комплексов, образующихся при восстановлении титаноценов (АОС).

Добавление к системе Cr_2Ti – MAO десятикратного по отношению к $[\text{Cr}_4\text{Ti}]$ мольного избытка гексена-1 приводит к резкому уменьшению интенсивности сигнала (I) и увеличению сигналов (II) и (III). По-видимому, это связано с переходом части атомов титана из трехкоординационной формы в четырехкоординационную, что свидетельствует о координации гексена-1 на атомах трехвалентного титана.

Механизм восстановления переходного металла в металлоценовых каталитических системах может являться сходным с реакцией образования реагента



Интермедиатами при образовании подобного рода соединений могут являться частицы типа (III), зафиксированные методом ЯМР при изучении систем металл-ценов – MAO.

Таким образом, образование и реакции трехвалентных производных переходных металлов в системах, включающих Cr_4Zr , Cr_4Ti и MAO могут быть представлены следующей схемой:

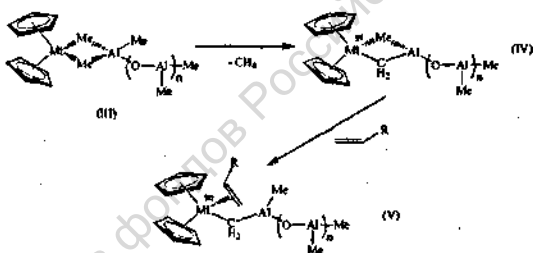


Схема 4. Образование производных трехвалентных переходных металлов в системах Cr_4Mt – MAO ($\text{Mt} = \text{Ti}, \text{Zr}$) и их комплексообразование с олефинами. Путь образования структур типа (III) см. на схеме 2.

При этом частицы (V) могут рассматриваться как одни из возможных претендентов на роль АЦ полимеризации, в которых рост цепи происходит посредством внедрения олефинового мономера по связи переходный металл – углерод (по механизму Косси – Алмана¹⁸).

¹⁸ Arlman E.J. Ziegler-Natta catalysis III Stereospecific polymerization of propene with the catalyst system $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ / E.J. Arlman; P. Cossee // *J. Catal.* – 1964. – V. 3 – No 1. – P. 99 – 104

Взаимодействие Cr_4Zr и Cr_4Ti с MAO приводит к выделению метана, количество которого в случае системы $\text{Cr}_4\text{Zr} - \text{MAO}$ в зависимости от концентрации металлоцена изменялось в пределах 3.5 – 350 моль CH_4 / моль Cr_4Zr . Это свидетельствует о том, что выделение метана представляет собой цепной процесс относительно цирконоцена. Количество выделяющихся газов прямо пропорционально мольному соотношению Al/Zr в системе.

Замена MAO на TMA не влияет на характер зависимости количества выделяющегося метана от концентрации металлоцена. Во всех рассмотренных случаях общее мольное количество метана в расчете на моль $\text{CH}_3\text{-Al}$ фрагментов в АОС не превышает 14 %.

Все эти наблюдения дают основания предполагать, что, как и в случае распада $\text{M}(\text{CH}_3)_n$ ¹⁹, где $\text{M}(\text{CH}_3)_n$ – полиметилные производные Ti, Cr, W, Re и др. металлов, реакция Cr_4Mt ($\text{Mt}=\text{Zr, Ti}$) с АОС протекает по радикальному механизму.

Механизм этого процесса может быть представлен упрощенной схемой 5:

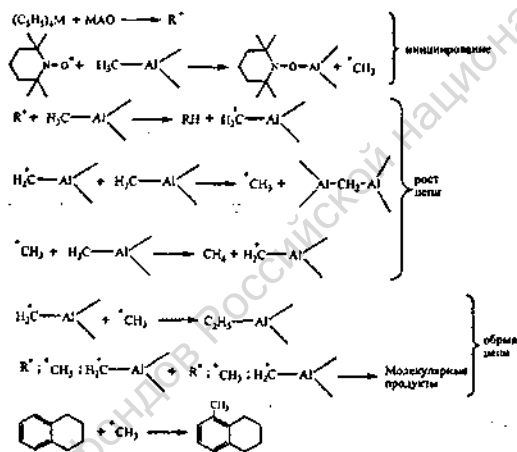


Схема 5.
Предположительная схема процесса поликонденсации MAO под действием Cr_4Mt ($\text{Mt}=\text{Zr, Ti}$)

Механизм реакции иницирования может являться сходным с реакцией образования реагента Теббе, как было сказано выше.

¹⁹ Матковский П.Е. Разветвлено-цепной механизм распада метильных производных переходных металлов / П.Е. Матковский // *Кинетика и катализ*. – 1997. – 38. – №2. – С. 186 - 196

Выводы:

