

Игорь Седов
Петр Матковский

Полимеризация и сополимеризация этилена

Растворимые и гетерогенизированные
катализаторы на основе $(C_5H_5)_4Zr$ и $(C_5H_5)_4Ti$



LAMBERT
Academic Publishing

Игорь Седов

Петр Матковский

Полимеризация и сополимеризация этилена

**Игорь Седов
Петр Матковский**

Полимеризация и сополимеризация этилена
Растворимые и гетерогенизированные катализаторы на
основе $(C_5H_5)_4Zr$ и $(C_5H_5)_4Ti$

LAP LAMBERT Academic Publishing

Impressum / Выходные данные

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: info@lap-publishing.com

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2011 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2011

Автор: Игорь Седов, Петр Матковский

ISBN: 978-3-844-35494-2

Год издания: 2011

Количество страниц: 165

Издательство: LAP LAMBERT Academic Publishing

Полиэтилен (ПЭ) высокой, средней и низкой плотности является крупнотоннажным продуктом нефтепереработки. Производство его в мировом масштабе составляет 71 млн. т. в год. Высокий спрос на полиэтиленовые пластики обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами, позволяющими применять их в качестве изоляционных материалов, высокопрочных материалов для трубопроводов а также, благодаря отсутствию токсичности, в качестве упаковочных материалов. Наиболее активными и производительными катализаторами, применяемыми в настоящее время для получения различных марок ПЭ являются металлоценовые катализаторы, представляющие собой комбинацию металлоценового производного переходного металла IV группы (Ti, Zr, Hf) и алюминийорганического соединения (обычно полиметилалюмоксана). 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. Нами разработаны новые оригинальные методики синтеза катализаторов на основе тетрациклопентадиенильных производных циркония и титана.

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	5
Глава 1. Металлокомплексный катализ полимеризации олефинов	10
1. Классификация катализаторов полимеризации олефинов	12
1.1. Гомогенные катализаторы	13
1.1.1. Металлоценовые катализаторы	14
1.1.2. Постметаллоценовые катализаторы	22
1.2. Гетерогенные катализаторы	24
1.3. Коллоидно-дисперсные катализаторы	30
2. Носители для катализаторов полимеризации этилена.	31
3. Сокатализаторы для металлоценовых каталитических систем полимеризации олефинов	42
4. Механизм полимеризации олефинов под действием КМК.	46
5. Регулирование физико-химических свойств полиэтиленов, получаемых под действием КМК.	57
Глава 2. Методика проведения экспериментов	61
1. Очистка применяемых веществ и их характеристики	61
2. Синтез металлоценовых компонентов катализаторов	62
3. Методика проведения полимеризации и сополимеризации этилена.	64
4. Исследование свойств полимеров и сополимеров	66
5. Исследования взаимодействий между компонентами каталитических систем	67
Глава 3. Полимеризация этилена под действием растворимых каталитических систем на основе $(C_5H_5)_4Zr$, $(C_5H_5)_4Ti$ и MAO	68
1. Кинетические закономерности полимеризации этилена под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr - MAO$	68
2. Влияние давления этилена	74
3. Влияние добавок водорода	75
4. Влияние времени форконтакта компонентов катализатора	79
5. Влияние добавок МОС на характеристики каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr-MAO$	82

6. Влияние добавок МОС на характеристики каталитической системы $(C_5H_5)_4Ti-MAO$	85
7. Олигомеризация высших α -олефинов под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr - MAO$	88
8. Сополимеризация этилена с α -олефинами под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr-MAO$	92
Глава 4. Полимеризация и сополимеризация этилена с α-олефинами под действием гетерогенизированных каталитических систем на основе $(C_5H_5)_4Zr$ и MAO	96
1. Гетерогенизированные катализаторы на основе $(C_5H_5)_4Zr$	96
2. Бифункциональные системы димеризации-сополимеризации этилена на основе $Ti(Oi-C_4H_9)_4$ и $(C_5H_5)_4Zr$	105
Глава 5. Изучение механизма полимеризации олефинов под действием каталитических систем, включающих $(C_5H_5)_4Zr$, $(C_5H_5)_4Ti$ и MAO.	114
1. Характеристика основных стадий полимеризации на основе кинетических наблюдений	114
2. Спектроскопические исследования	116
2.1. Спектры системы $Cr_4Zr - MAO$ в видимой области	117
2.2. ЯМР-спектры	121
2.3. ЭПР-спектры	124
3. Изучение взаимодействия $(C_5H_5)_4Zr$ и $(C_5H_5)_4Ti$ с MAO методом газовой хроматографии	128
Выводы	135
Список литературы	136

Список сокращений и условных обозначений

Ср – цикlopentadiенил (C_5H_5)

АОС – алюминийорганическое соединение

АЦ – активный центр

ДФПГ – дифенилпикрилгидразин

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

ГПХ – гель-проникающая хроматография

ГХ – МС – метод газовой хроматографии – масс-спектрометрии

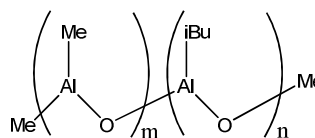
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ИБАО – полиизобутилалюмоксан

МАО – полиметилалюмоксан

м.д. – миллионная доля

ММАО – полиметилалюмоксан,
модифицированный изобутильными
группами



ММ – молекулярная масса

ММР – молекулярно-массовое распределение

МОС – металлоорганическое соединение

МЦК – металлоценовый катализатор

НМЦК – нанесенный металлоценовый катализатор

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ПЗЛМ – перенос заряда с лиганда на металл

ПМР – протонный магнитный резонанс

ПП – полипропилен

ПТР – показатель текучести расплава

ПЭ – полиэтилен

ТГФ – тетрагидрофуран

ТЕМПО – 2,2,6,6 – тетраметилпиперидин N-оксил

ТИБА – триизобутилалюминий

ТМА – триметилалюминий

ТМК – титан-магниевый катализатор

ТЭА – триэтилалюминий

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Введение.

Актуальность работы.

Полиэтилен (ПЭ) высокой, средней и низкой плотности является крупнотоннажным продуктом нефтепереработки. Производство его в мировом масштабе составляет 71 млн. т. в год [1]. Высокий спрос на полиэтиленовые пластики обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами, позволяющими применять их в качестве изоляционных материалов, высокопрочных материалов для трубопроводов а также, благодаря отсутствию токсичности, в качестве упаковочных материалов [2].

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 (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 $(C_5H_5)_4Zr$ является одним из наиболее легко синтезируемых металлоценовых производных циркония. По данным рентгеноструктурного анализа [3] в молекуле $(C_5H_5)_4Zr$ 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, $(C_5H_5)_4Zr$ в исходном состоянии можно рассматривать как заготовку активного центра полимеризации, содержащую активную по отношению к мономерам σ -Zr-C-связь и стабильную группировку $(\pi-C_5H_5)_3Zr$. Стабильность трис- π -циклопентадиенильной группировки следует из свойств аналогичных химически стабильных металлоценов (Cr_2Fe , Cr_2TiCl_2 , Cr_2ZrCl_2 и др.) и подтверждается экспериментальными данными [4]. Выбор данного комплекса в качестве каталитического предшественника упрощает задачи выяснения строения активного центра и стадийного механизма полимеризации. В частности, наличие в предшественниках активных центров σ -Zr-C-связи исключает необходимость алкилирования металлоцена и тем самым упрощает стадийный механизм процесса.

Объектами исследований являлись гомогенные и гетерогенизированные системы, включающие $(C_5H_5)_4Zr$ и $(C_5H_5)_4Ti$, MAO и различные модифицирующие добавки, а также мономеры - этилен и гексен-1.

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 механизма взаимодействий между компонентами каталитических систем $(C_5H_5)_4Zr$, $(C_5H_5)_4Ti$ 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 $(C_5H_5)_4Zr$.
2. Исследовать влияние различных модифицирующих добавок (водорода, металлалкилов, высших α -олефинов) на кинетические закономерности протекания полимеризации под действием указанных в п.1 систем и свойства получаемых полиэтиленов.
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 $(C_5H_5)_4Zr$, $(C_5H_5)_4Ti$ и MAO в отсутствие и в присутствии олефинового мономера с применением комплекса физико-химических методов.

Научная новизна результатов состоит в следующем:

1. Разработаны высокоактивные и оригинальные высокопроизводительные растворимые и гетерогенизированные металлоценовые катализаторы полимеризации этилена в полиэтилены высокой, средней и низкой плотности

- на основе $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Zr}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_2$. 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 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Zr}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ в модельных условиях.
 3. Показано, что под действием высокоактивных растворимых и гетерогенизированных металлоценовых каталитических систем на основе $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Zr}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)$ образуются полиэтилены высокой, средней и низкой плотности. Аналогичные системы на основе $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ обладают существенно меньшей активностью.
 4. Выявлен характер влияния различных факторов на строение и свойства (молекулярно-массовые, насцентные, реологические и деформационно-прочностные) полученных полиэтиленов высокой, средней и низкой плотности.
 5. Предложен механизм реакций, протекающих при взаимодействии компонентов каталитических систем $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Zr}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_2$

Практическая значимость

Полученные данные могут быть использованы для разработки научных основ нового процесса получения полиэтиленов высокой, средней и низкой плотности в технологически благоприятных условиях с использованием растворимых и гетерогенизированных катализаторов на основе $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$.

Публикации.

1. Матковский П.Е. Полимеризация этилена под действием растворимой каталитической системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ – 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 гексеном-1 под действием нанесенных металлоценовых катализаторов на основе $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ 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. соедин. сер. А. – **2007**. – т. 49. – № 5. – С. 771 - 778.
3. Седов И. В. Полимеризация этилена под действием металлоценовых катализаторов $(C_5H_5)_4Mt$ – МАО ($Mt = Ti, Zr$) в присутствии металлоорганических модификаторов / И.В. Седов, П.Е. Матковский, Л.Н. Руссиян, В.П. Божок, Е.О. Перепелицина // Высокомолек. соедин. 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. П.Е. Матковский, Л.Н. Руссиян, И.В. Седов 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. / 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. Черноголовка, – 19-21 мая **2008**. Тезисы докладов. – С. 36.
 8. Полимеризация и сополимеризация этилена под действием катализаторов на основе $(C_5H_5)_4Zr$ и $(C_5H_5)_4Ti$. / И.В. Седов, П.Е. Матковский, Л.Н. Руссиян, Е.И. 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. Россиян // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии: г. Санкт-Петербург – 15-19 июня **2009**. Тезисы докладов. – С. 564.
10. Modification of the catalytic systems $(C_5H_5)_4Zr$ – MAO and $(C_5H_5)_4Ti$ – 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.

Глава 1. Металлокомплексный катализ полимеризации олефинов

Впервые высокомолекулярный полиэтилен был получен в 1937 году химиками фирм ICI и Zaltzgitter путем свободнорадикальной полимеризации этилена в массе при температурах 150 – 180 °С и высоких давлениях этилена (150 – 250 МПа) [5]. В 1952 г. Исследователи фирмы Phillips осуществили полимеризацию этилена в среде углеводородных растворителей под действием хромоксидных катализаторов ($\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$) при средних давлениях (2.5 – 8.0 МПа) при температурах 80 – 150 °С [6]. До 1953 г. высокомолекулярные полимеры пропилена и других α -олефинов были неизвестны.

В 1953 г. К. Циглером с сотр. было установлено [7], что комбинации соединений переходных металлов (TiCl_4 , TiCl_3 , VOCl_3 , VCl_4 , VCl_3 , $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{VO}(\text{асас})_2$, $\text{V}(\text{асас})_3$) с металлоорганическими соединениями I – III групп периодической системы элементов (например, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, ZnR_2 , MgR_2 , LiR) являются катализаторами полимеризации этилена и пропилена в высокомолекулярные соединения при низком давлении. Систему TiCl_4 - $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ называют катализатором Циглера, а систему TiCl_3 - $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ – катализатором Натта. В это же время Натта и Коррадини обнаружили стереорегулирующее действие КМК и впервые получили изо-, синдио-, стереоблок-, и атактический полипропилен [8], а также другие стереорегулярные полимеры, этилен-пропиленовые, этилен-пропилен-диеновые и другие каучуки. За эти открытия Циглер и Натта в 1963 году получили Нобелевскую премию.

Совокупность открытых ими комплексных металлоорганических катализаторов принято называть катализаторами первого поколения.

В результате использования их в промышленном производстве полиэтилена и полипропилена были выявлены многие их недостатки: низкая производительность, низкая стереоспецифичность, полицентровость и полифункциональность.

Низкая производительность катализаторов первого поколения привела к необходимости выделения из полимера отработанного катализатора, а при полимеризации пропилена (из-за низкой производительности и низкой стереоспецифичности катализатора) к необходимости выделения не только отработанного катализатора, но и атактического полипропилена. Это явилось

причиной весьма сложного технологического оформления таких процессов и привело к постановке исследований по совершенствованию катализаторов.

В 1960 – 1965 г.г. было установлено, что гетерогенизация катализаторов Циглера-Натта на минеральных и полимерных носителях позволяет почти на порядок увеличить их активность и производительность. Полученные при этом катализаторы принято называть катализаторами второго поколения. Лидерами в разработке таких катализаторов являлись фирмы Solvay, Montecatini-Edisson, Union Carbide. Оказалось, однако, что гетерогенизация простых катализаторов Циглера-Натта (на минеральных или полимерных носителях) хотя и улучшает их характеристики, все же не позволяет решить упомянутые технологические проблемы.

Дальнейшие интенсивные исследования в этом направлении привели к разработке и использованию в промышленности нескольких типов сверхвысокоактивных гетерогенизированных катализаторов (катализаторов третьего поколения). Активность и производительность катализаторов третьего поколения на три порядка превышает активность и производительность катализаторов I поколения. Стереоспецифичность титан-магниевого катализатора (третье поколение катализаторов) при полимеризации пропилена достигла 98%. Гетерогенизированные катализаторы третьего поколения обеспечивают регулирование не только молекулярных (ММР, стереорегулярность полимеров, состав сополимеров), но и надмолекулярных (кристалличность, распределение частиц полимера по диаметру, насыпная плотность) характеристик насаженного полимера.

Применение гетерогенизированных катализаторов третьего поколения в промышленном производстве ПЭ и ПП (газофазная полимеризация этилена фирмы Union Carbide, суспензионная полимеризация пропилена фирмы Montecatini-Edisson) обеспечило реологический, морфологический и технологический контроль процесса и позволило полностью решить упоминавшиеся технологические проблемы.

Однако химическая, структурная и энергетическая неоднородность поверхности носителей, обуславливающие полицентровость катализаторов и макрокинетические особенности (тепло- и массоперенос) полимеризации олефинов на гетерогенизированных катализаторах, не позволяют получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением (т.е. с $\gamma = 2$).

Дальнейший прогресс в исследованиях и усовершенствовании технологических процессов полимеризации олефинов связан с открытием Каминским и его группой при Университете в Гамбурге в 1975-1979 г растворимых так называемых “металлоценовых катализаторов” – четвертое поколение. В отличие от других генераций катализаторов металлоценовые катализаторы в большинстве случаев являются моноцентровыми и монофункциональными. При полимеризации пропилена и других α -олефинов под действием металлоценовых катализаторов обычно образуются высокостереорегулярные полимеры с узким ММР и контролируемой винильной ненасыщенностью. В процессах сополимеризации они обеспечивают возможность эффективного регулирования состава, строения и ММР полученных сополимеров, а также имеют ряд других существенных преимуществ (см. ниже)

В 1995 – 2000 годах группами Брукхарта, Гибсона и Фуджиты были открыты несколько типов катализаторов на основе комплексов переходных металлов 4 – 10 групп системы элементов, включающих нециклопентадиенильные (N,N – и N,O -донорные) лиганды, впоследствии названные «пост-металлоценовыми» - пятое поколение. Пост-металлоценовые катализаторы позволили проводить «живую» полимеризацию этилена, пропилена, и сополимеризацию их с полярными мономерами (см. ниже).

1. Классификация катализаторов полимеризации олефинов

Применяемые при полимеризации олефинов комплексные катализаторы очень разнообразны по составу [9]. В настоящее время известно несколько тысяч каталитических систем (гетерогенных, коллоидно-дисперсных, гомогенных, модифицированных), основными компонентами которых являются галогениды, оксигалогениды, алкоксиды, амиды, соли большинства неорганических и органических кислот, σ -, ценовые и другие металлоорганические соединения, окислы и различные типы аддиционных комплексных соединений, включающие переходные металлы IV-VIII групп в различных степенях окисления. В комбинации с ними используются сокатализаторы - алкильные или арильные металлоорганические соединения непереходных металлов I-IV групп и многие их производные - алкил- или арилгалогениды, гидриды, алкилалюмоксаны, алкилалюмоалкоксиды,

алкилалюмоамиды и т.п. В процессе полимеризации определяющую роль играют продукты глубокого взаимодействия между ними.

По фазовому состоянию комплексные металлоорганические катализаторы можно разделить на три группы: гетерогенные, коллоидно-дисперсные и гомогенные.

1.1. Гомогенные катализаторы

К этой группе катализаторов относятся катализаторы, исходные компоненты, промежуточные и конечные продукты взаимодействия которых растворимы в применяемых растворителях $[(C_5H_5)_2TiCl_2-Al(C_2H_5)_2Cl]$, $Ti(On-C_4H_9)_4-Al(i-C_4H_9)_3$, $Sn(C_4H_9)_4-VCl_4-AlX_3$, $V(NR_2)_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ и другие]

В процессе полимеризации под действием гомогенных катализаторов мономер, активные центры, а в случае полимеризации в растворе - и полимер находятся в одной и той же фазе. Гомогенизация реакционной массы, массо- и теплоперенос в таких системах обеспечиваются обычной конвекцией. Образующийся полимер в актах ограничения цепи отделяется от активного центра и переходит в раствор. В случае суспензионной полимеризации происходит аналогичный процесс – активный центр отделяется от полимера и переходит в раствор. В обоих случаях кинетические закономерности полимеризации и свойства образующихся продуктов определяются только химическими свойствами катализатора и мономера. Это обеспечивает возможность определения истинных кинетических параметров процесса (k_p , k_n , E_p , k_d и т.д.) [10].

Одними из первых в историческом плане гомогенных катализаторов Циглеровского типа являются катализаторы на основе соединений ванадия (VCl_4 , $VOCl_3$, $VO(OR)_3$, $V(асас)_3$) и алюминийорганических соединений (R_3Al , R_2AlHal , $RAlHal_2$, $R_3Al_2Hal_3$), описанные в 50-х годах прошлого века Карриком [11]. Эти системы позволяют получать высокомолекулярный ПЭ, сополимеры этилена с α -олефинами и синдиотактический полипропилен и характеризуются высокими эффективными константами скорости роста цепи (до 14000 л/моль·с) [12], однако обладают низкой производительностью. Причиной этого является быстрая дезактивация каталитической системы в процессе полимеризации, обусловленная восстановлением АЦ в низковалентные, менее активные или неактивные ванадийсодержащие частицы [13]. Исправить это положение, возможно, помогут

металлоценовые [14] и постметаллоценовые [15] комплексы ванадия, синтезированные в начале 21 века и показавшие высокую активность в полимеризации этилена.

1.1.1. Металлоценовые катализаторы

1.1.1.1. Бисциклопентадиенильные производные металлов IV В группы

Первыми в историческом плане металлоценовыми катализаторами являются системы на основе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$, впервые рассмотренные группами Натта [16] и Бреслоу [17]. В полимеризации этилена система показала чрезвычайно низкую активность, однако в последующие годы эта и другие аналогичные каталитические системы широко использовались в качестве модельного объекта для выяснения механизма полимеризации олефинов под действием комплексных металлоорганических катализаторов. Причиной этому послужило то, что подобные системы являются полностью растворимыми в алифатических и ароматических растворителях и образуют активные центры полимеризации только одного типа (моноцентровые катализаторы), что позволяет значительно упростить изучение механизма их действия. Исходя из результатов изучения полимеризации этилена под действием системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (CH_3)_2AlCl$ методом электролиза акад. А.Е.Шиловым с сотрудниками было высказано предположение о том, что активными центрами полимеризации этилена являются алкилированные ионы титана $(C_5H_5)_2Ti^+CH_3$ [18]. К настоящему времени эти представления получили теоретическое и экспериментальное обоснование, весьма распространились и широко используются в повседневной практике металлоценового катализа.

В 1977 г. в Гамбургском университете В.Каминским открыты классические МЦК (катализаторы IV-ого поколения), включающие различные металлоцены и алкилалюмоксаны (в частности, полиметилалюмоксан (MAO) $[-(CH_3)Al-O-]_n$ где $n \approx 10$ [19]). Первыми металлоценами, входившими в состав МЦК являлись бисциклопентадиенильные производные циркония и титана [4]. Позднее, было изучено множество металлоценовых комплексов переходных металлов IV В группы, включающих два простых или замещенных «ценовых» (циклопентадиенильных, инденильных, флуоренильных) лиганда, многие из которых показали высокую активность в полимеризации этилена и пропилена [20, 21]. Было найдено также, что

эффективными активаторами для металлоценовых катализаторов полимеризации этилена являются перфторарильные соединения бора [22].

Основной отличительной особенностью металлоценовых комплексов переходных металлов IV группы является высокая стерическая заслоненность атома металла, обусловленная входящими в состав координационной сферы комплекса объемными циклопентадиенильными лигандами [22]. Эта особенность (прежде всего, заслоненность аксиальных вакантных координационных мест атома переходного металла) обуславливает высокую устойчивость металлоценовых комплексов в растворе даже при малых концентрациях, а также приводит к снижению вероятности реакций спонтанной передачи цепи (передачи на олефин и β -гидридного переноса), что способствует увеличению активности и стабильности образующегося в процессе полимеризации активного центра [24],

Отличительной особенностью МЦК является их сверхвысокая производительность. Производительность МЦК по данным В.Каминского [25] достигает 30 тонн ПЭ в расчете на один грамм циркония в час. Другие достоинства и особенности функционирования МЦК перечислены ниже:

- высокая удельная активность;
- сверхвысокая производительность МЦК (> 1000 кг/г Zr);
- высокая стереоспецифичность (изо-, синдио-, стереоблок- и атактические полимеры, например синдио-полистирол с $T_{пл.}$ выше 270°C);
- низкая концентрация металлоцена (10^{-6} - 10^{-7} моль/л);
- высокое молярное соотношение Al/Zr (>1000);
- МЦК функционируют при температурах от -80 до 200°C преимущественно в среде толуола;
- высокий коэффициент ($\rightarrow 100\%$) вовлечения Ti, Zr или Hf в каталитический процесс;
- МЦК являются моноцентровыми и монофункциональными катализаторами и позволяют получать полимеры с узким ($M_w/M_n \rightarrow 2$) унимодальным ММР; характеристики ММР легко регулируются водородом;
- МЦК обеспечивают контроль ненасыщенности полимерной цепи;

- МЦК являются универсальными катализаторами и полимеризуют все известные в настоящее время олефиновые, циклоолефиновые, ацетиленовые, ароматические и различные гетероатомсодержащие виниловые мономеры;
- МЦК проявляют высокую активность не только в полимеризации, но и в олигомеризации.
- МЦК проявляют высокую селективность в сополимеризации; в некоторых случаях они характеризуются близостью констант сополимеризации α -олефинов с этиленом;
- МЦК характеризуются меньшей, по сравнению с катализаторами Циглера-Натта, оксофильностью, что позволяет полимеризовать с их помощью мономеры, содержащие удаленные от кратной углерод-углеродной связи функциональные группы.
- под действием МЦК полимеризация может происходить в растворе, в суспензии и в газовой фазе;

Характеристики процессов сополимеризации этилена с пропиленом и другими олефинами под действием МЦК зависят от мольного соотношения Al/Zr, от концентрации катализатора, от температуры, концентрации сомономеров в жидкой фазе реактора, от природы реакционной среды, от наличия и давления водорода и от многих других факторов [26].

Варьирование параметров процесса сополимеризации позволяет регулировать содержание этилена и сомономера в сополимерах, молекулярную массу и характеристики ММР продукта. В большинстве случаев под действием МЦК образуются сополимеры с узким ($M_w/M_n = 1.4-2.5$) унимодальным ММР.

Повышение температуры обычно способствует увеличению содержания этилена в сополимерах и снижению их молекулярной массы.

Повышение общей концентрации мономеров при постоянном мольном отношении их в исходной смеси приводит к пропорциональному возрастанию скорости сополимеризации, выхода и молекулярной массы сополимеров.

Однако при сополимеризации этилена с бутеном-1 под действием системы Cr_2ZrCl_2 - MAO наблюдалось снижение скорости полимеризации с повышением концентрации бутена-1 [27].

Гетерогенизированные металлоценовые катализаторы широко используются в промышленности для получения линейного полиэтилена низкой плотности в процессах сополимеризации полиэтилена с высшими α -олефинами [28].

В последние годы существенно увеличилось число исследований, посвященных сополимеризации этилена с полярными виниловыми мономерами (содержащими О-, N- содержащие и другие функциональные группы) [29]. Совокупность представленных результатов позволяет однозначно говорить о возможности получения различных функционализированных полиолефинов с использованием МЦК.

Наряду с достоинствами МЦК имеют и недостатки: высокий расход дорогостоящего МАО, трудности в формировании заданной надмолекулярной структуры полимеров и трудности использования их в газофазных полимеризационных процессах.

Частным случаем рассматриваемой группы металлоценовых комплексов являются анса-металлоцены («анса» - ручка (лат.)), в которых ценовые лиганды соединены друг с другом посредством «мостиковой» группы ($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$, $>\text{CMe}_2$, SiMe_2 и др.) [30, 31]. Некоторые из них, обладающие C_2 и C_s – симметрией способны служить предшественниками катализаторов изоспецифической и стереоспецифической полимеризации пропилена, причем было показано, что принадлежность металлоценового комплекса к той или другой группе симметрии является определяющей для изо/синдиоспецифичности катализатора [32]. Под действием МЦК могут быть получены стереоблок-сополимеры, включающие в одной полимерной цепи участки с различной стереорегулярностью, которые являются новым классом эластомерных полиолефинов с уникальными свойствами [33].

В настоящее время более 50 лидирующих нефтехимических компаний мира ведут интенсивные исследования, направленные на разработку высокопроизводительных нанесенных МЦК [34]. Некоторые результаты этих исследований обобщены в обзоре [35].

Лидерами в области разработки, производства и применения металлоценовых катализаторов в промышленном производстве полиолефинов являются “Еххон

Chemical” и “Dow Chemical”, впервые выпустившие коммерческие партии катализаторов под названием “Exxpol” и “Insite” [36].

Металлоценовый полиэтилен в 2007 году составлял 13,6% от всего рынка линейного полиэтилена низкой плотности (2.2 млн. т в год из 16 млн. т). Глобальный объем производства металлоценового полиэтилена удваивается с каждым годом, с начала внедрения его в производство в 1995 году [36].

1.1.1.2. Моноциклопентадиенильные производные металлов IVB группы

К данной группе принадлежат комплексы общей формулы $\text{CrMX}_1\text{X}_2\text{X}_3$, где X_1 , X_2 , X_3 являются монодентатными лигандами (например, F, Cl, OR, Me, Bz, NR_2 и т.п.). Данные комплексы также могут быть предшественниками катализаторов полимеризации олефинов [37], уступающих, однако, по активности бисметаллоценовым комплексам. Однако наиболее интересным свойством моноциклопентадиенильных комплексов титана является их способность в сочетании с МАО давать эффективные катализаторы синдиоспецифической полимеризации стирола и сополимеризации стирола с α -олефинами (в частности, с этиленом) [38, 39]. Некоторыми исследователями предполагается, что в случае синдиоспецифической полимеризации стирола под действием CrTiX_3 – МАО в состав активного центра входят атомы титана в трехвалентном состоянии, что является результатом окислительно-восстановительного взаимодействия металлоцена с AlMe_3 , содержащемся в МАО [40]. В той же работе отмечается, что активные центры, содержащие титан в четырехвалентном состоянии, способны вести только атактическую полимеризацию стирола.

1.1.1.3. Бидентатные моноциклопентадиенильные комплексы металлов IVB группы

Данные комплексы включают лиганд, состоящий из η^5 -Cr группы, соединенной мостиком (обычно $>\text{SiMe}_2$ или $-(\text{CH}_2)_n-$) с η^1 -координирующей электронодонорной группой содержащей гетероатом (N, O или P) [41]. Такие катализаторы часто называют катализаторами «с напряженной геометрией» из-за жесткой структуры лигандного окружения, обусловленной прочным мостиковым связыванием отдельных фрагментов бидентатного лиганда. Гомогенные катализаторы

полимеризации, приготовленные из этих комплексов, отличаются стабильностью при высоких температурах (до 120 – 130 °С), что делает их предпочтительными для использования в высокотемпературных растворных процессах. Лигандное окружение катализаторов с «напряженной геометрией» делает атом переходного металла стерически более открытым по сравнению с бисциклопентадиенильными комплексами, что облегчает подход молекул высших олефиновых сомономеров (гексена-1, октена-1) к АЦ [22]. Это обеспечивает возможность получения под действием указанных катализаторов сополимеров этилена с высшими α -олефинами с высокой степенью содержания α -олефинового сомономера. Данные катализаторы используются фирмой Dow Chemical в процессах растворной сополимеризации этилена с октен-1 с получением линейного полиэтилена низкой плотности [1].

1.1.1.4. Металлоценовые соединения металлов IV В группы, содержащие трис (π -циклопентадиенильный) фрагмент.

Тетрациклопентадиенилцирконий может быть получен обработкой $ZrCl_4$ [42] или Cr_2ZrCl_2 [42, 43] циклопентадиенилнатрием в среде ароматических растворителей. Это соединение устойчиво на воздухе до 75°C а в инертной атмосфере – до 400°C [43], однако легко реагирует с водой и спиртами с отщеплением всех четырех циклопентадиенильных лигандов [44]. Колебательные спектры этого соединения описаны в [45], из отнесения полос спектров следует, что молекула содержит как π - так и σ -связанные с атомом циркония циклопентадиенильные лиганды. При рассмотрении 1H -ЯМР спектров этого соединения наблюдается единственный сигнал, отвечающий только одному типу (π -связанных) циклопентадиенильных лигандов, что, по-видимому, объясняется быстрым обменом неэквивалентных циклопентадиенильных колец, которое невозможно зафиксировать в шкале времени ЯМР-спектрометра [46].

Молекула $(C_5H_5)_4Zr$ по данным рентгеноструктурного анализа [3, 47], включает 3 π -связанные и 1 σ -связанную циклопентадиенильные группы (рис. 1.1).

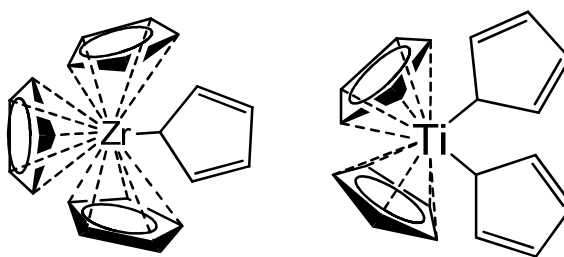


Рисунок 1.1. Молекулярная структура $(C_5H_5)_4Zr$ и $(C_5H_5)_4Ti$

Подобная структура делает $(C_5H_5)_4Zr$ уникальным соединением в ряду металлоценовых производных d-переходных металлов, поскольку аналогичный трис-(π -циклопентадиенильный) фрагмент в своем составе имеют только комплексы лантаноидов и актиноидов [48]. Аналогичное соединение титана - $(C_5H_5)_4Ti$ содержит 2 π -связанные и 2 σ -связанные циклопентадиенильные группы [49, 50] (рис. 1.1). В случае соединений гафния трис (π -циклопентадиенильный) фрагмент оказывается устойчивым лишь в том случае, если два из трех циклопентадиенильных лигандов жестко скреплены анса-метиленовым мостиком [51].

Кроме того, при таком строении $(C_5H_5)_4Zr$ формально является 20 электронным комплексом и не отвечает правилу Сиджвика [52], что должно сказываться на его реакционной способности. Строение, $(\eta^5-Cp)_3Zr(\eta^1-Cp)$ обуславливает отличное от бисциклопентадиенильных комплексов (Cp_2ZrCl_2 , $Et(Ind)_2ZrCl_2$ и др.) расположение молекулярных орбиталей (рис. 1.2) [53, 54]

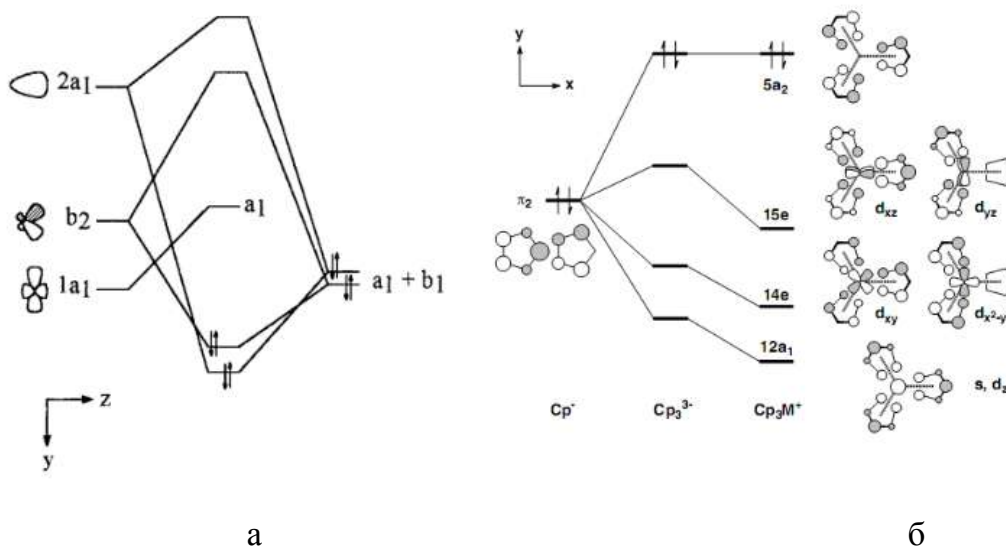
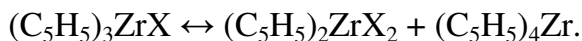


Рисунок 1.2. Схема расположения молекулярных орбиталей в соединениях типа Cp_2MtX_2 (а) [53] и Cp_3MtX (б) [54]

Спектры поглощения Cr_4Zr в видимой области по своему виду близки соответствующим спектрам бисциклопентадиенильных комплексов [55, 56].

Согласно рентгеноструктурным данным, приведенным в работах [19, 57] трис-(π -циклопентадиенильный) фрагмент молекулы $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ при взаимодействии $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ с алюминийорганическими соединениями (триэтилалюминием) не разрушается. Не разрушается он и при взаимодействии $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{ZrCH}_3$ с такими реагентами, как $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, CH_3CN , CO [58], а восстановление $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ металлическим Na в расплаве нафталина приводит к устойчивому соединению $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Zr}$ [59], что говорит о высокой стабильности $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Zr}$ фрагмента. Это дает основания предполагать, что данная структурная единица может сохраняться и в процессе полимеризации этилена под действием металлоценовых катализаторов, включающих $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ и MAO .

Следует отметить, однако, что структурные аналоги рассматриваемого соединения $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{ZrX}$ выделены не были, что связано, по-видимому, с быстрым диспропорционированием данных соединений. По мнению авторов [60] соединения $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{ZrX}$ могут существовать в растворе только как компоненты равновесия Шленка:



Каталитическая активность соединений, содержащих трис (π - C_5H_5) фрагмент, в полимеризации олефинов до настоящего времени практически не исследовалась. Единственное найденное нами в литературе упоминание о полимеризации подобных комплексов содержит отрывочные данные о ничтожной каталитической активности синтезированных авторами [61] соединений при активации MAO и перфторарилборатными активаторами.

1.1.1.5. Моноциклопентадиенильные комплексы хрома (III)

Катализаторы этого класса являются структурными аналогами титановых катализаторов с «напряженной геометрией». Они проявляют высокую активность в гомополимеризации [62] и сополимеризации [63] этилена и пропилена с α -олефинами. Главным отличием этих катализаторов от титановых катализаторов с «напряженной геометрией» является то, что атом переходного металла в активном центре находится

в степени окисления +3 и моноаптная группа лиганда, содержащая гетероатом (N, O, P) связана с атомом металла донорно-акцепторной, а не σ -связью [64].

1.1.2. Постметаллоценовые катализаторы

1.1.2.1. α -Дииминные комплексы переходных металлов 10 группы

В 1995 году группой исследователей под руководством М. Брукхарта была впервые продемонстрирована возможность полимеризации этилена, пропилена и гексена-1 под действием комплексов никеля и палладия с бис (арилиминными) лигандами [65, 66]. Для некоторых производных никеля отмечено достижение активности до 11000 кг ПЭ / (моль \times ч \times бар), а при низких температурах был получен ПЭ с ММ до 1 миллиона. Важнейшие направления исследований в области оптимизации структуры дииминных каталитических систем – варьирование заместителей в лиганде и выяснение их влияния на характеристики получаемого полимера [67]. Показано, что увеличение объема заместителей при атоме азота в дииминном лиганде играет двоякую роль [68]. Во-первых, эти группы блокируют доступ к переходному металлу в аксиальном направлении, что дестабилизирует неактивное «спящее» состояние катализатора и переходное состояние обрыва цепи, в котором оба аксиальных положения заняты. Во-вторых, в отличие от палладиевых аналогов, в никелевых комплексах арильные кольца расположены в одной плоскости с дииминным фрагментом, что способствует стабилизации переходного состояния внедрения этилена по сравнению со «спящим» состоянием катализатора. При увеличении объема заместителей либо при атомах углерода, либо в орто-положениях арильных групп при атомах азота диимина плоскость ароматического кольца становится более жестко закрепленной в положении, перпендикулярном плоскости координации металла лигандом. В этом случае орто-заместители более эффективно блокируют аксиальные направления [69].

Изучение структуры образующихся ПЭ показало, что с использованием рассматриваемых каталитических систем можно получать полимеры с короткоцепными разветвлениями [70]. На основании данных низкотемпературной ЯМР-спектроскопии [71] предложен миграционный механизм формирования разветвлений при полимеризации этилена в присутствии α -дииминных комплексов никеля и палладия. Согласно этому механизму, формирование линейной растущей

цепи может чередоваться с β -элиминированием гидрид-иона и образованием алкенилгидридного комплекса, в результате превращения которого образуется метильное разветвление в растущей цепи. Формирование всей макроцепи является результатом сочетания или чередования реакций роста цепи и процессов β -элиминирования гидрид-иона в алкилгидридном комплексе, которые приводят к образованию следующего разветвления [67].

1.1.2.2. Бис (имино) пиридиновые комплексы переходных металлов

Спустя несколько лет после открытия α -дииминных катализаторов полимеризации олефинов Брукхартом [72] и Гибсоном [73] были независимо опубликованы данные по разработке и испытаниям в качестве катализаторов полимеризации олефинов 2,6- бис (арилиминоалкил)пиридиновых комплексов железа и кобальта. Особенности структуры таких комплексов являются координационное число металла, равное 5, и геометрия псевдоквадратной пирамиды с перпендикулярным расположением фенильных колец относительно плоскости квадрата. При активации ММАО в присутствии этилена в толуоле под действием этих катализаторов получается высокомолекулярный линейный ПЭ (M_w до 7×10^5) [74]. Подобно рассмотренным выше дииминным комплексам, в случае бис (имино) пиридиновых катализаторов важную роль играет размер арильных фрагментов при иминных атомах азота в лиганде – увеличение объема орто-заместителей также приводит к увеличению активности каталитической системы.

Использование переходных металлов 7 – 10 групп периодической системы в качестве основы комплексов – предшественников катализаторов полимеризации виниловых мономеров представляется привлекательным с точки зрения разработки катализаторов сополимеризации этилена с полярными виниловыми мономерами (в частности, с О-содержащими функциональными группами) в связи с их меньшей оксофильностью по сравнению с металлами 3 и 4 групп [75].

Катализаторы полимеризации на основе α -дииминных и бис (имино)пиридиновых комплексов переходных металлов характеризуются низкой термической стабильностью, и, как следствие, быстро теряют активность в процессе полимеризации при повышенной температуре. Одним из путей преодоления этого

недостатка стало использование катализаторов, адсорбированных на поверхности неорганических носителей [76].

1.1.2.3. Феноксииминовые комплексы металлов IV В группы

Впервые комплексы титана и циркония с бис (феноксииминовыми) лигандами были синтезированы и использованы в полимеризации олефинов в конце 90-х годов прошлого столетия в группе Т. Фуджиты [77]. Циркониевые комплексы с такого типа лигандами показали рекордно высокую активность в процессе полимеризации этилена – до 587000 кг ПЭ / (моль × ч × бар) [78]. Свойства подобных катализаторов сильно зависят от наличия, природы и расположения заместителей в арильном кольце феноксииминового лиганда, что обусловлено стерическими и электронными эффектами, возникающими в молекуле металлокомплекса [79]. Введение и/или замена заместителей в лигандном окружении в данном случае является эффективным регулированием активности катализатора, а также ММР получаемых полимеров. Под действием некоторых феноксииминовых комплексов Zr и Ti образуется ПЭ с узким ММР ($M_w/M_n = 1.1 - 2.5$), при этом некоторые из феноксииминовых комплексов способны катализировать процессы «живой» полимеризации олефинов и сополимеризации этилена и α -олефинов с полярными мономерами [80, 81].

Позже были синтезированы различные бидентатные комплексы Ti, Zr и Hf, являющиеся структурными аналогами феноксииминовых комплексов [82]. Большинство из этих комплексов проявляет умеренную активность в полимеризации этилена и высших олефинов.

1.2 Гетерогенные катализаторы

Гетерогенные каталитические системы, состоящие из соединений переходных металлов в низких степенях окисления ($TiCl_3$, VCl_3 , $CrCl_3$, VCl_2 , $TiCl_2$) и металлоорганических соединений (AlR_3 , AlR_2X , BeR_2 , ZnR_2 , $RTiCl_3$), сходные с системой $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$, впервые предложенной Натта. К этой же группе относятся все типы катализаторов, гетерогенизированных на минеральных и полимерных носителях: гель-иммобилизованные катализаторы; полицентровые и полифункциональные гетерогенизированные катализаторы Циглера-Натта; натурально-иммобилизованные (в минералах) металлоксидные катализаторы; титан-

магниевого катализатора на минеральных или полимерных носителях; металлоцен-алюмоксановые и постметаллоценовые катализаторы, гетерогенизированные на минеральных или полимерных носителях; системы, включающие переходные и непереходные металлы в нуль-валентном состоянии ($\text{TiCl}_4\text{-Al}$, $\text{VOCl}_3\text{-Al}$, Ti-I_2); некоторые катализаторы на основе нерастворимых в реакционной среде комплексов соединений переходных металлов типа $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{CH}_2=\text{CH-CN}$, и др. (табл. 1.1)

Кроме систем, приготовленных на основе нерастворимых в углеводородных растворителях галогенидов переходных металлов - TiCl_3 , TiCl_2 , VCl_3 , CrCl_3 , NbCl_5 в комбинации с металлоорганическими соединениями непереходных и переходных элементов (или без них), к гетерогенным катализаторам относятся также различные системы, состоящие из непереходных металлов (Na, Mg, Al, Sn и т.п.) и соединений переходных металлов - VOCl_3 , TiCl_3 , TiCl_2 , или из переходных металлов и металлоорганических производных непереходных и переходных металлов.