1. Предложены оригинальные двухстадийные методы синтеза тетрациклопентадиенильных производных Zr и Ti, отличающиеся простотой и безопасностью исполнения. Разработаны оригинальные растворимые и гетерогенизированные каталитические системы полимеризации и сополимеризации этилена на основе $(C_5H_5)_4Zr$, $(C_5H_5)_4Ti$, $Ti(OBu)_4$ и полиметилалюмоксана (MAO), позволяющие получать полиэтилены низкой, средней и высокой плотности с широким спектром физических свойств.
2. Изучено влияние различных факторов (концентрации, состава и способа приготовления катализатора, давления, природы растворителя, добавок водорода и металлоорганических соединений (МОС) переходных металлов II-IV группы) на процесс полимеризации этилена под действием разработанных каталитических систем. Разработаны методы регулирования свойств (молекулярной массы, разветвленности, степени кристалличности, насащенных и реологических свойств) полимеров и сополимеров этилена.
3. Показано, что использование МОС в качестве добавок к каталитическим системам позволяет существенно снизить расход труднодоступного и дорогостоящего компонента каталитической системы – MAO.
4. С помощью комплекса физико-химических методов получена информация о различных стадиях взаимодействия между компонентами каталитических систем $(C_5H_5)_4Zr$, $(C_5H_5)_4Ti$ и MAO в отсутствие и в присутствии мономера. В результате анализа полученных данных и сопоставления их с кинетическими закономерностями полимеризации предложен механизм наблюдавшихся реакций.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Матковский П.Е. Полимеризация этилена под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ – метилалюмоксан / П.Е. Матковский, В.Д. Махаев, С.М. Алдошин, Л.Н. Руссиян, Г.П. Старцева, Ю.И. Злобинский, И.В. Седов // Высокомолек. соед. сер. Б. – 2007. – т. 49. – № 4. – С. 723 - 729.
2. Матковский П.Е. Полимеризация этилена и сополимеризация его с гексенем-1 под действием нанесенных металлоценовых катализаторов на основе $(C_5H_5)_4Zr$ и метилалюмоксана / П.Е. Матковский, В.Д. Махаев, С.М. Алдошин, Л.Н. Руссиян, Г.П. Старцева, Ю.И. Злобинский, Л.Н. Распопов, И.В. Седов // Высокомолек. соед. сер. А. – 2007. – т. 49. – № 5. – С. 771 - 778.
3. Седов И. В. Полимеризация этилена под действием металлоценовых катализаторов $(C_5H_5)_4Mt$ – MAO ($Mt = Ti, Zr$) в присутствии металлоорганических модификаторов / И.В. Седов, П.Е. Матковский, Л.Н. Руссиян, В.П. Божок, Е.О. Перепелицина // Высокомолек. соед. сер. Б. – 2010. – т. 52. – № 2. – С. 309 - 313.
4. Лукова Г.В. Фотофизические, электронные и каталитические свойства тетрациклопентадиенилциркония / Г.В. Лукова, В.П. Васильев, А.А. Милов, И.В. Седов, В.А. Смирнов, Л.Н. Руссиян, П.Е. Матковский // Доклады Академии Наук. – 2010. – т. 434. – № 5. – С. 648 - 650.
5. Матковский П.Е. Катализатор для получения сополимеров этилена с бутеном-1, способ его приготовления, способ получения сополимеров этилена с использованием этого катализатора и способ регулирования молекулярной массы, разветвленности, кристалличности и плотности полимеров. / П.Е. Матковский, Л.Н. Руссиян, И.В. Седов // Заявка на патент РФ № 2010 114 881 от 15.04.2010
6. Особенности полимеризации и сополимеризации этилена под действием растворимой и гетерогенизированных каталитических систем $(C_5H_5)_4Zr$ – полиметилалюмоксан / И.В. Седов, П.Е. Матковский, С.М. Алдошин, В.Д. Махаев, Л.Н. Руссиян, Г.П. Старцева, Ю.И. Злобинский, Л.Н. Распопов // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: г. Москва, – 23-28 сентября 2007. Тезисы докладов. – Т. 3. – С. 436.
7. Получение тетрациклопентадиенилциркония и его взаимодействие с метилалюмоксаном в отсутствие мономера. / И.В. Седов, П.Е. Матковский, Л.Н. Руссиян, В.Д. Махаев, Е.И. Кнерельман, Г.П. Старцева // Российская конференция

«Современное состояние и тенденции развития металлоорганического катализа полимеризации олефинов»: г. Черногловка, – 19-21 мая 2008. Тезисы докладов. – С. 36.

8. Полимеризация и сополимеризация этилена под действием катализаторов на основе $(C_3H_5)_4Zr$ и $(C_3H_5)_4Ti$. / И.В. Седов, П.Е. Матковский, Л.Н. Русиан, Е.Н. Кнерельман // VI Open Ukrainian conference of young scientists on polymer science "VMS-2008": Kyiv, Ukraine, – September 30 – October 3 2008. Book of Abstracts. – P. 54.
9. Изучение металлоценовых каталитических систем полимеризации олефинов методом ЭПР / И.В. Седов, П.Е. Матковский, Л.Н. Русиан // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии: г. Санкт-Петербург – 15-19 июня 2009. Тезисы докладов. – С. 564.
10. Modification of the catalytic systems $(C_3H_5)_4Zr$ – MAO and $(C_3H_5)_4Ti$ – MAO by metalalkyls / I.V. Sedov, L.N. Russiyan, P.E. Matkovskiy // VIII International conference "Mechanisms of catalytic reactions": Novosibirsk – June 29 – July 2 2009. Book of Abstracts. – V. 2. – P. 96-97.
11. Hexene polymerization with Cp_4Zr based catalytic systems / I.V. Sedov, P.E. Matkovskiy, V. Ya. Churkina, L.N. Russiyan // Baltic polymer symposium: Palanga, Lithuania – September 8 – 11 2010. Programme and abstracts. – P. 20.

Автор выражает благодарность коллективу лаборатории нефтехимических процессов ИПХФ РАН, а также д.х.н. Луковой Г.В., к.х.н. Кнерельман Е.Н., к.х.н. Махасву В.Д., к.х.н. Перенелициной Е.О., Давыдовой Г.И. и Васильевой Л.П. за помощь, оказанную при проведении работы, и ценную дискуссию.

Сдано в печать 16.03.11. Подписано в печать 17.03.11. Формат 60x90 1/16.
Объем 1,5 п.л. Заказ 76. Тираж 100

Отпечатано в типографии ИПХФ РАН
142432, Московская обл., г. Черногловка, пр-т ак. Семенова, 5
Тел.: 8(49652)2-19-38

Из фондов Российской национальной библиотеки

№ - 7153

2011A

7153

Из фондов Российской национальной библиотеки