Механизм действия их, предположительно, близок к механизму полимеризации на катализаторах Циглера-Натта. Характерной и отличительной особенностью всех этих катализаторов является то, что полимеризация в их присутствии протекает в микрореакторе, представляющем собой растущую полимерную частицу [83]. Образующийся в ходе полимеризации полимер обычно остаётся на поверхности частиц катализатора в виде плотной оболочки, что, по мнению некоторых исследователей, может приводить к диффузионному торможению и снижению скорости полимеризации [84]. Кроме этого, для такого микрореактора характерны макрокинетические особенности, в том числе специфические параметры тепло- и массопереноса. [83]

Таблица 1.1. Гетерогенизированные катализаторы полимеризации этилена

№ п/п	Катализаторы	Поколение
1	Комплексные металлоорганические катализаторы (КМК) (катализаторы Циглера-Натта) на минеральных носителях	2
2	Катализаторы Циглера-Натта на полимерных носителях	2
3	Катализаторы Циглера-Натта, иммобилизованные в сшитом каучуке (гель-иммобилизованные катализаторы)	2
4	Полицентровые и полифункциональные гетерогенизированные катализаторы Циглера-Натта	2
5	Натурально-иммобилизованные (в минералах) катализаторы	2
6	Катализаторы, гетерогенизированные на минеральных носителях и наполнителях	
6.1	Металлоорганические, в том числе хромоценовые катализаторы Каррика: $(C_5H_5)_2Cr/SiO_2$	3
6.2	Силилхроматный катализатор $[(C_6H_5)_3SiO]_2CrO_2/SiO_2/Et_2AlOEt$	3
6.3	Немодифицированный и модифицированный хромоксидный катализатор $CrO_3/SiO_2/Et_2AlOEt$	3
6.4	Хром-титан-фторсодержащий катализатор $CrO_3/TiO_2/SiO_2 \cdot HF/AOC$	3
6.5	Ванадийсодержащие катализаторы на минеральных и полимерных носителях $(Ph_3SiO)_4V/SiO_2 \cdot TiO_2/Et_2AlCl$ $Ph_3SiOVOCl_2/SiO_2 \cdot TiO_2/Et_2AlCl$	3
7	Титан-магниевые катализаторы на минеральных и полимерных носителях $Mg_mTi(OR)_nX_pL_g/SiO_2+AOC$ $TiCl_4/MgCl_2 \cdot SiO_2/AlEt_3$	3
8	Металлоцен-алюмоксановые катализаторы, гетерогенизированные на минеральных и полимерных носителях	4
9	Постметаллоценовые катализаторы, гетерогенизированные на минеральных и полимерных носителях	5

Один из компонентов во всех гетерогенных системах практически нерастворим в реакционной среде.

В гетерогенных системах мономер, активные центры и образующийся полимер на всех стадиях полимеризации распределены между многими фазами. Мономер из газовой фазы растворяется в полимерной фазе и адсорбируется на поверхности частиц катализатора. Активные центры всех гетерогенизированных катализаторов локализованы на поверхности частиц носителей. Образующийся полимер также откладывается на поверхности частиц катализатора и накапливается в объеме микрореактора. При этом полимерные цепи аккумулируются в окрестностях активных центров.

Потенциальными активными центрами в гетерогенизированных катализаторах являются расположенные на поверхности соединения переходных металлов (Ti, V, Cr). После алкилирования металло (алюминий) органическим сокатализатором или мономером на поверхности частиц катализатора или носителя образуются локализованные на поверхности активные центры полимеризации. Под действием активных центров происходит инициирование, рост и ограничение цепи. Всем актам образования макромолекулы полимера обычно предшествует координация мономера на атомах переходного металла в активных центрах. Из-за этого рассматриваемый тип полимеризации называют координационной полимеризацией.

Очевидно, что для обеспечения высокой удельной активности и производительности гетерогенных катализаторов необходимо использовать носители с высокоразвитой поверхностью. Подложки с высокой площадью поверхности должны состоять из очень маленьких (<500 нм) монолитных непористых микрочастиц, либо из микропористых ($D = 5-100$ нм) макрочастиц (50-100 мкм).

Насцентные свойства полимеров, образующихся под действием гетерогенных катализаторов, определяются морфологией и гранулометрическим составом исходных частиц катализатора [21]. Этот эффект, получивший название эффекта репликации, позволяет контролировать насцентные и морфологические свойства полимеров, образующихся под действием металлокомплексных катализаторов, и, тем самым, уменьшать возможность зарастания стенок реактора полимером в процессе полимеризации и улучшать технологические характеристики получаемого полимера.

1.2.1. Титан-магниевые катализаторы.

В настоящее время более 50% всего полиэтилена высокой плотности получают с использованием нанесенных титан-магниевых катализаторов (ТМК), содержащих хлорид титана на носителе – «активированном» хлориде магния [83]. Современные производства сверхвысокомолекулярного ПЭ также базируются на использовании ТМК. С момента создания этих катализаторов и до настоящего времени, с целью оптимизации технологии процессов полимеризации этилена, а также расширения марочного ассортимента и улучшения качества полимеров, постоянно ведутся работы по их исследованию и усовершенствованию.

Гетерогенные катализаторы на основе TiCl_3 (в том числе титан-магниевые катализаторы, ТМК) включают монолитные высококристаллические (активированные размолом) катализаторы, микросферические пористые катализаторы и нанесенные катализаторы.

Для повышения активности и производительности, используемый в промышленности TiCl_3 подвергают интенсивному размалыванию. В результате этого удельная поверхность TiCl_3 возрастает от 5-10 до 20-40 $\text{м}^2/\text{г}$, а производительность катализатора увеличивается в 10-30 раз и достигает 3-15 кг полимера/г Ti [12]. По данным Кейи [10] удельная поверхность размолотых образцов TiCl_3 , измеренная по БЭТ, после предварительной обработки растворителем или раствором алюминийорганического соединения дополнительно увеличивается с 20-40 до 65-90 $\text{м}^2/\text{г}$. Такие катализаторы характеризуются широким гранулометрическим составом. Размеры монолитных микрочастиц TiCl_3 , определенные с помощью электронного микроскопа, близки к полученной рентгенографически величине среднего размера кристаллитов TiCl_3 [12]. Уменьшение размера кристаллитов TiCl_3 вследствие дробления до 50-70 Å сопровождается повышением активности катализатора. Дальнейшее уменьшение размеров кристаллитов TiCl_3 приводит к понижению активности катализаторов [12].

Существует несколько способов получения нанесенных титан-магниевых катализаторов [85]. Две основных методологии, применяемые в настоящее время при синтезе ТМК, заключаются в следующем:

- а) Соосаждение растворимых комплексов TiCl_x и MgCl_2

Активным компонентом в этих катализаторах является титан-магниевый комплекс, образующийся в реакции TiCl_4 или $\text{TiCl}_3 \times 0.33\text{AlCl}_3$ с MgCl_2 в растворе ТГФ [86] или по реакции TiCl_4 с этанольным комплексом $\text{MgCl}_2 \times x\text{EtOH}$ [87]. Катализаторы, получаемые этим методом, проявляют высокую активность в процессе полимеризации этилена (до 100 кг ПЭ / г Ti) и приводят к образованию крупных сферических полимерных частиц.

б) Синтез MgCl_2 непосредственно в процессе получения катализатора

Катализаторы такого типа широко описаны в литературе. MgCl_2 синтезируется непосредственно в процессе получения катализатора по реакциям симметричных магниалкилов с алкилгалогенидами (например, третбутилхлоридом) [88]. Альтернативным путем является обработка магниорганическим соединением поверхности носителя (силикагеля) с последующей обработкой композиции хлорсодержащим органическим модификатором (CCl_4 , CCl_3CH_3 , спиртом или $\text{Si}(\text{OEt})_4$) для перевода MgR_2 в MgCl_2 или $\text{Mg}(\text{OR})_2$ [89]. Финальной стадией является реакция полученного носителя с TiCl_4 . Возможно также предварительное нанесение тетрахлорида титана на силикагель и последующее получение MgCl_2 в порах силикагеля из диалкилмагния и третбутилхлорида [90]. Во всех случаях катализатор может содержать модификаторы из ряда простых или сложных эфиров, увеличивающие его активность [85].

1.2.2. Хромоксидные катализаторы.

Хромоксидные катализаторы, разработанные фирмой Phillips Petroleum, используются в промышленном производстве ПЭ на протяжении более чем 50 лет [91]. Под действием этих катализаторов получают высокомолекулярный ПЭ с широким ММР. Для таких катализаторов в качестве носителей применяют силикагель или смешанные носители – силикагель-окись алюминия и силикагель-диоксид титана с размером частиц 180 – 250 мкм и удельной поверхностью $> 300 \text{ м}^2/\text{г}$ [6]. В процессе полимеризации этилена под действием хромоксидных катализаторов АЦ образуются в результате восстановления атомов хрома, закрепленных на поверхности носителя, непосредственно этиленом до степени окисления Cr^{2+} [92]. В качестве активаторов для хромоксидных катализаторов используют также монооксид углерода при температуре 300 - 350°C [93] или магниорганические соединения [94].

Производительность хромоксидных катализаторов при типичных условиях полимеризации ($T = 80 - 90^{\circ}\text{C}$) очень высока и составляет ~ 500 кг ПЭ / (моль Cr \times ч \times атм) [95].

1.2.3. Гетерогенизированные хромоорганические катализаторы.

К этой группе относятся несколько промышленно значимых катализаторов [96]:

Первые из них (силилхроматные катализаторы) готовятся по реакции бис (трифенилсилил) хромата с прокаленным силикагелем в растворе углеводородов [97]. Они используются, в основном, в процессах гомополимеризации этилена. При прокаливании силилхроматные катализаторы могут быть переведены в хромоксидные [98]. Обратное превращение может быть достигнуто обработкой хромоксидных катализаторов Ph_3SiOH [96]. Силихроматные катализаторы активируются ТЭА и полимеризуют этилен при 60°C в высокомолекулярные продукты с очень широким ММР ($M_w/M_n = 40 - 100$).

Хромоорганические катализаторы второго типа могут быть получены по реакции хромоцена (Cr_2Cr) с гидроксильными группами на поверхности силикагеля [99] или окиси алюминия [100]. Гетерогенизированные хромоценовые катализаторы используются в процессе полимеризации этилена при $90 - 110^{\circ}\text{C}$, их активность составляет 5-7 кг ПЭ/ г кат. в час. Образующийся ПЭ отличается менее широким ММР, чем в случае использования силилхроматных катализаторов ($M_w/M_n = 4 - 5$).

1.3 Коллоидно-дисперсные катализаторы

Каталитические системы, исходные компоненты которых растворимы в применяемых растворителях, а продукты взаимодействия их между собой образуют высокодисперсные каталитически активные осадки, относятся к группе коллоидно-дисперсных (смешанных) комплексных катализаторов. Они включают соединения переходных металлов в максимально-возможной степени окисления (TiCl_4 , VOCl_3 , VCl_4 , ZrCl_4 , NbCl_5).

Фазовое состояние катализаторов определяется не только исходным составом системы, но и природой применяемого растворителя и модификаторов, температурой и концентрацией реагентов, наличием носителей или наполнителей. При изменении

условий фазовое состояние катализатора может изменяться. Фундаментальные фазовые различия упоминавшихся типов катализаторов во многом определяют их каталитические свойства и кинетическое поведение в процессе полимеризации.

Коллоидно-дисперсные катализаторы широко используются в промышленности в растворном процессе синтеза этилен-октеных сополимеров [101]. Процесс проводится при температуре 130 - 200°C в высококипящих углеводородных растворителях ($C_8 - C_{10}$) при давлениях 3 – 20 МПа.

2. Носители для катализаторов полимеризации этилена.

В настоящее время в промышленном производстве полиолефинов наибольшее распространение благодаря многим достоинствам получили газофазные процессы полимеризации [102]. В этих процессах в основном используются гетерогенизированные высокопроизводительные катализаторы третьего и четвертого поколения (хромоксидные, титан-магниевые и нанесенные на минеральные носители металлоценовые катализаторы).

Их получают путем иммобилизации соединений переходных металлов на поверхности частиц минеральных или полимерных носителей. К настоящему времени разработано большое число химических и физических способов приготовления гетерогенизированных катализаторов [103, 35]. Современные катализаторы должны обеспечивать возможность эффективного регулирования процесса полимеризации и контроля всех свойств получаемого полимера. Поэтому к носителям и готовым гетерогенизированным катализаторам предъявляются весьма жесткие специфические требования [35]:

- Высокая удельная поверхность частиц носителя и нанесенного катализатора
- Большое количество трещин в частицах носителя и нанесенного катализатора
- Сферическая форма и узкое распределение частиц носителя и нанесенного катализатора по диаметру
- Оптимальная (не слишком малая и не слишком большая) механическая прочность частиц носителя и иммобилизованного катализатора
- Свободное течение (технологичность) порошков носителя и нанесенного катализатора

- Возможность использования AlR_3 или R_2AlCl в качестве сокатализатора
- Низкий расход сокатализатора
- Гомогенное распределение активных центров полимеризации на поверхности и в порах частиц нанесенного катализатора
- Высокая удельная активность и производительность нанесенного катализатора
- Возможность эффективного регулирования разветвленности и плотности продуктов путем сополимеризации с подходящим сомономером
- Возможность эффективного регулирования M_n , M_w и коэффициента полидисперсности (γ) продуктов с помощью водорода
- Возможность регулирования стереоконфигурации мономерных звеньев в образующихся макромолекулах полимеров и сополимеров
- Контроль над морфологией, формой частиц и насыпной плотностью нанесенного полимера
- Возможность функционализации (регулирования ненасыщенности и т.д.) полимера в процессе полимеризации
- Низкая стоимость и воспроизводимость получения нанесенного катализатора

Все носители обычно имеют несколько уровней организации, которые определяются способом и условиями их получения. В частности, пористый микросферический SiO_2 , широко применяемый в качестве носителя, получают из SiCl_4 гидролитически-поликонденсационным способом. Особенности таких процессов описаны в работах [104, 105]. Здесь важно отметить только, что получаемые этим методом калиброванные сферические частицы SiO_2 с эквивалентным диаметром 50-200 мкм имеют удельную поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $1.72 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор 230 \AA и состоят из предположительно монолитных микросфер с эквивалентным диаметром 50-300 \AA . Большинство других корпускулярных пористых носителей также состоят из сферических случайно упакованных частиц коллоидных размеров.

Как известно [106], в наиплотнейшей правильной упаковке одинаковых шаров число контактов n равно 12 и значение пористости ϵ составляет 25.95 %. Эти предельные значения n и ϵ , естественно, реально никогда не достигаются в случайных упаковках, для которых значение ϵ , полученное многими экспериментаторами, варьирует в пределах от 36 до 44 %. Пористость корпускул, состоящих из

немонодисперсных нестрогих сферических частиц, изменяется в значительно более широком интервале. Так, для силикагеля значение ϵ варьирует от 36 до 84 %, пористость аэросила достигает 95-98 %, а ϵ аэрогелей – 99 %. Эти значения ϵ свидетельствуют о том, что строение корпускул пористых носителей нельзя рассматривать как совокупность свободно насыпанных сферических частиц. Их образование, видимо, определяется ориентированной агломерацией частиц, в результате которой образуется рыхлая пространственная сетка глобул с преобладающим числом контактов от 2 до 6. Ее моделью могут служить цепи глобул, сросшихся в некоторых местах.

Обезвоживание гидрогелей носителей обычно приводит к частичному разрушению трехмерного каркаса сросшихся обрывков цепей глобул [106]. При этом, чем крупнее эти обломки, тем выше пористость образующихся из них сферических корпускул.

Среднее число контактов n_{cp} сферических частиц одинакового диаметра определяется формулой:

$$n_{cp} = \sum n_i N_i / \sum N_i, \text{ где } N_i - \text{число шаров, имеющих } n_i \text{ контактов.}$$

Установлено, что чем больше число звеньев в цепочках шаров (в обломках трехмерной структуры), тем более рыхлыми являются упаковки фрагментов и тем меньше среднее число контактов приходящихся на каждый шар. Это следует из данных о широкой вариации плотности (и соответствующего ей числа контактов) в реальных ксерогелях. Среднее число контактов и диаметр глобул (D) определяют средний диаметр пор (d). В соответствии с [106] $d/D = 0.62 \epsilon / (1 - \epsilon)$.

В промышленном производстве различных марок ПЭ используются только гетерогенизированные титан-магниевого, ванадийсодержащие, металлоценовые и хромоксидные катализаторы. Катализаторы первого, второго и третьего типа используются и при производстве полипропилена.

Эквивалентный диаметр частиц силикагеля, применяемого в качестве носителя в процессах газофазной полимеризации, изменяется в пределах от 10 до 250 (преимущественно от 30 до 40) мкм, удельная поверхность 250-400 м²/г, диаметр внутренних пор 80-1000 (преимущественно 100-200) ангстрем; объем пор 1-3 мл/г содержание переходного металла 0.05-0.5 (преимущественно 0.2-0.3) ммоль/г носителя [92].

Приготовление нанесенного катализатора обычно включает следующие стадии:

а). Получение предшественников; б). Химическое закрепление переходного металла на поверхности носителя (например, $\text{TiCl}_4/\text{НОМgCl}$, $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}/\text{SiO}_2$); в). Активацию катализатора.

Для повышения активности некоторые носители и катализаторы подвергают размолу на шаровых мельницах. При этом образуются частицы, размер которых не превышает 50 мкм. Такие размеры частиц слишком малы для того, чтобы их непосредственно использовать в “сухих” газо-фазных процессах полимеризации в реакторах с кипящим слоем. Из-за этого катализатор вместе с сокатализатором конвертируют в форполимерные частицы на стадии форполимеризации (BP Chem. Process). Концентрация титана в форполимере изменяется в пределах от 4 до 30 м.д. Благодаря форполимеризации перед подачей катализатора в кипящий слой реактора газо-фазной полимеризации размер частиц возрастает от 50 до 70-250 мкм [107]. Это обеспечивает хорошую флюидизацию реакционной массы и снижает унос частиц в газовый циркуляционный контур.

Высокая производительность катализатора - это необходимое, но не достаточное условие для использования его в промышленном производстве полимера. Наряду с высокой производительностью катализатор должен обеспечивать возможность получения полимера с комплексом заданных технологических свойств (Tailor made polymers). В ряду промышленных катализаторов третьего поколения наилучшим комплексом свойств обладают титан-магниевые катализаторы [85]. В значительной степени это обусловлено уникальными характеристиками магний-хлоридного носителя (табл. 1.2.):

1. Форма кристаллов MgCl_2 полностью соответствует форме и геометрическим параметрам кристаллов TiCl_3 . Это способствует включению TiCl_3 в кристаллическую решетку MgCl_2 .
2. MgCl_2 обладает оптимальной для носителя морфологией. Он имеет большое количество пор с радиусом более 200 нм. Структура агрегатов микрокристаллов MgCl_2 достаточно прочна для того, чтобы не разрушаться в процессе транспортировки и достаточно “слаба” для того, чтобы могла разрушиться образующимися в порах макромолекулами полимера [108].

3. Атомы Mg в $MgCl_2$, по сравнению с другими MX_n , имеет более низкую электроотрицательность, что, по мнению [109] повышает стабильность и производительность титан-магниевого катализатора в процессе полимеризации этилена. $MgCl_2$ также увеличивает скорость передачи цепи, благодаря чему M_n уменьшается с повышением мольного соотношения Mg/Ti [110].
4. $MgCl_2$ относится к числу инертных химикатов, используемых при полимеризации. Он может быть оставлен в продукте и в изделии без отмывки.

Таблица 1.2. Характеристики $MgCl_2$ -носителей [108] (EB – этилбензоат)

Состав	Диаметр, Å	Объём пор, см ³ /г	Поверхность, м ² /г
$MgCl_2$ (очищенный HCl)	~4000	0,41	
$MgCl_2$ /EB	700-1500	0,41	2,0-7,0
$MgCl_2$ /EB/ $AlEt_3$	300-500	1,2	50-70
$MgCl_2$ /EB/ $AlEt_3$ / $TiCl_4$	25-170	1,3	100-150

С момента открытия Камински в 1975 году первых растворимых МЦК было проведено огромное количество исследований, направленных на получение на основе растворимых металлоценовых комплексов гетерогенных катализаторов путем нанесения их на различные неорганические или органические носители. Природа носителя и техника, используемая для нанесения металлоцена, оказывает определяющее воздействие на каталитические свойства системы. Поверхностная модификация носителя также широко применяется для изменения каталитических свойств гетерогенизированных систем. Она может включать в себя реакции носителя с металлоорганическими (такими как магний - и алюминийалкилы) или другими соединениями ($SiCl_4$, $SiMe_2Cl_2$ и т.д.), а также термическую обработку.

Основные методы иммобилизации металлоценов на носителях, описанные в литературе, можно условно классифицировать на следующие 3 группы [35]:

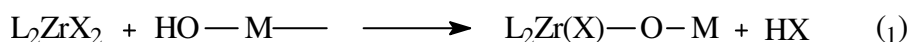
Метод 1. Включает в себя методику импрегнирования носителя (модифицированного предварительной обработкой или нет) раствором металлоценового компонента. Импрегнирование может проводиться как в мягких условиях, так и при высоких температурах и длительном контакте компонентов.

Метод 2. Включает иммобилизацию МАО на носителе и последующее взаимодействие полученной системы с металлоценовым компонентом. Модифицированной версией этого метода является замена МАО на алюминийалкил (к примеру, триметилалюминий), который, взаимодействуя с гидроксильными группами на поверхности носителя и адсорбированной водой, дает структуры, аналогичные МАО [111].

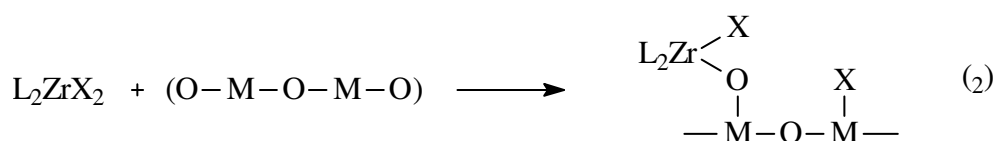
Метод 3. Включает предварительную иммобилизацию циклопентадиенильных (инденильных, флуоренильных) лигандов на носителе с последующим добавлением соли переходного металла, к примеру, галогенида циркония, титана или неодима с целью получения металлоценовых соединений с лигандами, непосредственно закрепленными на поверхности носителя.

Наиболее часто используемыми неорганическими материалами для нанесения катализаторов Циглера-Натта являются силикагель, алюмогель и $MgCl_2$. Были также предприняты попытки использования некоторых других материалов, таких как цеолиты, MgO , MgF_2 , CaF_2 , AlF_3 и т.д., но их использование в промышленных катализаторах полимеризации по различным причинам ограничено.

Типичная функционально-активная поверхность носителя содержит кислотные (по Бренстеду) ОН-группы, основные (по Льюису) оксидные группы и кислотные (по Льюису) металлоцентры. Реакция цирконоценового предшественника катализатора (L_2ZrX_2 , $X = CH_3, Cl$) с поверхностью, содержащей гидроксильные группы ($HO-M-$, $M = Si, Al$) приводит к закреплению комплекса с формированием оксо-μ-связи на поверхности:



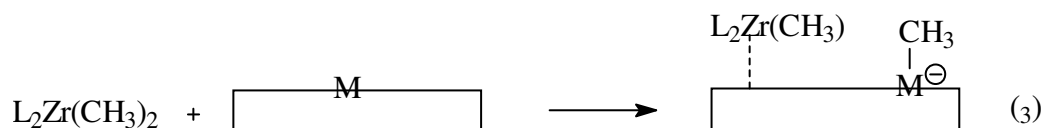
Подобный оксо-μ-комплекс был получен Марксом [112] в реакции цирконоценового комплекса с основной (по Льюису) металлоксидной группой.



Отщепление анионов X^- сокатализатором приводит к образованию катионных интермедиатов вида L_2Zr^+-O-M . Эти частицы являются предшественниками активных

центров полимеризации, однако сами не могут инициировать зарождение полимерной цепи, т.к. не имеют связи Zr-алкил.

Химия кислотных (по Льюису) металлоцентров в Al_2O_3 и MgCl_2 хорошо изучена. Различными исследователями было установлено, что ^{13}C CPMAS ЯМР-спектр $\text{Cp}_2\text{Th}(^{13}\text{CH}_3)_2$ [113, 114] и $\text{Cp}_2\text{Zr}(^{13}\text{CH}_3)_2$ [115], закрепленных на поверхности Al_2O_3 включает резонансные характеристики катионоподобных частиц. Спектр позволяет сделать следующее заключение: метил-анион переносится от Th или Zr центра к кислотному (по Льюису) сайту на поверхности. Это приводит к формированию “катионоподобных” частиц:



(M = Mg или Al, но не Si)

Эти металлоценовые частицы с μ -связанными алкильными группами являются активными катализаторами полимеризации олефинов.

Основные характеристики используемых неорганических носителей

Силикагель.

В настоящее время коммерчески доступны различные марки силикагелей с широким спектром значений удельной поверхности, пористости и объема пор. Природа силанольных групп, находящихся на поверхности силикагеля, может изучаться с помощью большого количества различных методов: парамагнитная проба [116, 117], ИК-спектроскопия [118, 119, 120], титрование [121] и других.

Силикагель имеет максимум 8 кислотных (по Бренстеду) OH-групп на 1 nm^2 (4 ммоль OH/г SiO_2 при удельной поверхности $\approx 300 \text{ m}^2/\text{г}$), они представлены в виде геминально расположенных пар (табл. 1.3).

Тепловая обработка силикагеля при 200°C дает частично дегидроксилированный SiO_2 , содержащий 2.3 ммоль OH/г, половина из которых расположены попарно геминально, а вторая половина – вицинально. Количество гидроксильных групп уменьшается при увеличении температуры обработки. Нагревание свыше 600°C дает дегидроксилированный SiO_2 , содержащий только 0.7

ммоль ОН/г (табл. 1.4). Исследование методом ЭПР [116, 117] показывает, что ОН-группы в нем содержатся только в виде геминальных пар и изолированных групп.

Таблица 1.3. Возможные типы расположения силанольных групп на поверхности силикагеля [120]

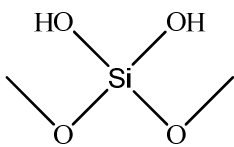
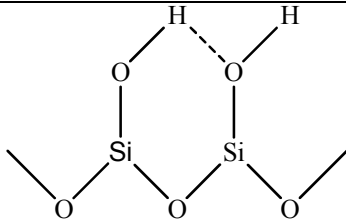
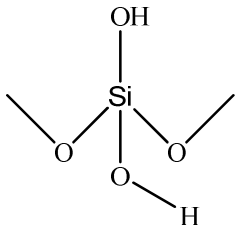
Силанольные группы	Геминальные, g-(OH) ₂	Вицинальные, v-(OH) ₂	Изолированные, i-(OH)
Структура			
Полоса поглощения в ИК-спектре, см ⁻¹	3740-3750	3650	3740-3750

Таблица 1.4. Концентрация гидроксильных групп на поверхности прокаленного силикагеля [122]

Температура прокаливания, °С	300	400	500	600	700	800
[SiOH], ммоль/г	> 1.6	~1.3	~1.1	0.7 - 0.8	0.5 – 0.6	0.4 – 0.5
Изолированные Si-OH, %			40	60	70	80

Количество основных (по Льюису) оксидных групп составляет 4, 3.5 и 3.7/нм² для негидроксированного, частично и полностью дегидроксированного SiO₂ соответственно. При поглощении SiO₂ большого количества воды видно смещение полосы поглощения в ИК-спектре в область 3265-3645 см⁻¹.

Алюмогель.

Химия поверхности γ-Al₂O₃ была подробно изучена различными исследователями [121, 123, 124, 125]. Дегидроксированный Al₂O₃ имеет ≈0.12/нм²

кислотных (по Бренстеду) ОН-групп, $\approx 5,5/\text{нм}^2$ кислотных (по Льюису) Al^{3+} центров и $\approx 5,5/\text{нм}^2$ основных (по Льюису) оксидных групп [112]. Частично дегидроксилированный Al_2O_3 имеет больше кислотных (по Бренстеду) ОН-групп, но количество остальных 2-х типов поверхностных групп слабо зависит от степени дегидроксилирования.

Хлорид магния.

MgCl_2 - распространенный носитель для третьего и четвертого поколений катализаторов Циглера-Натта. Он имеет кристаллическую структуру CdI_2 с типичной удельной поверхностью $\approx 250 \text{ м}^2/\text{г}$. В нанесенных катализаторах около 24% Ti, закрепленного на поверхности MgCl_2 изоспецифична и 76% неспецифична согласно изучению активных сайтов методом изотопных меток. Формирующиеся центры соответствуют 5-ти координационным магниевым сайтам, которые далее превращаются в сильнокислотные (по Льюису) 4-х координационные [126].

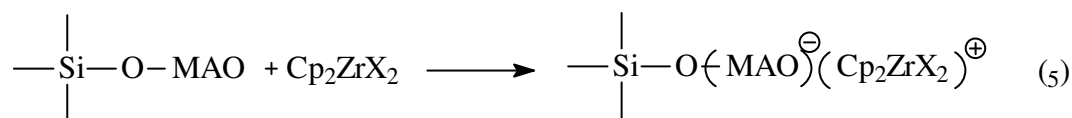
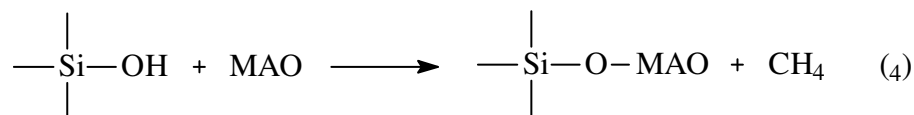
Эффект температуры дегидроксилирования носителя.

Эффект влияния температуры дегидроксилирования силикагеля (T_d) был изучен Тэйтом и Идайттом [127]. Они использовали силикагель, дегидроксилированный при температуре 260°C для приготовления НМЦК $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$, содержащий 0.4% Zr и 4.0% Al. Другой катализатор был приготовлен тем же путем с использованием силикагеля, предварительно прокаленного при температуре 460°C . Он содержал 0.39% Zr и 8.3% Al. Изучение кинетики полимеризации пропилена на упомянутых катализаторах показывает, что активность первого из них как минимум в 2 раза выше. Это связано с тем, что силикагель, дегидроксилированный при 260°C , имеет больше вицинальных ОН-групп, и, следовательно, является лучшим носителем по сравнению с SiO_2 , прокаленным при $T=460^\circ\text{C}$, и имеющим меньшее количество вицинальных пар силанольных групп. Этот эффект наиболее ярко выражен для катализаторов, полученных на основе силикагеля, модифицированного MAO и используется для промотирования полимеризации пропилена [128, 129].

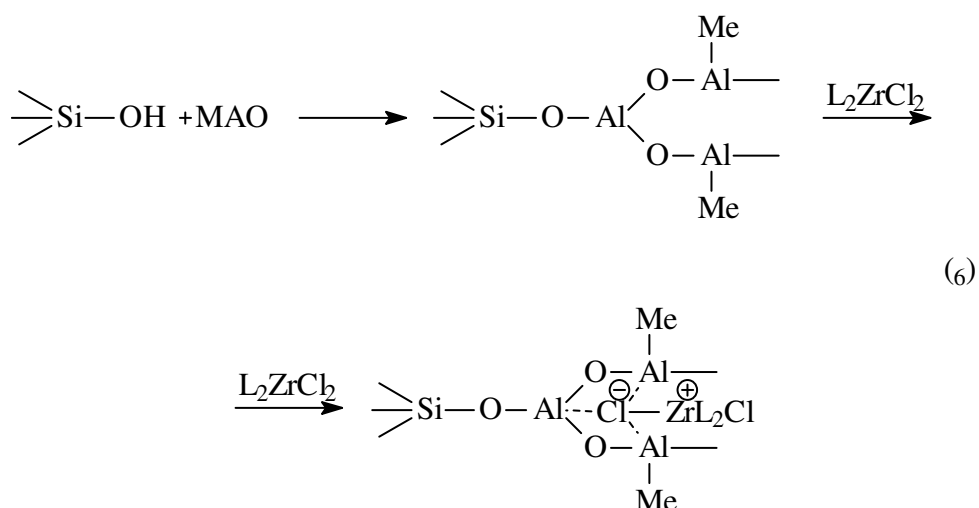
Модификация МАО.

Модификация носителей МАО нашла широкое распространение в практике приготовления НМЦК. Она включает обработку носителя толуольным раствором МАО с последующим промыванием, сушкой и импрегнированием подготовленного носителя цирконоценовым комплексом. Предположительно, адсорбированный МАО трансформирует цирконоцен в «катинопоподобные» частицы. Активность подобных НМЦК часто неодинакова, и может повышаться с применением активаторов, таких как AlR_3 и МАО, которые дезактивируют загрязнения и способствуют образованию большего числа активных центров полимеризации. Было замечено [130], что на кинетику полимеризации влияет последовательность обработки носителя растворами цирконоцена и МАО. В том случае, когда обработка проводилась сначала бис (циклопентадиенил) - цирконийдихлоридом, а затем МАО производительность катализатора в течение 1 часа оказалась в 5 раз больше, чем в том случае, когда обработка проводилась в обратном порядке при прочих одинаковых условиях.

Для систем, в которых силикагель был обработан МАО перед контактом с металлоценом Сога и Каминака предположили следующий механизм взаимодействий между МАО, металлоценом и гидроксильными группами силикагеля [131]:



МАО химически взаимодействует с силанольными группами на поверхности силикагеля (ур-ие 4). На второй стадии металлоцен, реагируя с МАО, закрепляется на силикагеле и образуется НМЦК (ур-ие 5), который в дальнейшем может быть активирован алкилалюминием или МАО.



Более детальный механизм был предложен в работе [132] (ур-ие 6). Авторы предполагают, что катионные металлоценовые частицы закрепляются и стабилизируются с помощью мультикоординированных «кросс-алюмоксановых» комплексов. Предполагается, что после того, как поверхность силикагеля модифицирована с помощью MAO, катионные частицы цирконоцена «дрейфуют» у поверхности носителя, так, как будто находятся в растворе. Это объясняет многие сходства полученных таким способом нанесенных систем и гомогенных металлоценовых катализаторов.

В связи с вышесказанным следует отметить, что термин “нанесённый (или гетерогенизированный, или иммобилизованный) катализатор” используется в очень широком смысле слова. Он включает не только те системы, в которых переходный металл связывается с носителем посредством химической связи, но также и системы, в которых переходной металл занимает место в кристаллической решётке носителя (например - $\text{TiCl}_3 + \text{MgCl}_2$), комплексуется, адсорбируется или окклюдируется [35]. В промышленных процессах титан-магниевый катализатор нередко наносится на силикагель или полимер. Все эти носители играют большую роль в полимеризации и в формировании морфологии полимерных частиц.

3. Сокатализаторы для металлоценовых каталитических систем полимеризации олефинов

Открытие Синном и Камински [133] многократного увеличения активности металлоценовых каталитических систем при использовании в качестве активаторов алкилалюмоксанов положило начало эре интенсивных исследований МЦК, приведших, в конечном итоге, к промышленной реализации процессов полимеризации олефинов с использованием этих систем.

Алкилалюмоксаны обычно получают в процессе контролируемого частичного гидролиза соответствующих алкилалюминиевых производных. К настоящему моменту описано достаточно большое количество подобных методов. На основании того, каким путем вода вводится в реакцию гидролиза, все методы можно разделить на три группы: методы прямого гидролиза, методы с использованием в качестве гидролизующего агента кристаллизационной воды и прочие методы [134].

При использовании методов прямого гидролиза вода вводится в реакцию непосредственно, с использованием или без использования какого-либо носителя. Вода может быть диспергирована в каком-либо растворителе, к примеру, в бензоле или толуоле, и при последующем смешивании «сырого» растворителя с алкилалюминиевым производным образуется алкилалюмоксан [135]. Сахаровская с сотр. использовали метод введения водяного пара в зону реакции в токе азота [136]. Камински и Хаэнсен использовали лед в качестве источника воды, при этом температура реакции поддерживалась в районе 0°C, что позволяло контролировать количество присутствующей в зоне реакции жидкой воды [137]. Необходимо отметить, что при использовании прямого гидролиза связи между водой и носителем очень слабые, и вода легко освобождается с дальнейшим вступлением в реакцию, что сильно затрудняет контроль над условиями реакции.

Гидраты различных неорганических солей являются очень хорошими источниками воды для осуществления процессов контролируемого гидролиза. Кристаллизационная вода строго стехиометрически связана в кристаллической решетке химическими связями. Поэтому использование кристаллогидратов позволяет осуществлять более точный контроль количества введенной в реакционную систему воды. В синтезе алюмоксанов могут быть использованы такие кристаллогидраты, как

$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 15\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr} \times 2\text{H}_2\text{O}$ и др. [138].

Некоторые другие методы получения алюмоксанов включают реакцию PbO с алкилалюминиевыми производными [139], а также реакцию между метоксиалюминием ($\text{Me}_x(\text{OMe})\text{AlCl}_{2-x}$, $x=0, 1, 2$) и хлоридом метилалюминия ($\text{Me}_y\text{AlCl}_{3-y}$, $y=1, 2, 3$) [132].

Полиалюмоксаны представляют собой линейные или циклические олигомеры со средней степенью олигомеризации 10 – 40 [140] и молекулярной массой 800 – 1500 г/моль (из данных криоскопических исследований [19]). В недавних работах были высказаны предположения, что структура МАО представляет собой трехмерный каркас, состоящий из звеньев $-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)-$ (схема 1.1) [141]. Это подтверждается данными ЯМР, согласно которым все атомы Al в МАО имеют координационное число 4, а все атомы O – координационное число 3 [142]. Несмотря на огромное число работ, посвященных изучению структуры и свойств алюмоксанов, их роль в образовании активных центров металлоценовых каталитических систем до конца не изучена и является предметом большого числа экспериментальных и теоретических исследований [143].

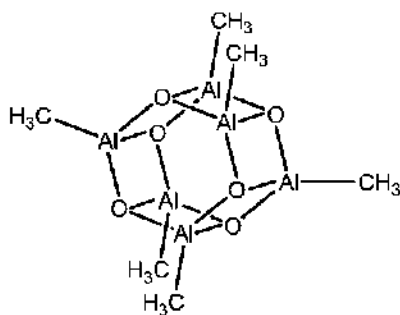


Схема 1.1. Фрагмент структуры МАО

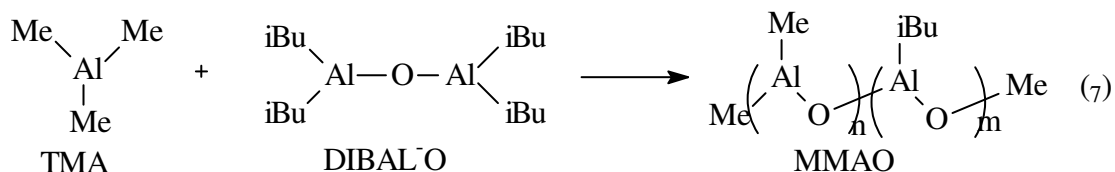
Было найдено, что с увеличением концентрации МАО (мольного соотношения Al/Zr) активность каталитической системы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ увеличивается и достигает максимума при $\text{Al}/\text{Zr} = 2400$ [140]. После дальнейшего увеличения Al/Zr каталитическая активность уменьшается. Изучение ММ и коэффициента полидисперсности полученных полиэтиленов показало, что они не зависят от типа алюмоксана и его концентрации. Использование ТМА в сочетании с МАО уменьшает каталитическую активность по сравнению с чистым алюмоксаном, однако также не

влияет на ММ и индекс полидисперсности. Данные результаты, в частности неизменность ММР, согласуются с гипотезой об однотипности активных металлоценовых сайтов в системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{TMA}$ [140].

Показано, что структура алюмоксана и добавление стабилизаторов не оказывает эффекта на строение каталитически активных циркониевых центров. Тип алюмоксана влияет на активность катализатора в полимеризации, в большинстве случаев, согласно следующему ряду:



где MMAO получен по реакции (7).



MAO легко растворяется в ароматических растворителях (бензол, толуол) однако ограниченно растворим в алифатических углеводородах. Растворимость MAO в алифатических углеводородах может быть значительно увеличена при замене части метильных групп в MAO на изобутильные. Получающийся продукт часто называют модифицированным метилалюмоксаном (MMAO). Эффективность MAO и MMAO в активации МЦК мало отличается, однако растворимость последнего в алифатических растворителях делает его весьма привлекательным [140].

MAO является ключевым компонентом, который обуславливает высокую каталитическую активность металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов. Для выяснения роли MAO в механизме полимеризации олефинов под действием металлоценовых катализаторов было сделано огромное число попыток. Одной из наиболее удачных является механизм, предложенный Камински с сотрудниками (схема 1.2) [144].

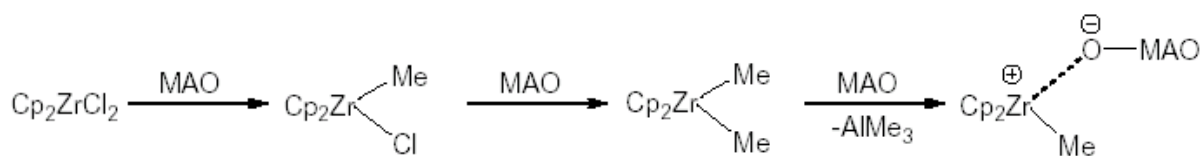


Схема 1.2

Он демонстрирует основные функции МАО в образовании активных центров полимеризации. МАО очень реакционноспособен по отношению к воде и кислороду, таким образом, первая функция МАО в каталитической системе полимеризации заключается в удалении примесей воды и кислорода, которые являются сильнейшими каталитическими ядами для металлоценовых катализаторов. Как показано на схеме 1.7 в процессе образования активных центров полимеризации системой $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ МАО постадийно метилирует Cp_2ZrCl_2 с образованием диметилпроизводного $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$. После метилирования МАО отрывает одну из двух метильных групп от металлоцентра, в результате чего образуются сильно поляризованные частицы Cp_2ZrCH_3 , имеющие частичный положительный заряд. Эти катионоподобные частицы являются активными центрами координации мономеров и их внедрения в растущую молекулу полимера.

По мнению Гианнини, истинным алкилирующим агентом является триметилалюминий, содержащийся в МАО [145] (схема 1.3)

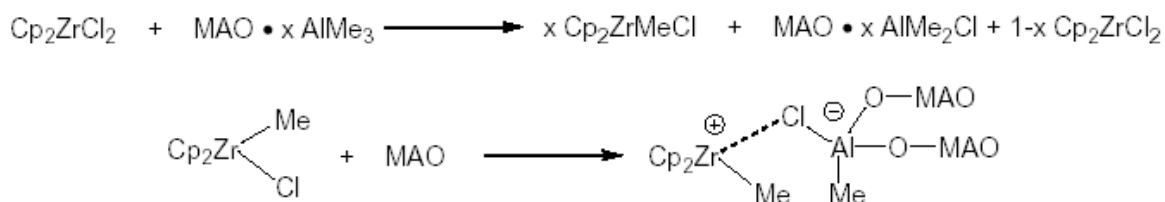


Схема 1.3

ТМА алкилирует Cp_2ZrCl_2 с образованием $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, который затем реагирует с МАО и дает сильно поляризованную структуру.

Другой функцией МАО в процессе полимеризации является стабилизация активных металлоцентров и предотвращение их бимолекулярной дезактивации (схема 1.11) [146]. Сольватирование отдельных АЦ избыточными молекулами МАО позволяет предотвратить процесс бимолекулярной дезактивации. Безусловно, одной из причин того, что большой избыток МАО позволяет добиться высокой активности гомогенных металлоценовых катализаторов является то, что большое количество МАО изолирует активные центры полимеризации друг от друга [146].

Другой тип соединений, используемый в качестве активаторов МЦК, - соли, способные образовывать так называемые «слабо координирующие анионы» [22]. Наиболее используемыми являются борорганические соединения (перфтортрифенилборан $B(C_6F_5)_3$ [147] или борорганические соли $[R_3NH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$, $[CPh_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ [148]. Применение такого типа активаторов, тем не менее, требует предварительного алкилирования металлоцена и удаления даже небольших количеств загрязнений (в первую очередь, кислорода и воды), что достигается, как правило, введением в реакционную среду триалкилов алюминия (ТМА, ТИБА) [149]. Для активации металлоценов перфторарилборатными активаторами не требуется большого мольного избытка активатора по сравнению с количеством взятого металлоцена (как в случае МАО), однако необходимость применения АОС в качестве алкилирующего агента и акцептора примесей уменьшают эффективность этого достоинства.

4. Механизм полимеризации олефинов под действием КМК.

Вопрос о детализированном механизме полимеризации олефинов под действием комплексных металлоорганических катализаторов и по сей день остается открытым, однако все предложенные схемы протекания этого процесса неизменно включают две основные стадии:

- 1) Координация мономера на активном каталитическом центре полимеризации;
- 2) Внедрение координированного мономера в растущую полимерную цепочку.

Различные механизмы отличаются, в основном, структурными деталями переходных комплексов на стадии координации и внедрения мономера.

Механизмы внедрения мономера по связи металл-углерод

Одним из наиболее распространенных и общепринятых механизмов полимеризации олефинов под действием комплексных металлоорганических, металлоценовых и постметаллоценовых катализаторов является механизм Косси-Алмана [150] (схема 1.4), который изначально был предложен для описания действия гетерогенных катализаторов Циглера-Натта, однако впоследствии был применен также и для рассмотрения металлоценовых катализаторов. Согласно этой схеме цепь

полиолефина растет за счет внедрения мономерных звеньев (координированных на атоме металла олефинов) по металл-углеродной связи через стадию образования четырехчленных циклических интермедиатов. При применении его для описания металлоценовых каталитических систем, таких как $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{MAO}$, высказывается гипотеза, что активными центрами полимеризации являются находящиеся в растворе катионные частицы $\text{Cp}_2\text{Ti}^+\text{Me}$, имеющие вакантное место для координации α -олефинового мономера.

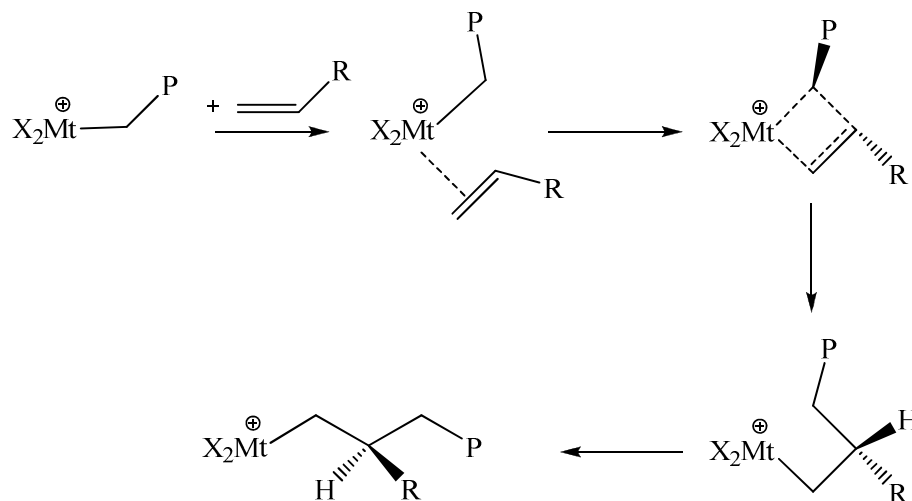


Схема 1.4. Модифицированный механизм Косси-Алмана.

Механизм Косси-Алмана не может полностью объяснить изоспецифичность некоторых металлоценовых катализаторов. К тому же, он не даёт объяснения тому факту, что в некоторых случаях порядок реакции по олефиновому мономеру может быть больше 1 [126, 151]. Следует отметить, что дискуссия об установлении порядка реакции роста цепи по мономеру в процессе полимеризации олефинов под действием металлоценовых катализаторов продолжается и по сей день.

При использовании некоторых комбинаций металлоцен/сокатализатор можно наблюдать внедрение в полимерную цепочку циклоолефинов как по механизму присоединения, так и по механизму метатезис-полимеризации с раскрытием цикла (Ring-Opening Metathesis Polymerization, ROMP) [152]. Для объяснения этого факта в 1978 году Ивином, Руни и Грином было высказано предположение о том, что полимеризация олефинов под действием катализаторов Циглера-Натта и метатезис олефинов протекают по сходному карбеновому механизму [153]. Предложенный ими механизм внедрения олефинов по связи $\text{Mt}-\text{C}$, включающий образование

металлоциклобутановых и металлкарбеновых интермедиатов представлен на схеме 1.5.

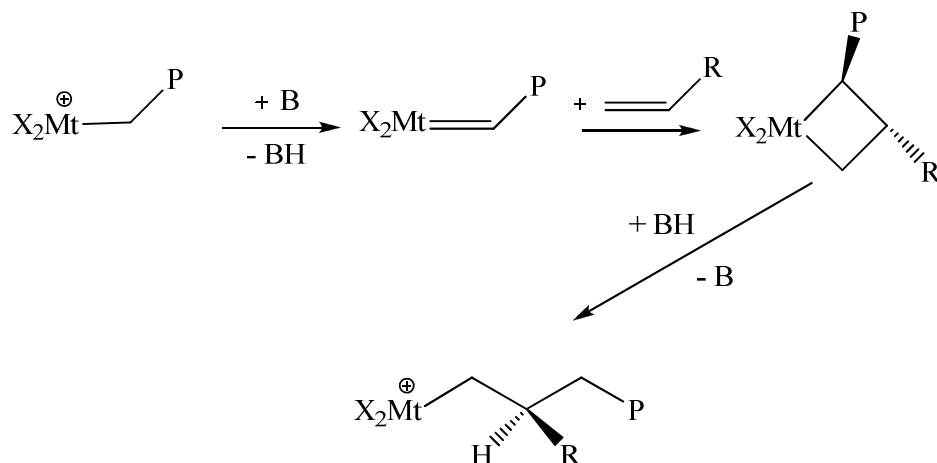


Схема 1.5. Металлкарбеновый механизм Грина-Руни (В – основание Бренстеда)

Данный механизм включает следующие стадии:

- 1) отщепление атома водорода от α -углеродного атома с образованием металлкарбенового комплекса;
- 2) образование металлциклобутанового интермедиата;
- 3) перенос атома водорода к наиболее стерически затрудненному атому углерода.

Стереорегулирование структуры полимера в данном случае достигается за счет того, что алкильный радикал олефинового мономера и растущая полимерная цепь лежат по разные стороны от плоскости металлциклобутанового кольца в интермедиате, что обеспечивает минимальное невалентное взаимодействие между ними.

Затем, на основании многочисленных фактов, подтверждающих возможность α -агостических взаимодействий в металлоорганических соединениях, Руни, Брукхарт и Грин предложили модификацию предыдущего механизма, включающую α -агостическое взаимодействие между одной из С – Н связей α -углеродного атома алкильной цепочки растущего полимера и металлоцентром. α -агостическое взаимодействие, по их предположению, облегчает внедрение олефинового мономера [114]. Данный механизм должен сопровождаться возникновением α -Н изотопного

эффекта, который наблюдался экспериментально [154] и был подтвержден расчётом *ab initio* [155]. Механизм Брукхарта-Грина представлен на схеме 1.6.

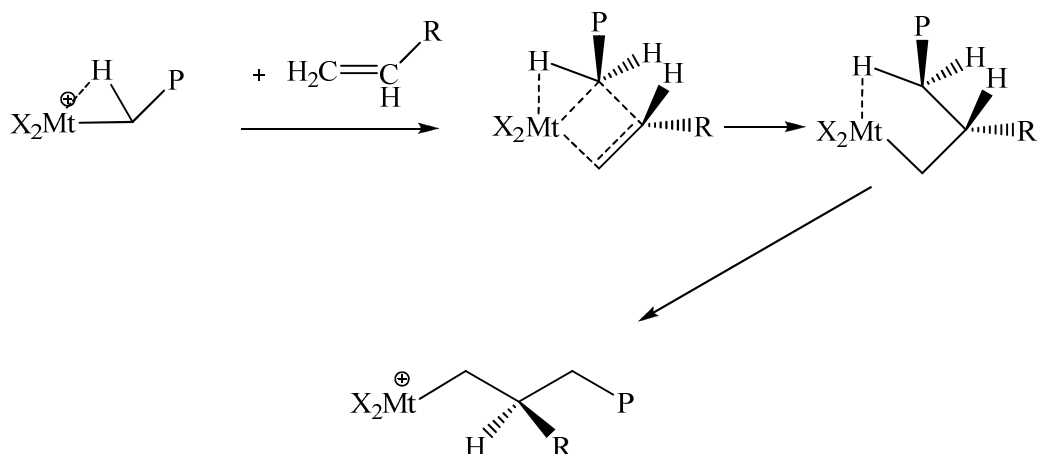


Схема 1.6 Механизм Брукхарта-Грина

Триггер-механизм был предложен Истенсом для устранения некоторых недостатков механизма Косси-Алмана [126]. Этот механизм включает переходное состояние, в котором присутствуют два координированных мономера. В этом переходном состоянии внедрение одной молекулы мономера по связи металл – углерод в активном центре полимеризации индуцируется одновременной координацией второй молекулы мономера (схема 1.7).

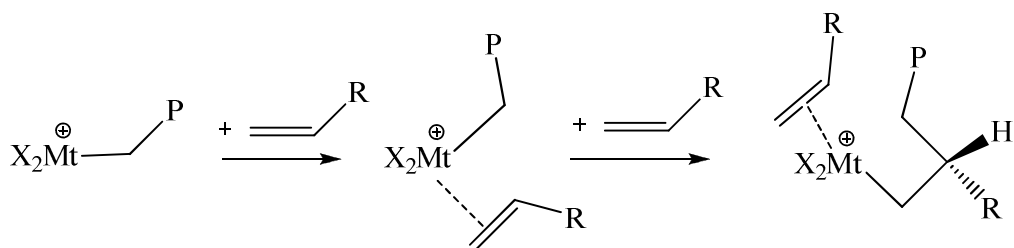


Схема 1.7 Триггер-механизм

Приведенный механизм основывается на трех предположениях:

1. Свободная координационная вакансия металла всегда связана с молекулой мономера, а стадия внедрения мономера в растущую полимерную цепь индуцируется воздействием второй молекулы мономера, которая одновременно координируется металлом.

2. Внедрение мономера будет невозможно, если отсутствует вторая молекула мономера, индуцирующая этот процесс.
3. Обе молекулы мономера в переходном состоянии взаимодействуют друг с другом и с металлоцентром.

Триггер-механизм объясняет тот факт, что порядок реакции полимеризации по олефиновому мономеру лежит в интервале от 1 до 2.

Основу другой достаточно распространённой концепции о механизме процессов полимеризации олефинов под действием КМК и МЦК составляют представления о том, что носителем каталитической активности (т. е. АЦ полимеризации) являются координационно-связанные с переходным металлом алкильные радикалы. Идея о координационно-радикальном механизме полимеризации олефинов в неаргументированном виде была высказана вслед за открытием КМК (Фридландер, Шьен, Неницеску, Кренцель и др.) [156 – 158]. Она обосновывалась распространёнными в то время представлениями о гомолитическом механизме распада σ -связей переходный металл-углерод. В более поздних работах, однако, с помощью слабых акцепторов свободных радикалов было показано [159], что восстановительный распад КМК происходит без выхода значительных количеств свободных радикалов в объём растворителя. Эти результаты, а также наблюдения о том, что полимеризация олефинов под действием КМК, в отличие от свободно-радикальных процессов, протекает с сохранением пространственной конфигурации α -углеродного атома [160] привели к заключению о согласованных нерадикальных механизмах восстановительного распада КМК и полимеризации олефинов под действием КМК.

Результаты кинетического исследования процессов полимеризации олефинов под действием КМК [12], свидетельствовавшие о высокой реакционной способности алкильных групп в координационной сфере титана, позволили Н. М. Чиркову в 1969 г. сформулировать гипотезу о КРМП [161]. В соответствии с его представлениями «... специфика механизма полимеризации на комплексных катализаторах Циглера-Натта, предположительно, заключается в том, что во всех контролирующих процесс полимеризации актах - инициировании, росте и всех видах ограничения цепей (H_2 , АОС, ZnR_2 , М, обрывы) участвуют слабо связанные с металлом ковалентной связью сильные алкильные радикалы. Отличие этого типа механизма от

свободнорадикального носит исключительно количественный характер. Рассматриваемый механизм можно было бы назвать катализом радикальной парой или парой связанных радикалов». Эта гипотеза отмечает важную, но не единственную особенность катализа системами Циглера-Натта. Для адекватного отражения механизма действия комплексных катализаторов необходимо учитывать то обстоятельство, что все акты процесса полимеризации протекают в координационной сфере переходного металла, который стабилизирует растущую цепь, активирует мономер и контролирует стереоструктуру образующейся полимерной цепи [162]. В соответствии с гипотезой о координационно-радикальном механизме полимеризации стадия инициирования представляет собой процесс, приводящий к образованию радикала в координационной сфере переходного металла.

На основании изучения эффектов динамической поляризации ядер в системе $Zr(acac)_4 - i-Bu_2AlH$ авторами [163] было показано, что появление в системе соединений трехвалентного циркония обусловлено образованием контактной синглетной радикальной пары вследствие гомолиза связи $Zr - C$, что объясняет возможный путь восстановления соединений Zr под действием АОС. В этом случае должно наблюдаться образование углеродцентрированного радикала, но его идентификация методом ЭПР затруднена, предположительно вследствие его высокой реакционной способности и проявления клеточного эффекта. Тем не менее, сигнал с g -фактором 2.0003, отвечающим стабильному органическому радикалу, наблюдался авторами работ [164, 165], причем авторами [165] методом МАЛДИ – МС с применением фуллерена C_{60} в качестве спиновой ловушки было показано, что этот сигнал в системе бис (бензамидинат) диметилцирконий – МАО отвечает метильному радикалу.

Авторами работ [166, 167] была теоретически предсказана возможность существенного снижения активационного барьера реакции присоединения свободного радикала по кратной углерод-углеродной связи в случае комплексообразования последней с катионом металла. Это было подтверждено экспериментально [168] при изучении радикальной полимеризации этилена в присутствии ионов Li . Данный процесс легко проходит при комнатной температуре в присутствии радикальных инициаторов либо атмосферного кислорода. Описанные

факты являются подтверждением возможности осуществления координационно-радикального механизма полимеризации олефинов.

Необходимо отметить, что в настоящее время в литературе описаны комплексы металлов IV В группы, содержащие в координационной сфере один или несколько лигандов, полностью заполняющих координационную сферу атома переходного металла таким образом, что образование катионных частиц, содержащих М – С связь из их молекул представляется затруднительным (схема 1.8). Однако подобные комплексы, по данным авторов [169] (схема. 1.8А) и [170] (схема. 1.8Б) способны в комбинации с различными активаторами образовывать катализаторы, активные в полимеризации этилена и пропилена.

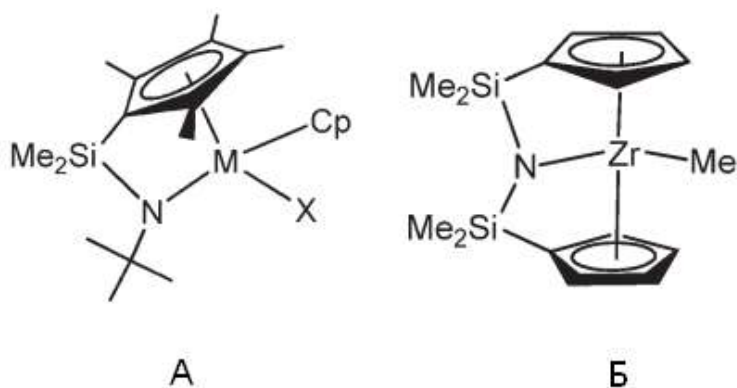


Схема 1.8. Стерически затрудненные предшественники катализаторов полимеризации олефинов.

При объяснении механизма полимеризации олефинов под действием этих катализаторов, также как и катализаторов на основе $(C_5H_5)_4Zr$, с позиций Косси, Алмана и других авторов, постулирующих образование промежуточных катионных частиц, содержащих М – С связь возникают некоторые трудности. В этом случае более достоверной представляется гипотеза о координационно-радикальном механизме полимеризации.

Реакции обрыва (передачи) цепи

Механизм полимеризации олефинов под действием металлокомплексных катализаторов включает, кроме стадий зарождения, роста и обрыва цепи, множество побочных реакций, наиболее существенными из которых являются реакции передачи цепи на алюминийорганическое соединение (АОС), а также переноса β -атома водорода на металл или мономер (передача цепи на мономер) и отрыва β -метильной

группы (в случае пропилена и высших олефинов) [171]. В присутствии водорода возможен также гидрогенолиз связи Mt-C с отщеплением растущей полимерной цепи от активного центра полимеризации. Все эти процессы представлены на схеме 1.9.

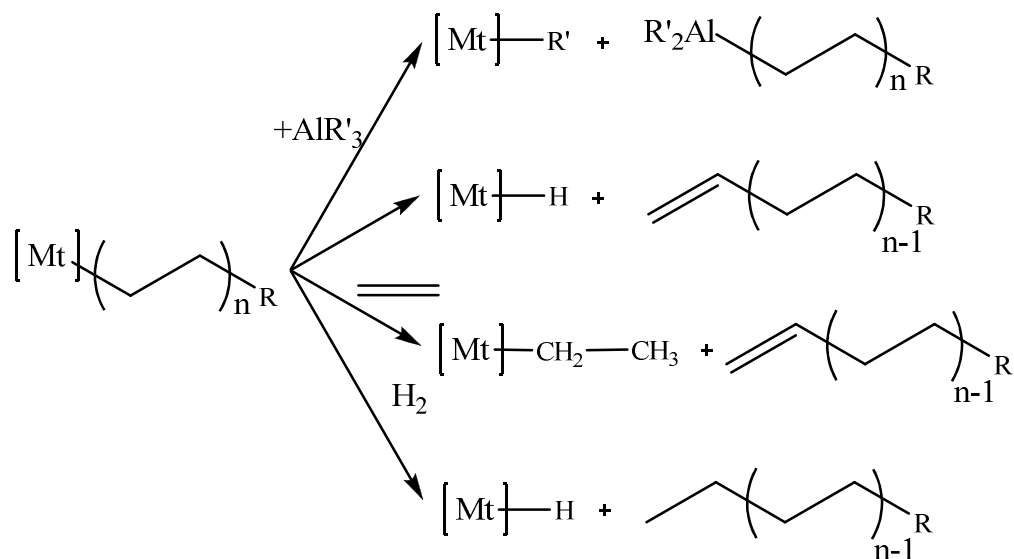
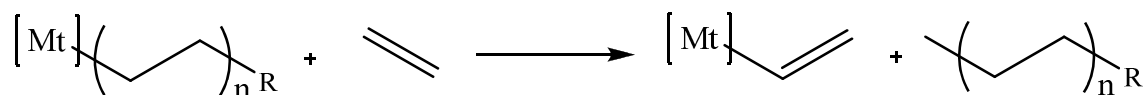


Схема 1.9. Возможные пути передачи цепи при полимеризации этилена под действием металлокомплексных катализаторов.

Было найдено, что в случае металлоценовых катализаторов механизм передачи цепи на мономер может быть отличен от указанного на схеме 1. Он включает метатезис σ -C – H связи [172]:



В каждом из указанных случаев возможно дальнейшее присоединение молекул мономера по связям Mt-C или Mt-H в образовавшемся соединении переходного металла, т.е. ни одна из перечисленных реакций не приводит к необратимому ингибированию активных центров катализатора.

Поскольку в случае d^0 металлоценовых катализаторов формальный порядок реакции роста цепи по мономеру равен 1, изучение зависимости ММ от концентрации мономера может использоваться для оценки соотношения путей передачи цепи, основными из которых в данном случае являются передача на мономер и β -гидридный перенос на металл [173]. В том случае, если ММ образующегося полимера не зависит от концентрации мономера, преобладающим путем обрыва цепи является механизм передачи на мономер. В случае корреляции ММ и концентрации мономера преобладающим путем передачи цепи является β -гидридный перенос на металл. Оба

указанных случая для катализаторов на основе металлоценовых предшественников различной природы наблюдались экспериментально [174]

Реакция передачи цепи на алюминийорганическое соединение значительно отличается от трех остальных – она может быть обратимой [175], что является причиной возникновения эффекта «псевдоживой» полимеризации [176] и «курсирования» цепи (“chain-shuttling”) между двумя активными центрами различной природы [177].

Зависимость молекулярной массы полимера от вероятности реакций передачи цепи описывается уравнением Натта [178]:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{M_0}{M_n} = \frac{f_t}{k_p[M]} + \frac{1}{k_p[M]} \times \frac{1}{t}, \text{ где}$$

P_n – степень полимеризации; M_0 – молекулярная масса мономера; M_n – среднечисленная молекулярная масса полимера; k_p – константа скорости роста цепи, $[M]$ – концентрация мономера, t – время реакции; f_t – частота передачи цепи, которая определяется суммарной скоростью всех процессов передачи, происходящих в системе:

$$f_t = \sum_i k_{t,i} [T_i]^{\beta_i}, \text{ где}$$

$k_{t,i}$ – константа скорости передачи цепи на i -тый агент, T_i – концентрация i -того агента в системе, β_i – порядок реакции передачи цепи на i -тый агент.

Изучение реакций передачи цепи, протекающих в процессе полимеризации олефинов, является теоретической основой для разработки методов управления процессом полимеризации. Регулирование характеристик металлоценовых каталитических систем полимеризации и сополимеризации этилена и свойств получаемых с их помощью продуктов является актуальной фундаментальной и прикладной задачей. Ее решение возможно на основе глубокого понимания механизма полимеризации, изучения кинетических закономерностей процесса (активности, производительности, стабильности каталитической системы) и характеристик получаемых продуктов (структуры, ММР, насцентных свойств, плотности). Для изменения свойств катализаторов и продуктов полимеризации в настоящее время наиболее широко используют H_2 , бутен-1, гексен-1 и металлоорганические соединения (МОС).

Наиболее широко применяемым методом регулирования молекулярно-массовых характеристик полиолефинов, получаемых под действием как классических каталитических систем Циглера-Натта, так и металлоценовых катализаторов является введение в газовую фазу реактора полимеризации добавок водорода [171]. Это позволяет регулировать молекулярную массу продукта в широком интервале без уширения (а в некоторых случаях и с заметным сужением) ММР. Этот способ используется в настоящее время в большинстве коммерчески реализованных газофазных процессов, однако отличается повышенной пожаро- и взрывоопасностью по причине необходимости использования газообразного водорода.

Различные исследователи [179, 180] сообщали о возможности введения добавок МОС в металлоценовые каталитические системы полимеризации олефинов с целью регулирования свойств получаемых полимеров. Обнаруженные эффекты можно объяснить обратимой передачей цепи на МОС в процессе полимеризации. Это предположение хорошо объясняет такие факты, как снижение ММ продуктов, сужение ММР под действием МОС, а в некоторых случаях изменение ММР Пуассона на ММР Шульца-Флори [181].

Использование металлоорганических агентов передачи цепи представляется перспективным для разработки новых способов регулирования молекулярно-массовых характеристик полиолефинов, а также для создания полифункциональных катализаторов, в которых реализуются процессы обратимой передачи цепи между активными центрами различной природы.

Наиболее детализированная схема механизма образования, действия и возможных путей дезактивации АЦ на сегодняшний день предложена Бохманом с сотр. [182] (схема 1.10)

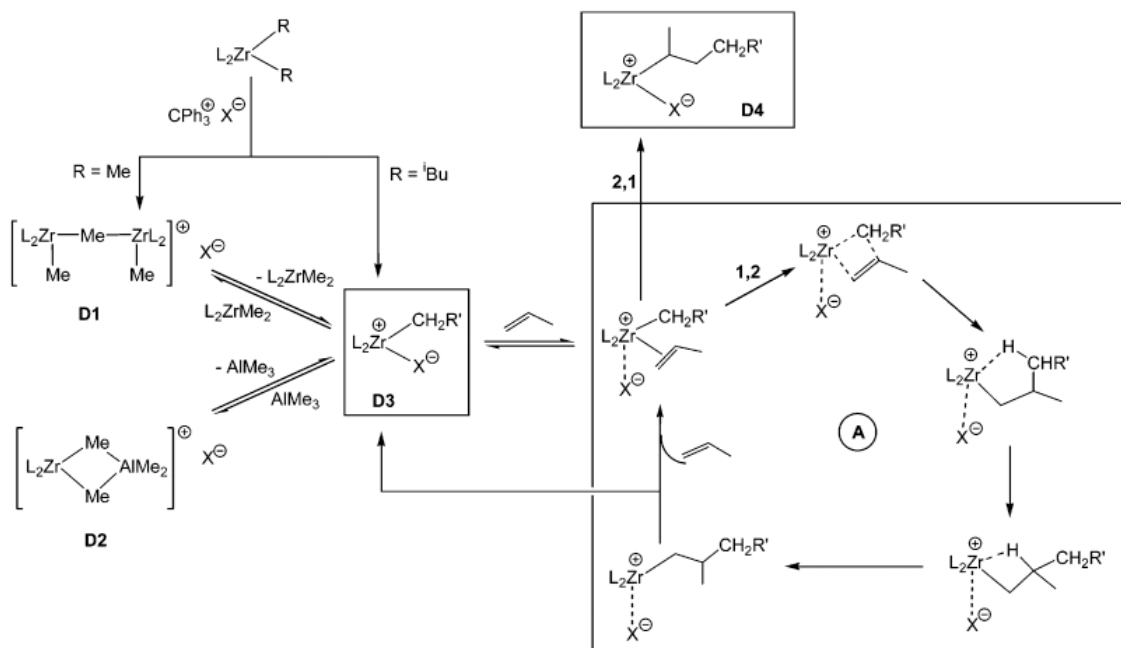


Схема 1.10 Образование, механизм действия и дезактивации АЦ металлоценовых катализаторов [182]

Согласно обозначениям, введенным на этой схеме, переходные состояния D1 и D2 являются «спящими» активными центрами, D3 является основным предшественником активного центра полимеризации, а D4 – продуктом реакции дезактивации АЦ, образуемому в результате 2,1 внедрения молекулы мономера.

Авторами [183] на основании экспериментальных данных была предложена кинетическая модель полимеризации этилена под действием растворимой металлоценовой каталитической системы Cp_2ZrCl_2 – MAO, учитывающая возможность образования в системе нескольких типов АЦ. Модель описывает следующие стадии процесса полимеризации: 1) образование активных центров; 2) рост цепи и передача цепи; 3) дезактивация АЦ; 4) переход АЦ одного типа в АЦ другого типа; 5) реактивация АЦ под действием MAO; 6) дезактивация АЦ различных типов. Конечное уравнение, описывающее скорость полимеризации имеет вид:

$$R_p = k_{p1} M C_0 e^{-k_c(t-t_0)} + k_{p2} M C_0 \left(\frac{k_c k_{d2}}{(k_c - k_{d2} - k'_a)(k_{d2} + k'_a)} \times \right. \\ \left. e^{-(k_{d2} + k'_a)(t-t_0)} - \frac{k_c - k'_a}{(k_c - k_{d2} - k'_a)} e^{-k_c(t-t_0)} + \frac{k'_a}{k'_a + k_{d2}} \right)$$

где R_p – скорость роста цепи, M – концентрация мономера, C_0 – концентрация АЦ в начальный момент времени t_0 , k_{p1} , k_{p2} – константы скорости роста цепи на АЦ первого и второго типа соответственно, k_c – константа скорости преобразования АЦ первого типа в АЦ второго типа, k_{d2} – константа скорости дезактивации АЦ второго типа; $k'_a = k_a AM$ – приведенная константа скорости реактивации АЦ МАО, A – концентрация МАО.

5. Регулирование физико-химических свойств полиэтиленов, получаемых под действием КМК.

Регулирование свойств полиэтилена обеспечивается, в большинстве случаев, контролем над молекулярной массой (ММ), молекулярно-массовым распределением (ММР) и разветвленностью полимерной цепи. От ширины ММР полиэтиленов (M_w/M_n) зависят их реологические свойства, в частности, узкое ММР полиэтиленов ($M_w/M_n \approx 2$), получаемых под действием моноцентровых (металлоценовых и многих постметаллоценовых) катализаторов вызывает значительные трудности при их дальнейшей переработке [184].

Известно, что молекулярная масса полимера может легко регулироваться добавками водорода в газовую фазу реактора в процессе полимеризации [171] или добавлением к каталитической системе других веществ, являющихся агентами передачи цепи [185]. Однако этот способ регулирования ММ в случае использования металлоценовых катализаторов не позволяет регулировать ММР полимеров.

Смесевые полиэтилены с бимодальным ММР, низкомолекулярная часть которых представляет линейный кристаллический полиэтилен и имеет ламеллярную структуру, а высокомолекулярная часть, за счет высокого содержания разветвлений, является аморфной («инверсное» распределение звеньев сомономера по молекулярной массе) характеризуются высокой устойчивостью к развитию дефектов и трещин в изделиях, что делает их пригодными для производства различных трубопроводов, в том числе эксплуатирующихся под высоким давлением [83].

Уширение ММР может достигаться несколькими способами [186]:

- 1) путем механического смешения продуктов, полученных под действием различных катализаторов (или) в различных условиях. Этот способ требует значительных затрат энергии и повышает стоимость конечного продукта.
- 2) использованием в технологической схеме каскада реакторов, в каждом из которых полимеризация проводится в различных условиях. Этот способ является затратным из-за необходимости использования металлоемкого оборудования и увеличения длительности процесса.
- 3) изменением в течение процесса полимеризации таких параметров как температура, концентрация сомономера или давление водорода (нестационарная полимеризация), однако промышленная реализация такого типа процессов является сложной технологической задачей [187].
- 4) менее трудоемким и энергоемким является способ «реакторного смешения», позволяющий на стадии полимеризации использовать для получения полимеров с хорошими реологическими свойствами смеси одноцентровых катализаторов или комбинацию одноцентрового и обычного катализатора Циглера-Натта [188, 189].

Управление разветвленностью полимерной цепи позволяет регулировать истинную плотность полимеров и получать полиэтилен средней и низкой плотности, в том числе линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), представляющий собой по химическому составу длинные углеродные цепи с периодически повторяющимися короткоцепочечными ответвлениями. Такая структура полимерной цепи достигается, в основном, за счет сополимеризации этилена с высшими α -олефинами (бутеном-1, гексеном-1, октеном-1 и др.) [190]. В качестве эффективных моноцентровых катализаторов сополимеризации этилена с α -олефинами, в частности, хорошо зарекомендовали себя металлоценовые комплексы с «напряженной геометрией», успешно применяющиеся фирмой Dow Chemical [191]. Сложность получения и выделения олефиновых сомономеров создает дополнительные сложности при производстве ЛПЭНП, и, для упрощения технологической схемы процесса, было предложено [192] проводить процесс олигомеризации этилена в высшие олефины и дальнейшую их сополимеризацию с этиленом в одном реакторе под действием смешанных бифункциональных катализаторов. Такие катализаторы

представляют собой частный случай «конкурентных тандемных катализаторов» [193], позволяющих проводить «каскадные» реакции (реакции «домино»), в которых конечный продукт получается в несколько стадий, каждая из которых является отдельной химической реакцией с образованием полупродукта, представляющего собой индивидуальное химическое соединение, которое можно выделить в чистом виде. Схема действия подобных катализаторов представляет собой несколько каталитических циклов (I, II, ..., I_n), продукт каждого из которых (B, C, ..., S_n) является реагентом в следующем цикле (рис. 1.3) [193].

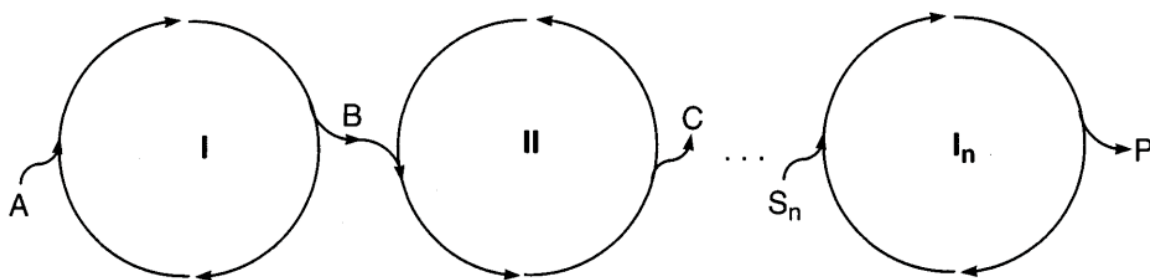


Рисунок 1.3. Схема действия конкурентных тандемных катализаторов

Возможность регулирования свойств поли- α -олефинов, получаемых под действием комплексных металлоорганических катализаторов (КМК), посредством использования каталитических систем, содержащих два типа активных центров, была предсказана и теоретически обоснована в 80-е годы прошлого века [194]. Год спустя подобную систему, включающую компоненты катализирующие димеризацию этилена ($\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) и сополимеризацию этилена и бутена-1 (TiCl_4 – MgCl_2 – полиэтилен) детально рассмотрели авторы работ [192, 195].

Исследования подобных систем, называемых в литературе бифункциональными, гибридными или тандемными, продолжаются и по сей день [196 – 198], причем было показано, что природа компонентов подобных каталитических систем может широко варьироваться, что приводит к существенному изменению свойств поли- α -олефинов, получаемых под их действием.

Из приведенных в разделе 1 главы 1 данных видно, что среди огромного числа разнообразных по составу и строению металлокомплексных катализаторов полимеризации олефинов катализаторы, включающие трис (π -

циклопентадиенильный) фрагмент являются особым, но пока ещё мало изученным классом катализаторов.

Принимая во внимание вышеизложенное, нам представлялось интересным изучить каталитическую активность в полимеризации этилена такого уникального по строению соединения, как $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Zr}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)$. Кроме того, одной из целей настоящей работы являлось выяснение возможных путей образования активных центров полимеризации на основе молекулы, содержащей стабильный фрагмент $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Zr}$. Авторами [199] была осуществлена полимеризация этилена под действием другого соединения, содержащего стабильный трисциклопентадиенильный фрагмент $((\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Sm})$. Однако, механизм образования активных центров, имеющих строение, постулируемое схемой Косси-Алмана, в случае систем, включающих $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Zr}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)$ и $(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Sm}$ не является очевидным и его выяснение представляет особый интерес для понимания фундаментальных основ процесса полимеризации олефиновых мономеров под действием металлоценовых катализаторов.

Глава 2. Методика проведения экспериментов

Компоненты комплексных катализаторов и сам процесс регулируемой полимеризации этилена очень чувствительны к различным примесям. Поэтому для получения надежных и воспроизводимых результатов основные вещества, применяемые в работе, подвергались тщательной очистке. Все операции по подготовке и дозированию растворителей, виниловых мономеров и компонентов комплексных катализаторов производились в инертной атмосфере.

1. Очистка применяемых веществ и их характеристики

Бензол марки "для криоскопии" после азеотропной осушки на ректификационной колонке перегоняли в лабораторных условиях над натриевой проволокой и гидридом кальция в атмосфере аргона в присутствии бензофенона. Содержание влаги в бензоле не превышало 0.0005 мас.%. Бензол марки «чда» подвергали обработке серной кислотой и 40% раствором щелочи, после чего отмывали дистиллированной водой, сушили в течение суток над гидридом кальция, а затем перегоняли, как описано выше. $T_{\text{кип.}} 353.4 \text{ K}$; $d_4^{20} 0.879 \text{ г/см}^3$; $n_D^{20} 1.5017$ [200].

Толуол марки "сцинтилляционный" обрабатывали несколько раз серной кислотой, затем промывали дистиллированной водой. Остатки кислоты отмывали раствором щелочи, а затем снова промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, подвергали предварительной осушке над прокаленными молекулярными ситами. Очищенный и высушенный таким образом толуол перегоняли над гидридом кальция в приемную колбу с металлической натриевой проволокой. $T_{\text{кип}} 383.3 \text{ K}$; $d_4^{20} 0.866 \text{ г/см}^3$; $n_D^{20} 1.4961$ [200].

Н-гептан "эталонный" сушили сутки над гидридом кальция, а затем перегоняли над гидридом кальция и натриевой проволокой при температуре 371.3 K. Очищенный перегнанный н-гептан хранили в специальных сосудах над натриевой проволокой в атмосфере аргона, $d_4^{20} 0.6830 \text{ г/мл}$; $n_D^{20} 1.3882$ [200].

Декалин марки "чда" подвергали вакуумной фракционной перегонке над натриевой проволокой и гидридом кальция; используемую фракцию хранили в темной колбе в инертной атмосфере. Температура кипения – 336.3 K (10 мм.рт.ст.); $d_4^{20} 0.8699 \text{ г/см}^3$; $n_D^{20} 1.4695$ [200].

Тетралин марки "чда" предварительно сушили в колбе с натриевой проволокой, затем подвергали вакуумной фракционной перегонке, используемую фракцию хранили в колбе в инертной атмосфере. Температура кипения 352.3 К (10 мм.рт.ст.); d_4^{20} -0,9702 г/см³; n_D^{20} -1,5413 [200].

1,2,4-трихлорбензол (Aldrich) для гель-проникающей хроматографии (ГПХ) перегоняли в вакууме при остаточном давлении \approx 10 мм. рт. ст. $T_{\text{кип}} = 214$ °С [200]

Октадейтеротолуол (ОДТ). Согласно паспорту содержание C_7D_7H в октадейтеротолуоле не превышало 2.0 мол.%. Перед употреблением ОДТ сушили натриевой проволокой и переконденсировали в вакууме.

Гексен-1, (Aldrich) (99 %) сушили гидридом кальция и перегоняли над натриевой проволокой. $T_{\text{кип}}=336.8$ К; $d_4^{20}=0,6804$ г/см³ n_D^{20} 1.3870 [200].

Октен-1 (Aldrich) (98 %) сушили прокаленными молекулярными ситами и перегоняли над гидридом кальция $T_{\text{кип}}=395$ К d_4^{20} -0.715 г/см³ [200].

Децен-1 (Fluka) (>95 %) сушили прокаленными молекулярными ситами и перегоняли над гидридом кальция $T_{\text{кип}}=443$ К d_4^{20} -0.741 г/см³ [200].

Тетрабутоксид титана (ТУ-6-09-2738-79) фракционировали в глубоком вакууме, отбирая среднюю бесцветную фракцию d_4^{20} 1.005 г/мл. $T_{\text{кип}}$ 447 К (1 мм.рт.ст.); n_D^{20} -1.4925.

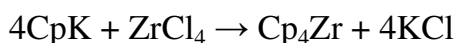
Этилен фирмы Linde AG 99.9 об. %. с содержанием $N_2 < 150$ м.д. и $O_2 < 30$ м.д. использовали без дополнительной очистки.

Полиметилалюмоксан (**МАО**), триметилалюминий (**ТМА**), триэтилалюминий (**ТЭА**), триизобутилалюминий (**ТИБА**), диэтилцинк, тетраметилолово, тетраэтилсвинец (фирмы "Aldrich") использовали в виде растворов в толуоле или гептане с концентрацией 1 – 2 моль/л без дополнительной очистки.

2. Синтез металлоценовых компонентов катализаторов

Тетрациклопентадиенилцирконий $((C_5H_5)_4Zr)$ – легко доступное металлоценовое производное циркония, обладающее высокой каталитической активностью в процессах полимеризации и сополимеризации этилена. Нами оптимизированы условия реакции и разработана удобная методика получения $(C_5H_5)_4Zr$ из хлорида циркония и циклопентадиенилкалия в бензоле по следующей схеме:





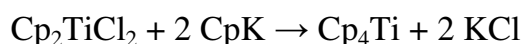
Мономерный цикlopentadiен (CrH) получали из дициклопентадиена (ДЦПД) по ретро-реакции Дильса-Альдера

Деполимеризацию ДЦПД проводили при атмосферном давлении на лабораторной ректификационной колонке с кубом, обогреваемым песочной баней. Температура куба 170-190⁰С. Нарботку цикlopentadiена C₅H₆ (ММ=66 г/моль; T_{кип} +42.5⁰С; плотность - 0.804 г/мл) производили небольшими порциями, т.к. C₅H₆ можно хранить в морозилке при -20⁰С не более суток.

Первая стадия – взаимодействие цикlopentadiена (сильной С – Н кислоты) с КОН – легко протекает в течение часа в кипящем ТГФ в присутствии небольшого количества воды [201]. Цикlopentadiенилкалиий отделяется в виде раствора в ТГФ и при охлаждении выпадает в виде белых игольчатых кристаллов.

Оптимальные условия проведения взаимодействия (C₅H₅)К с ZrCl₄ в бензольном растворе - температура 50⁰С и мольное соотношение (C₅H₅)К/ZrCl₄ = 4 – 6. При этом происходит образование желто-оранжевого продукта ((C₅H₅)₄Zr) [44], который может быть выделен в индивидуальном состоянии удалением бензола в вакууме и последующей вакуумной возгонкой либо экстракцией продукта метилтретбутиловым эфиром. В ИК-спектре продукта наблюдаются полосы поглощения при 826, 1000, 1100 см⁻¹ (η⁵ – Cr) и 710, 740 см⁻¹ (η¹ – Cr), что подтверждает наличие в молекуле π- и σ- связанных цикlopentadiенильных колец [3]. ¹Н-ЯМР – спектр представляет собой синглет с δ = 5.45 м.д.

Полученный цикlopentadiенилкалиий может быть использован для получения титанового аналога (C₅H₅)₄Ti по реакции:



Реакция легко протекает в растворе ТГФ при 0⁰С (поддержание температуры необходимо во избежание осмоления эфира). Черно-фиолетовый продукт может быть выделен экстракцией диэтиловым эфиром. Полученное соединение охарактеризовано методами ИК и ¹Н-ЯМР – спектроскопии (ИК спектр: 822, 1004, 1108 см⁻¹ (η⁵ – Cr) и 710, 734 см⁻¹ (η¹ – Cr)) ; ¹Н-ЯМР – спектр δ = 5,7 м.д. (s); 5.9 м.д. (m) с соотношением интегральных интенсивностей 1:1.

.Приготовление цирконоценовых катализаторов, нанесенных на силикагель Davison 952, на высушенный MgCl₂, на боксит марки Porotcel-2, на стирогель, на

активированный уголь, на каолин, на диатомит, на золу рисовой шелухи и на ПЭ (обозначения носителей: ПЭБШ – полиэтилен (39 мас.%) + бокситовый шлам (6 мас.%); SiO_2 – силикагель фирмы «Davison» (SiO_2 -952), $S_{\text{уд}}=300 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}}=1.72 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{пор}}=230 \text{ Å}$; стирогель СДВ-10⁴ – сополимер стирола с дивинилбензолом, $D=90\text{-}160 \text{ мкм}$; уголь активированный АГ-3 с $D=0.25\text{-}0.50 \text{ мм.}$) проводили методом импрегнирования упомянутых носителей бензольными растворами $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ с последующим удалением бензола в вакууме. Выбор бензола в качестве растворителя обусловлен хорошей растворимостью в нем исходного цирконоцена, а также легкостью его последующего удаления. Нанесенные МЦК на основе силикагеля готовили импрегнированием силикагеля растворами $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ti}$, MAO, либо комплекса $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr} + \text{MAO}$ (табл. 4.1).

Для приготовления комплекса $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr} + \text{MAO}$ в трехгорлую колбу объемом 250 мл при 20°C и перемешивании механической мешалкой в инертной атмосфере вносили 100 мл бензола, 0.916 г (0.545 ммоль) $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ и 11.34 ммоль раствора MAO в толуоле с концентрацией $[\text{OAlCH}_3]$ 1.54 ммоль/мл. Мольное соотношение Al:Zr составило 20.8. Реакционную смесь перемешивали 30 мин при 20°C.

В одном из экспериментов по синтезу нанесенных МЦК в трехгорлую колбу с мешалкой загрузили 24.77 г осушенного (в вакууме при 150°C в течение 4 ч) силикагеля, откачивали колбу до остаточного давления 1.33 Па (в целях деаэрации носителя), затем заполнили колбу аргоном до давления 101 кПа и добавили 100 мл бензола и в токе аргона в различной последовательности прибавляли растворы $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ и MAO в бензоле. Импрегнирование остальных носителей проводили в аналогичных условиях (табл. 4.2).

3. Методика проведения полимеризации и сополимеризации этилена.

Регулируемая полимеризация этилена производилась на установке высокого давления УВД-6П-150, сконструированной в мастерских производственного отдела ИХФ АН СССР, а также на вакуумной стеклянной установке. Установка высокого давления УВД-6П-150 (рис. 2.1) состоит из следующих основных узлов: съемный реактор, емкостью 1л (рабочий объем 0.6 л) изготовлен из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т. Реактор рассчитан на предельное давление 150 атм. и снабжен рубашкой для термостатирования реакционной массы. В нижней части реактора имеется устройство для отбора проб. Перемешивание осуществляется при помощи якорной

мешалки, насаженной на вал (материал - сталь 1X18H9T) с помощью экранированного электропривода.

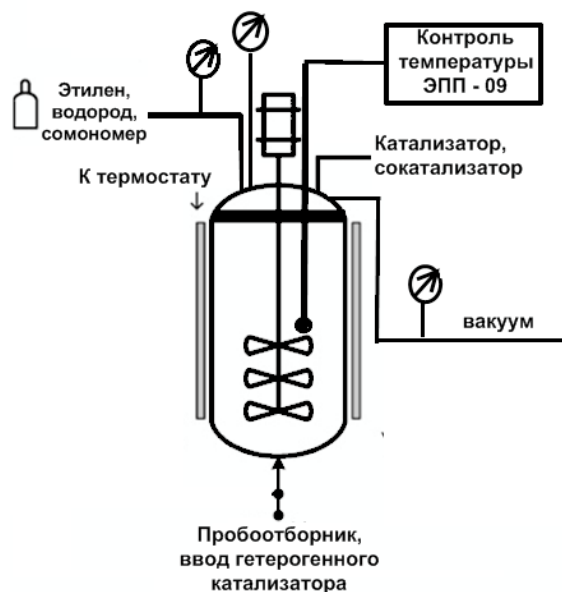


Рисунок 2.1. Общая схема установки УВД-6П-150.

Особенностью перемешивающего устройства является отсутствие сальниковых уплотнений при полной герметичности.

В реактор введен карман для термопары, с помощью которой следили за температурой в зоне реакции; запись температуры осуществлялась автоматически самопишущим потенциометром ЭПП-09М2-2. давление этилена в реакторе и в расходном откалиброванном баллоне контролировали образцовыми манометрами. Катализатор в реактор вводили через вентиль с помощью шприца, привинчивающегося к вентилю. Шприц рассчитан на большое давление, катализатор передавливали давлением поршня, после чего вентиль закрывали.

Для получения воспроизводимых результатов производили тщательную подготовку установки к работе. Установку высокого давления УВД-6П-150 тщательно очищали, промывали растворителем, вакуумировали при нагревании. В отвакуумированный и охлажденный реактор загружали растворитель, включали мешалку, потенциометр, термостатировали реактор при заданной температуре, затем насыщали растворитель этиленом при заданном давлении и вводили шприцем катализатор.

Растворы компонентов каталитических систем в различных растворителях нужной концентрации готовили в специальных мерниках. На кончик шприца надевали иглу диаметром 1 мм и набирали раствор из мерника в шприц. Давление в

зоне реакции поддерживали постоянным, а по падению давления в мерном объеме измеряли скорость поглощения этилена. Полимеризацию прекращали введением в реактор этилового спирта, давление этилена сбрасывали, реактор снимали и содержимое реактора собирали в мерную посуду. Полимер промывали спиртом, затем водой, высушивали до постоянного веса при температуре 60° С и исследовали его свойства.

4. Исследование свойств полимеров и сополимеров

Показатель текучести расплава (ПТР) продукта в экспериментах с добавками водорода определяли при 190°С под нагрузкой 2, 5 или 10 кг.

Дисперсный состав насцентных частиц полимеров определяли путем классификации их с помощью набора сит. Разделение проводили на три фракции с $D < 0.5$, $0.5-1.0$ и >1 мм.

Насыпную плотность, истинную плотность и показатель текучести расплава полимеров измеряли стандартными методами.

ММ и ММР образцов ПЭ находили методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на приборе Waters Alliance GPCV 2000 с использованием стандартной полистирольной калибровки.

ИК-спектры записывались на приборе Specord M-80 IR в диапазоне 200-4000 см^{-1} . Образцы для исследований готовили в виде суспензий в вазелиновом масле (капиллярный слой между пластинками KBr) или в виде таблеток (~2-3 мг вещества в смеси с 0.3 г KBr). Разветвленность полимеров находили из ИК-спектров по формулам:

$$\text{CH}_3/1000 \text{ CH}_2 = 188 D_{1380} / D_{720}$$

$$\text{CH}_3/1000 \text{ CH}_2 = 508 / (D_{1460} / D_{1380} - 1.03),$$

Полученным при следующих значениях экспериментально найденных коэффициентов экстинкции [202]:

$$K_{720}(\text{CH}_2) = 2.46; K_{1380}(\text{CH}_3) = 13.1; K_{1460}(\text{CH}_2) = 6.66; K_{1460}(\text{CH}_3) = 13.5$$

Температуру плавления полученных полимеров и степень их кристалличности определяли, используя данные дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью известных методик [203]. ДСК-анализ образцов полимеров проводили на приборе NETZSCH STA 409C Luxx в атмосфере аргона в тигле из Al_2O_3 при нагревании со скоростью 10°/мин. При расчете степени кристалличности теплоту плавления идеального кристаллического ПЭ принимали равной 288.4 Дж/г [204]

5. *Исследования взаимодействий между компонентами каталитических систем*

Эксперименты по изучению скорости газовой выделения проводились на стеклянной вакуумной установке с калиброванными по объему емкостями, снабженной ртутным манометром, термостатом, магнитной мешалкой и устройством для последовательного ввода реагентов.

Все эксперименты проводились при температуре 60°C. В типичном опыте в стеклянный реактор заливали 10 мл раствора металлоцена в тетралине, после термостатирования к нему при перемешивании приливали 5 мл предварительно дегазированного в вакууме раствора алюминийорганического соединения в толуоле. За выделением газообразных продуктов наблюдали в течение 6 часов, после чего газообразные продукты анализировали газохроматографическим методом на приборе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности (катарометром) на колонке длиной 3 м и диаметром 2 мм, заполненной Полисорбом-1 с размером частиц 200-250 мкм; температурный режим – изотерма 100°C 5 мин, далее нагрев до 250°C со скоростью 8°C/мин.

Газохроматографические исследования газообразных и жидких продуктов реакций полимеризации проводили на приборе ЛХМ-2000 с ионизционно-пламенным детектором на колонке с 3% Dexsil 300 нанесенным на Chromaton W-AW (длина 1 м, диаметр 2 мм, размер частиц 80 мкм) или методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе Perkin-Elmer Clarus 500 с капиллярной колонкой SE-30 длиной 50 м.

ЭПР-спектры регистрировали на приборе ЭПР-2 (конструкции Института физики земли) в тонкостенной стеклянной ампуле, припаянной к колбе Шленка, снабженной рубашкой для термостатирования реакционной смеси. Спектры в видимой и ультрафиолетовой области регистрировали на приборе Specord M-40 (Karl Zeiss) в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя $d = 10$ мм. ^1H - и ^{13}C - ЯМР спектры образцов в ампулах $d = 5$ мм регистрировали с использованием прибора Bruker DPX-200 с рабочей частотой 200 и 50 МГц соответственно. Запись спектров проводилась при комнатной температуре и концентрациях $[\text{Cr}_4\text{Mt}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л и $\text{Al/Zr} = 1000$. Все операции с используемыми веществами проводили с использованием стандартной техники Шленка в атмосфере аргона или в сухом боксе, заполненном аргоном.

Глава 3. Полимеризация этилена под действием растворимых каталитических систем на основе $(C_5H_5)_4Zr$, $(C_5H_5)_4Ti$ и MAO

Кинетические закономерности полимеризации этилена под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ - MAO

В большинстве случаев в промышленности полиэтилен получается под действием гетерогенизированных катализаторов [35]. Это обеспечивает наилучший контроль над морфологией получающегося полимера и препятствует зарастанию стенок реактора полимером [83]. Однако, гетерогенные системы очень сложны с точки зрения изучения механизма процессов полимеризации, происходящих под их действием. Использование растворимых систем открывает новые возможности для изучения механизма процессов полимеризации и регулирования свойств получаемых полимеров.

Для описания кинетических закономерностей полимеризации и сополимеризации этилена под действием каталитических систем на основе $(C_5H_5)_4Zr$, $(C_5H_5)_4Ti$ и MAO нами вначале были рассмотрены растворимые варианты этих систем и изучено влияние различных факторов на кинетические закономерности полимеризации и свойства получаемых продуктов.

В первой серии опытов (опыты 1 – 7) изучено влияние концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ на каталитические свойства исследуемой системы. В этих опытах полимеризацию этилена осуществляли в среде толуола (0.2 л) при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа и концентрации MAO 50 ммоль/л в течение 60 мин. Концентрацию $(C_5H_5)_4Zr$ при прочих равных условиях варьировали в пределах 0.00025 – 0.01 ммоль/л, т.е. изменяли в 80 раз. Поскольку концентрация MAO была неизменной и равной 50 ммоль/л, при повышении концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ от 0.00025 до 0.01 ммоль/л молярное соотношение Al:Zr в каталитической системе уменьшалось в 80 раз – от 200000 до 5000. Полученные в этой серии опытов результаты приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Влияние концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ на выход ПЭ и на производительность растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr - MAO$ в процессе полимеризации этилена в среде толуола (0.2 л) при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа и концентрации MAO 50 ммоль/л (длительность полимеризации 60 мин)

Опыт, №	$[(C_5H_5)_4Zr]$, ммоль/л	Al/Zr	Выход ПЭ, г	Производительность катализатора, кг ПЭ/г Zr в час
1	0.00025	200000	2.7	581
2	0.00050	100000	6.6	724
3	0.00100	50000	7.8	429
4	0.00200	25000	11.0	301
5	0.00200	25000	16.1	441
6	0.00500	10000	73.8	809
7	0.01000	5000	64.0	352

Видно, что абсолютный выход ПЭ при увеличении концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ от 0.00025 до 0.005 ммоль/л монотонно возрастает от 2.7 г до 73.8 г, то есть, более чем в 25 раз. Однако удельная производительность катализатора, выраженная в кг ПЭ/г Zr в час, при этом остается практически неизменной. Данный факт свидетельствует, видимо, о том, что полимеризация в указанных условиях протекает в кинетической области и что практически все молекулы $(C_5H_5)_4Zr$ превращаются в активные центры полимеризации этилена. Если такое заключение соответствует истине, то, используя полученные данные, можно оценить минимальное значение константы скорости роста цепи. Исходя из следующего уравнения:

$$w_{\pi} = k_p \times c_m \times x,$$

где w_{π} – средняя скорость расходования этилена в процессе полимеризации, моль/л×сек; k_p – эффективная константа скорости роста цепи, л/ моль×сек; c_m – концентрация растворенного в толуоле этилена, равная 0.5 моль/л толуола при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа [205]; x – концентрация $(C_5H_5)_4Zr$ в толуоле, равная 0.000005 моль/л толуола.

В конкретных условиях будем исходить из результатов опыта 6. Средняя скорость расходования этилена w_{Π} в этом опыте 73.8 г ПЭ / (28 г/моль \times 3600 с \times 0.2 л).

Подставляя все значения параметров в уравнение, получим $k_p = 73.8 / (28 \times 3600 \times 0.2 \times 0.5 \times 0.000005) \sim 1500$ л/моль \times с.

Это значение k_p является эффективной константой скорости роста цепи в предположении, что число активных центров полимеризации равно количеству используемого цирконоцена.

Величина k_p более чем в 3 раза превышает значение k_p (360-550 л/моль \times с), найденное при изучении полимеризации этилена при 20°C в среде хлористого этила под действием растворимой системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_5H_5)_2AlCl$ [206] и почти в десять раз ниже k_p (14000 л/моль \times с) при полимеризации этилена при 40°C в среде *n*-гептана под действием каталитических систем $VOCl_3 - Al(i-C_4H_9)_3$ и $VCl_4 - Al(i-C_4H_9)_2Cl$ [12].

Таким образом, видно, что активные центры системы $(C_5H_5)_4Zr - MAO$ в указанных выше условиях обладают умеренной активностью. Высокая общая активность и производительность системы определяются высокой стабильностью АЦ, образующихся в упомянутой системе, в процессе полимеризации.

Дальнейшее повышение концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ от 0.005 до 0.010 при прочих неизменных условиях вызывает понижение выхода ПЭ от 73.8 до 64.0 г и удельной производительности катализатора от 809.0 до 351.6 кг ПЭ/г Zr в час. Это может быть обусловлено тем, что рассматриваемое повышение концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ приводит к переходу процесса полимеризации в диффузионно-контролируемый режим.

Варьирование мольного соотношения Al:Zr при прочих равных условиях показывает, что выход ПЭ и производительность катализатора понижаются при уменьшении мольного соотношения Al:Zr (табл. 3.1).

Полимеризацию этилена под действием растворимых металлоценовых катализаторов обычно осуществляют в среде ароматических растворителей [26]. С целью выяснения возможности полимеризации этилена под действием системы $(C_5H_5)_4Zr - MAO$ в среде парафиновых углеводородов изучена полимеризация этилена под действием этой системы в среде гексана. Из приведенных данных (табл. 3.2, рис. 3.1, 3.2.) видно, что система $(C_5H_5)_4Zr - MAO$ проявляет сравнительно высокую каталитическую активность при полимеризации этилена и в среде гексана. Вид кинетических кривых полимеризации этилена под действием системы $(C_5H_5)_4Zr -$

МАО в среде толуола и н-гексана при прочих равных условиях представлен на рис. 3.1.

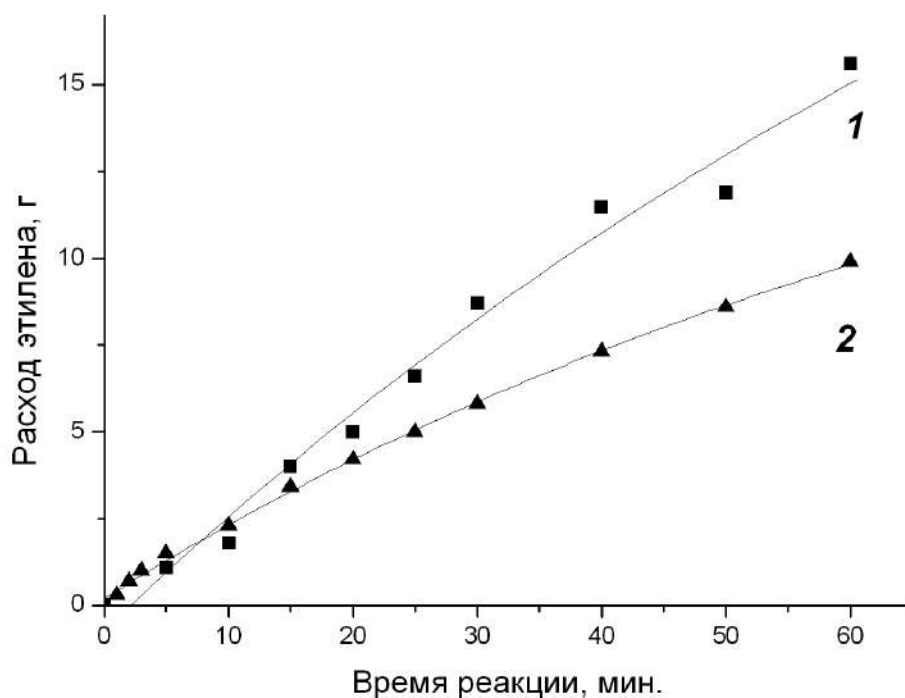


Рисунок 3.1. Кинетические закономерности полимеризации этилена в среде толуола (1) и гексана (2) (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа $[(C_5H_5)_4Zr] = 0.002$ ммоль/л, $Al/Zr = 25000$

Таблица 3.2. Результаты тестирования производительности растворимой системы $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО в процессе полимеризации этилена в *n*-гексана (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа

Опыт, №	$[(C_5H_5)_4Zr]$, ммоль/л	Соотношение Al/Zr	Длительность процесса, мин	Выход ПЭ, г	Производительность катализатора, кг ПЭ/г Zr в час
8	0.010	5000	30	28.1	254
9	0.0040	12500	60	18.5	254
10	0.0020	25000	60	9.9	271
11	0.0010	50000	60	4.5	247

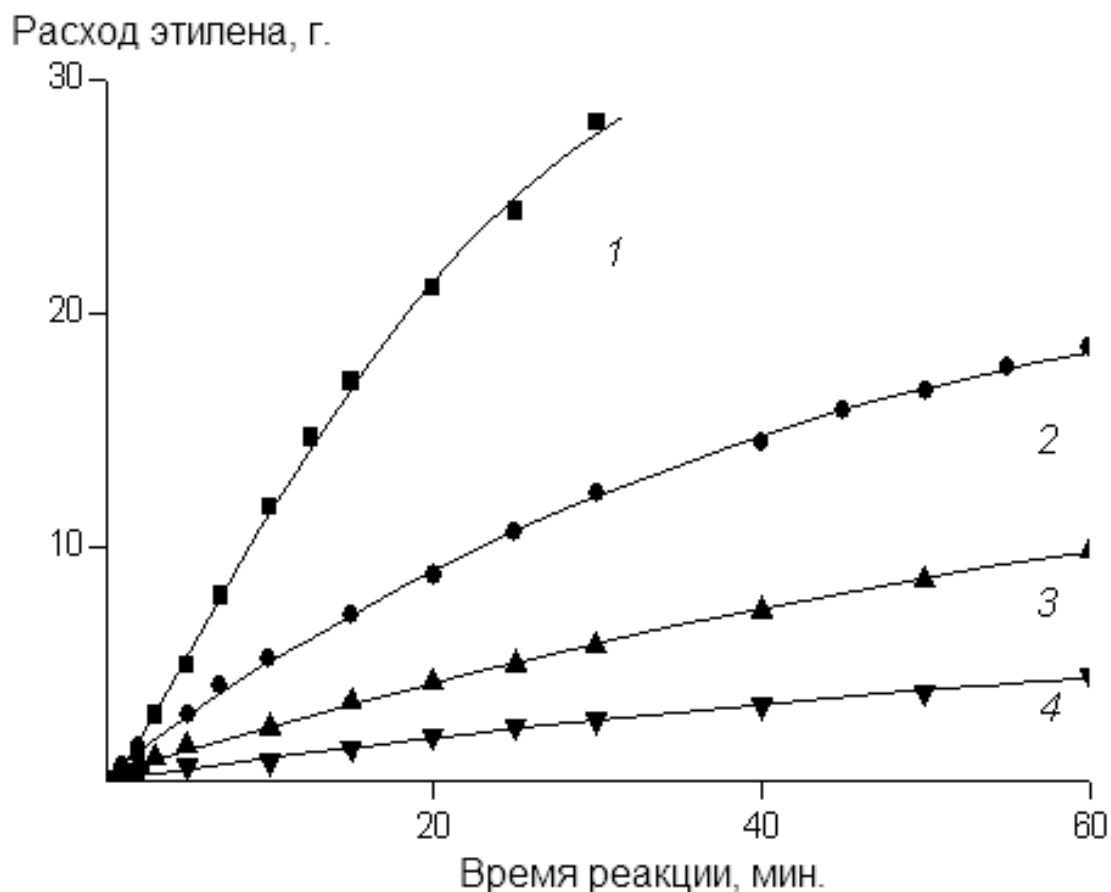


Рисунок. 3.2 Кинетические закономерности расходования этилена под действием растворимой системы $(C_5H_5)_4Zr - MAO$ в процессе полимеризации этилена в *n*-гексане (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа. $[(C_5H_5)_4Zr] = 0.01(1); 0.004(2); 0.002(3)$ и $0.001(4)$ моль/л; $Al:Zr = 5000(1); 12500(2); 25000(3); 50000(4)$. 1 – 4 – опыты 8 – 11, соответственно.

Однако сравнение результатов, представленных в табл. 3.2, с данными табл. 3.1 свидетельствует о том, что производительность указанной системы в среде гексана при прочих равных условиях не менее чем в 1.5 раз ниже, чем в среде толуола. Из табл. 3.1 видно, что абсолютный выход ПЭ с повышением концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ от 0.001 до 0.10 ммоль/л (т.е. в 100 раз) возрастает от 4.5 до 28.1 г. Удельная производительность каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr - MAO$ в среде гексана, как и в случае полимеризации этилена в среде толуола, остается почти неизменной.

Оценочные расчеты с использованием данных опытов 6 и 10 показывают, что замена толуола на *n*-гексан приводит к понижению константы скорости роста цепи от ~1500 до ~1000 л/моль×с, при этом растворимость этилена в гексане выше, чем в толуоле (0.62 моль/л) [207]. Подобное различие в активности каталитических систем

можно объяснить различной степенью сольватации и поляризации активных центров катализатора растворителем [208]. В работе [209] было сделано предположение о том, что влияние природы растворителя на активность металлоценовых каталитических систем определяется образованием различного типа ионных пар. Наиболее активными являются сольватно-разделенные ионные пары, которые преимущественно образуются в полярных растворителях при низких концентрациях металлоценовых комплексов. Причиной изменения активности катализатора при изменении природы среды, по-видимому, является также низкая растворимость MAO в алифатических растворителях [19]. Учитывая оценочный характер расчетов, можно сделать вывод о том, что константа скорости роста цепи при полимеризации этилена под действием системы $(C_5H_5)_4Zr - MAO$ практически не зависит от природы среды.

Сравнение кинетики полимеризации этилена под действием растворимых каталитических систем $(C_5H_5)_4Zr - MAO$ и $(C_5H_5)_4Ti - MAO$ (рис. 3.3) показывает, что в случае титансодержащего катализатора начальная скорость полимеризации выше, однако активность его по истечении часа меньше, чем активность цирконийсодержащего аналога. Этот факт видимо указывает на то, что стабильность АЦ, образующихся в системе $(C_5H_5)_4Ti - MAO$ существенно ниже чем в системе $(C_5H_5)_4Zr - MAO$.

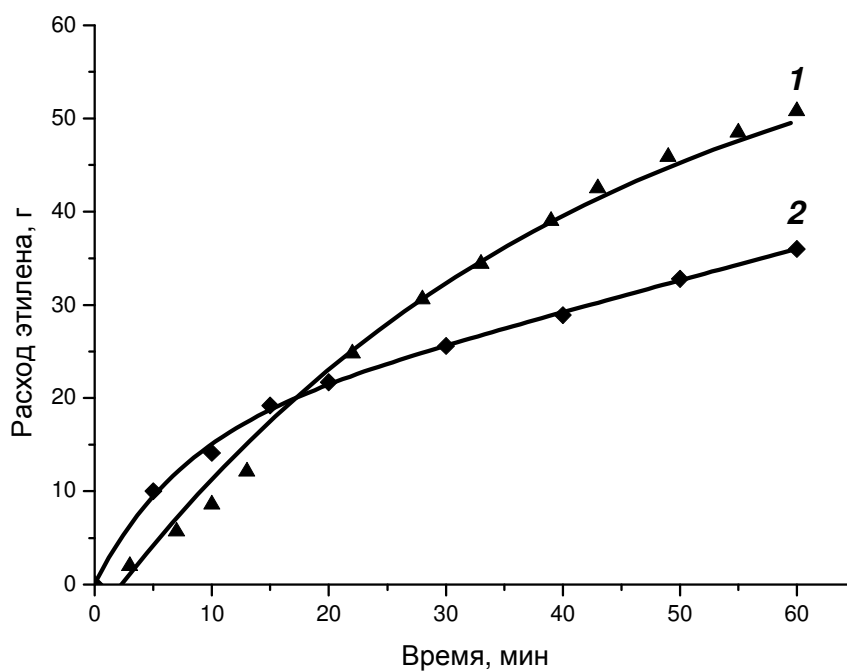


Рисунок 3.3. Кинетические закономерности расходования этилена при полимеризации в растворе толуола под действием каталитических систем $(C_5H_5)_4Zr - MAO$ (1) и $(C_5H_5)_4Ti - MAO$ (2). $[(C_5H_5)_4Zr] = [(C_5H_5)_4Ti] = 1.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $[Al] = 0.072$ моль/л, температура $60^\circ C$, давление 0.6 МПа

2. Влияние давления этилена

Было изучено влияние давления этилена на скорость протекания процесса полимеризации в растворе толуола при температуре $60^\circ C$, концентрации $[(C_5H_5)_4Zr] = 1 \times 10^{-6}$ моль/л и $[Al] = 0.072$ моль/л (рис. 3.4).

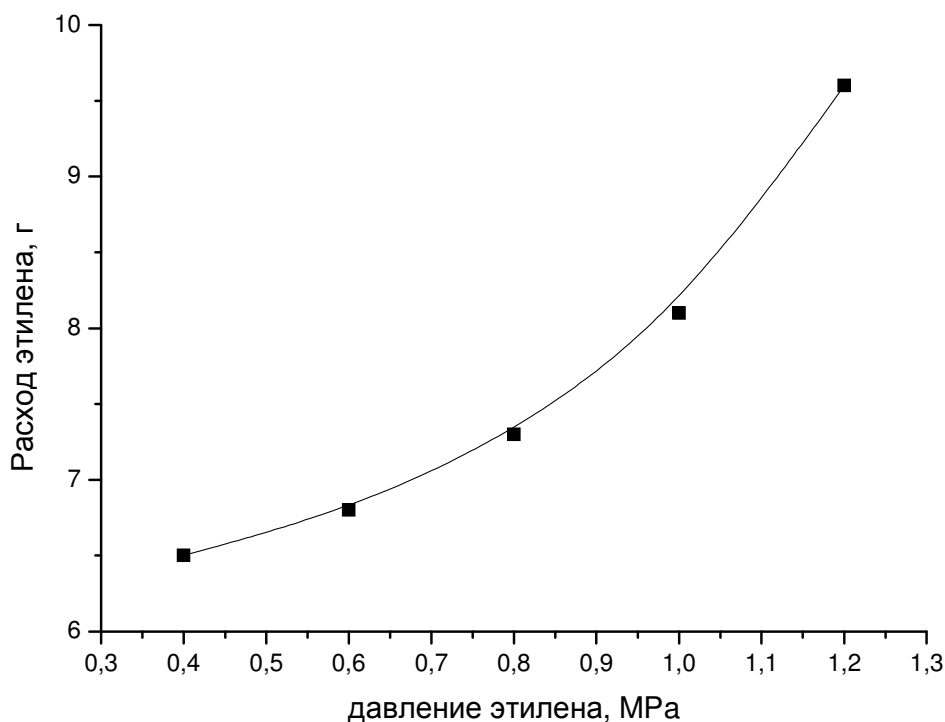


Рисунок. 3.4. Влияние давления этилена на расход этилена при полимеризации под действием системы $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО в течение 1 ч в растворе толуола при $[(C_5H_5)_4Zr] = 1,5 \times 10^{-5}$ моль/л, $[Al] = 0,072$ моль/л, и температуре $60^\circ C$.

Как видно из рис. 3.3 количество образовавшегося за 1 час ПЭ нелинейно возрастает с ростом давления этилена в реакторе. Этот факт свидетельствует о том, что реакция имеет порядок по мономеру >1 , что отмечалось ранее для других металлоценовых систем [126]. На основании этого может быть сделано предположение о том, что молекулы мономера участвуют не только в актах роста полимерной цепи, но и в процессе образования активных центров полимеризации, причем именно образование АЦ является лимитирующей стадией процесса полимеризации.

3. Влияние добавок водорода

Было исследовано также влияние давления (содержания в реакторе) водорода на кинетику расходования этилена и производительность катализатора в процессе полимеризации этилена в среде толуола под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО. Из данных табл. 3.4 следует, что в зависимости от его

концентрации водород может оказывать как активирующее, так и дезактивирующее действие на каталитическую систему.

Наиболее высокий абсолютный выход ПЭ (79.6 г) и наивысшая производительность катализатора (2180 кг ПЭ/г Zr в час) достигаются при содержании 0.9% H₂ в газовой фазе реактора (в смеси с этиленом). Повышение содержания водорода в газовой фазе реактора от 0.9 до 13% H₂ приводит к понижению как выхода ПЭ, так и производительности катализатора. В то же время водород является эффективным регулятором ММ образующегося ПЭ (табл. 3.5).

Кинетические закономерности полимеризации этилена под действием растворимой каталитической системы (C₅H₅)₄Zr – МАО в присутствии добавок водорода представлены на рис. 3.5. Из рисунка видно, что в оптимальных условиях (0.9% H₂ в газовой фазе реактора) полимеризация не прекращается по истечении часа с начала реакции. Увеличение концентрации водорода приводит к быстрой дезактивации катализатора и при концентрациях более 3.6 об. % H₂ в газовой фазе реактора полимеризация прекращается через 30 мин после начала реакции.

Таблица 3.4. Влияние давления водорода, мольного соотношения Al:Zr и концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ на выход ПЭ и производительность растворимого металлоценового катализатора $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО в процессе полимеризации этилена в среде толуола (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0,6 МПа (длительность полимеризации 1 ч)

Опыт, №	H ₂ в реакторе			[Cp ₄ Zr], ммоль/л	Al:Zr	Вы- ход ПЭ, г	Производи- тельность катализатора кг ПЭ/г Zr в час
	атм.	об. %	H ₂ :Zr				
12	0.035	0.46	3125	0.002	25000	31.4	860
13	0.07	0.9	6250	0.002	25000	79.6	2181
14	0.14	1.8	12500	0.002	25000	62.7	1718
15	0.14	1.8	25000	0.001	50000	11.6	637
16	0.28	3.6	25000	0.002	25000	37.4	1025
17	0.56	6.9	50000	0.002	25000	31.1	852
18	1.11	13.0	100000	0.002	25000	21.0	575
19	0.07	0.9	6250	0.002	12500	8.6	236
20	0.07	0.9	6250	0.002	6250	4.1	112

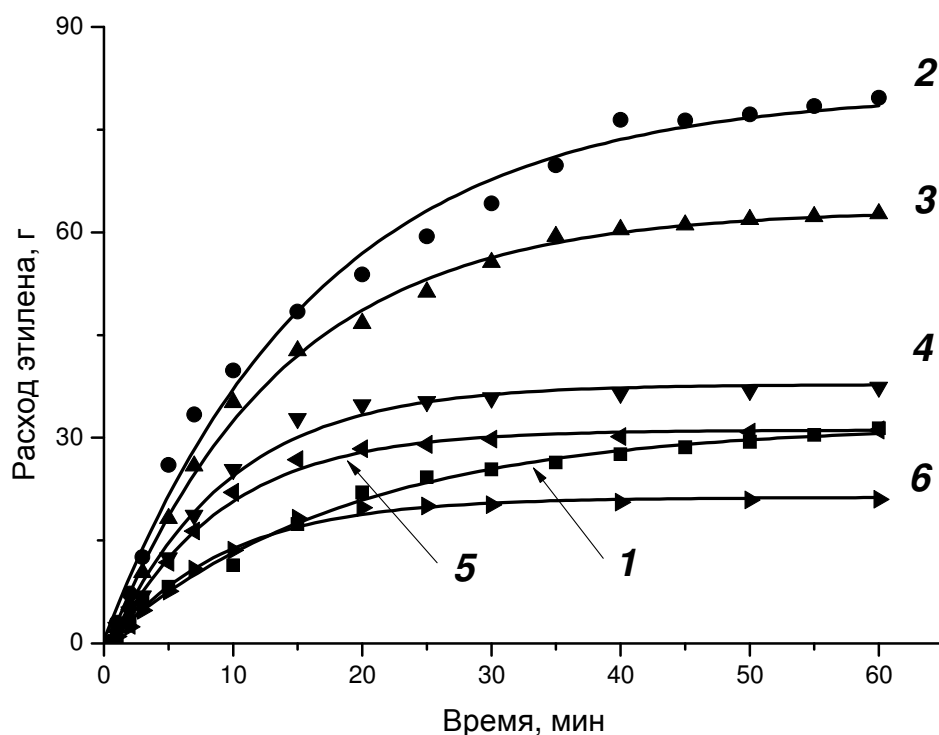


Рисунок 3.5. Кинетические закономерности полимеризации этилена в присутствии 0.46 (кривая 1); 0.9 (кривая 2); 1.8 (кривая 3); 3.6 (кривая 4); 6.9 (кривая 5); 13.0 (кривая 6) об. % H_2 . Условия полимеризации: растворитель - толуол (0.2 л) температура 60°C, давления этилена 0,6 МПа, $[Cp_4Zr] = 0,002$ ммоль/л; $Al/Zr = 25000$.

Таблица 3.5. Влияние водорода на показатель текучести расплава ПЭ, полученного под действием растворимой системы $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО в толуоле при 60°C, концентрации $(C_5H_5)_4Zr = 0.002$ ммоль/л и давлении этилена 0.6 МПа

Опыт, №	H_2 , об. %	Индекс текучести расплава, г/10 мин (5 кг)
21	0	Не течет
22	1.15	0.33
23	2.09	3.3
24	7.5	61.0
25	15.0	132.0

При увеличении содержания водорода в газовой фазе реактора от 0 до 15.0 % наблюдается монотонное повышение показателя текучести расплава продукта.

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

- 1) ускорение процесса может быть связано с превращением АЦ типа $Zr - \sigma - (C_5H_5)$ в $Zr - H$ АЦ, что может облегчать протекание стадии инициирования.
- 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 ММ ПЭ, видимо, обусловлено гидрированием связи металл – углерод в АЦ рассматриваемого металлоценового катализатора с передачей цепи и регенерацией АЦ в гидридной форме $Zr - H$

Эффект влияния добавок водорода на ММ и ММР ПЭ наблюдается и в случае гетерогенных катализаторов Циглера-Натта [83], однако, имеет менее ярко выраженный характер, чем в случае растворимых металлоценовых систем. По-видимому, в случае растворимых систем ускорение реакции достигается снятием диффузионных ограничений, связанных с высаживанием из раствора АЦ с высокомолекулярными высококристаллическими полимерными цепями [210].

4. Влияние времени форконтакта компонентов катализатора

Нами изучено также влияние продолжительности форконтакта компонентов катализатора в отсутствие этилена на кинетические закономерности расходования этилена в процессе его полимеризации в среде *n*-гексана и на производительность системы $(C_5H_5)_4Zr - MAO$. Полученные в этой серии опытов результаты приведены в табл. 3.6, 3.7 и на рис. 3.6. Как видно, изменение продолжительности (от 0 до 70 часов) и температуры (от 20 до 60°C) форконтактирования компонентов катализатора в отсутствие этилена при прочих неизменных условиях практически не влияют на выход ПЭ и на среднюю производительность катализатора. Это свидетельствует о достаточно высокой стабильности и живучести активных центров в рассматриваемой системе.

Таблица 3.6. Влияние длительности форконтакта компонентов катализатора в смеси гексан – толуол (1:1 по объему) на кинетику накопления ПЭ в процессе полимеризации этилена под действием растворимой системы $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО в *n*-гексане (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа

Опыт № Время реакции, мин.	Выход ПЭ, г в различных опытах *				
	26	27	28	29	30
1	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6
2	2.0	0.4	1.1	1.2	1.1
3	3.6	-	2.9	1.9	1.7
5	5.2	2.0	4.4	2.8	2.7
7	-	-	5.8	3.7	3.6
10	7.8	3.6	6.9	5.2	5.0
15	9.4	5.0	8.7	6.2	6.4
20	10.0	6.6	10.1	7.2	8.2
25	-	7.8	11.2	8.1	9.3
30	12.0	8.6	11.6	9.3	10.2
40	13.2	10.2	12.8	10.4	11.9
50	13.8	11.6	13.9	11.4	13.4
60	14.6	12.4	15.1	12.4	14.6

* Температура форконтакта 20°C (опыты 26, 27, 29 и 30) и 60°C (опыт 28); продолжительность форконтакта 0 (опыт 26), 1 ч (опыты 27, 28), 3 ч (опыт 29), 70 ч (опыт 30); $[(C_5H_5)_4Zr] = 0.005$ ммоль/л; $Al/Zr = 10000$. Условия форконтакта приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7. Влияние продолжительности форконтакта $(C_5H_5)_4Zr$ с МАО на выход ПЭ и на производительность растворимого металлоценового катализатора $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО в процессе полимеризации этилена в среде *n*-гексана (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа (длительность полимеризации 60 мин)

Опыт, №	Условия форконтакта				Вы- ход ПЭ, г	Производи- тельность катализатора, кг ПЭ/г Zr в час
	T, °C	Длитель- ность, ч	$[(C_5H_5)_4Zr]$, ммоль/л	Al:Zr г		
26	20	0	0.005	0	14.6	160
27	20	1	0.050	500	12.4	136
28	60	1	0.050	500	15.1	166
29	20	3	0.050	500	12.4	136
30	20	70	0.500	500	14.6	160

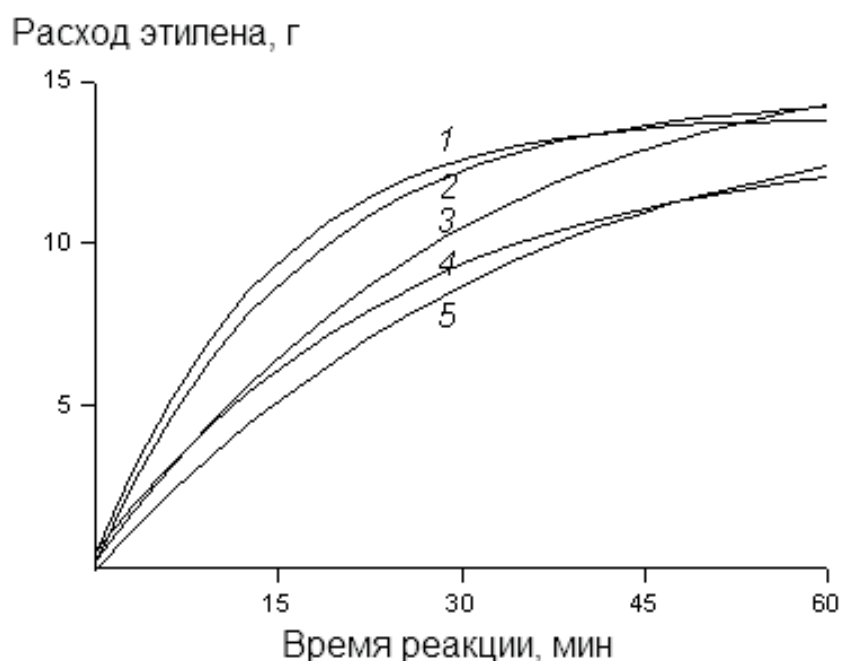


Рисунок. 3.6. Влияние длительности форконтакта компонентов катализатора в смеси гексан-толуол (1:1 по объему) на кинетику расходования этилена в процессе полимеризации его под действием растворимой системы $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО в *n*-гексане (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа. Температура форконтакта 20 (1, 2, 4, 5) и 60°C (3); продолжительность форконтакта 0 (1), 1 ч (2, 3), 3 ч (4), 70 ч (5); $[(C_5H_5)_4Zr] = 0.005$ ммоль/л; Al:Zr = 10000.

На первом этапе исследований нами было проведено изучение влияния природы органического радикала в алюминийорганическом соединении (АОС) на активность модифицированной каталитической системы и на молекулярно-массовые характеристики полимеров. В качестве исходного катализатора была выбрана система $(C_5H_5)_4Zr-MAO$, модификаторами служили различные АОС (ТМА, ТЭА и ТИБА). Результаты экспериментов представлены в табл. 3.8 (опыты 32-34).

Таблица 3.8. Влияние добавок различных МОС на активность A каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr-MAO$, ММ и коэффициент полидисперсности γ полученных полимеров в среде толуола при $60^\circ C$ ($P_{C_2H_4} = 0.6$ МПа, $[(C_5H_5)_4Zr] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $[Al] = 3.85 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Опыт №	МОС	$[МОС] \times 10^2$, моль/л	A , кг ПЭ/ г Zr в час	$M_w \times 10^{-4}$	γ
31	-	-	791	22.3	3.0
32	ТМА	2.57	1595	14.7	3.1
33	ТЭА	2.57	831	12.6	3.0
34	ТИБА	5.13	960	13.1	3.1
35	ТИБА	2.57	1954	9.6	3.0
36	ТИБА	1.28	2366	8.9	4.1
37	$ZnEt_2$	5.13	1234	2.5	4.1
38	$ZnEt_2$	2.57	1627	2.6	4.3
39	$SnMe_4$	2.57	376	22.3	3.0
40	$PbEt_4$	2.57	627	2.8	2.7

Как видно, активность модифицированной каталитической системы и молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров существенно зависят от природы, длины цепи и разветвленности органического радикала в молекуле АОС. Активность системы $(C_5H_5)_4Zr-MAO$ во всех случаях при модифицировании АОС увеличивается, а ММ полимера – уменьшается. При этом коэффициент полидисперсности полимеров практически не меняется и остается ≈ 3 (рис. 3.7).

Наибольшее изменение активности каталитической системы и ММ продукта нами наблюдалось при использовании ТИБА. Он был выбран нами для дальнейшего исследования влияния концентрации модификатора на характеристики каталитической системы и полимера.

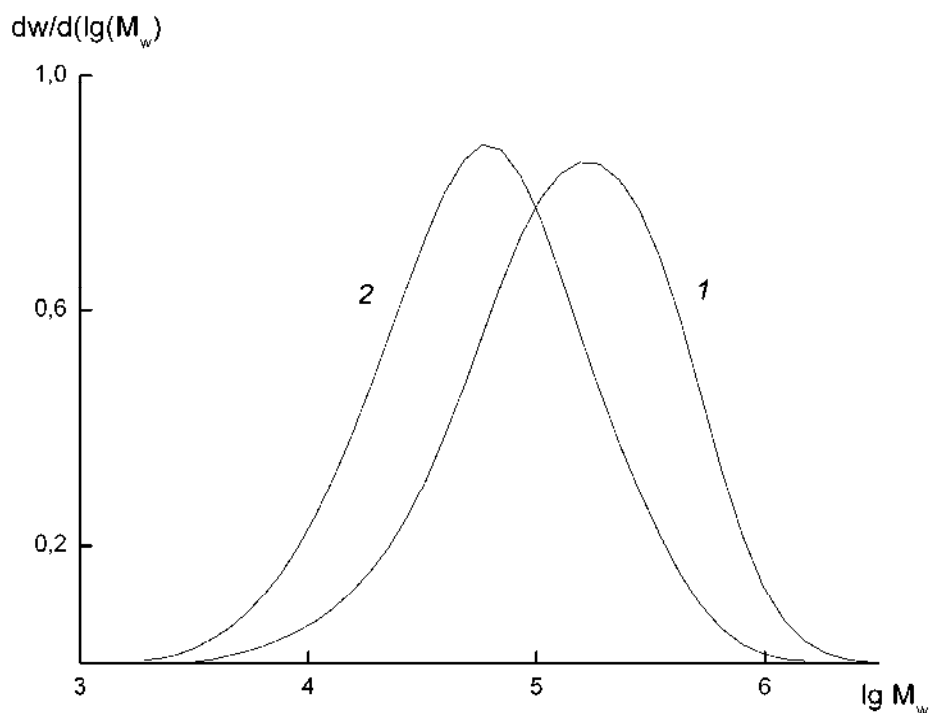


Рисунок 3.7. Кривые ММР полимеров, полученных под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr-MAO$ в среде толуола при $60^\circ C$ и давлении этилена 0.6 МПа и $[(C_5H_5)_4Zr] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $[Al] = 3.85 \cdot 10^{-2}$ моль/л в отсутствие (1) и в присутствии $1.28 \cdot 10^{-2}$ моль/л ТИБА (2)

Влияние концентрации модификатора

Результаты изучения влияния концентрации добавки ТИБА на характеристики каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr-MAO$ представлены в табл. 3.8 (опыты 34-36). Видно, что с уменьшением концентрации ТИБА активность каталитической системы растет, в то время как ММ образующегося ПЭ падает. Коэффициент полидисперсности γ при этом практически не изменяется и остается таким же, как и при использовании системы, не содержащей модификатора. Наибольшая производительность катализатора $(C_5H_5)_4Zr-MAO - TIBA$ составила 2366 кг ПЭ/ г Zr

в час при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа и соотношении МАО: ТИБА = 3, при этом ММ полученного ПЭ равна 8.9×10^4 .

Влияние природы металла в МОС

Для оценки влияния природы металла в МОС на его модифицирующие свойства по отношению к металлоценовой каталитической системе $(C_5H_5)_4Zr$ –МАО были взяты МОС непереходных металлов II, III и IV групп периодической системы. Результаты этих исследований представлены в табл. 3.8. Было показано, что под действием $ZnEt_2$ наблюдается увеличение активности каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ –МАО от 791 до 1627 кг ПЭ/г Zr в час. При этом молекулярная масса ПЭ составила 2.6×10^4 . Меньшее увеличение активности (до 831 кг ПЭ/г Zr в час) было отмечено при использовании ТЭА при соответствующей ММ полимера 12.6×10^4 . При модифицировании каталитической системы МОС металлов IV группы активность каталитической системы снижалась. В случае $SnMe_4$ ММ полимера по сравнению с полимером, полученным под действием немодифицированной системы, изменялась незначительно, а в случае $PbEt_4$ было отмечено резкое ее снижение. Усиление влияния модификаторов на ММ образующегося полимера коррелирует с изменением энергии связи металл-углерод в этих соединениях ($ZnEt_2$ –219.2 кДж/моль [211]; $AlMe_3$ –262.8 кДж/моль [212]; $AlEt_3$ –238.7 кДж/моль [213]; $SnMe_4$ –222.7 [212]; $PbEt_4$ –184.0 [12]). Из кинетических кривых полимеризации этилена под действием каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ –МАО следует (рис. 3.8), что в присутствии МОС появляется индукционный период полимеризации, длительность которого увеличивается при переходе от Et_4Pb к Et_3Al и к Et_2Zn . Возникновение индукционного периода связано, по-видимому, с процессом переалкилирования АЦ МОС что приводит к снижению скорости инициирования. В дальнейшем скорость полимеризации растет и общая активность в присутствии МОС становится значительно выше что объясняется большей устойчивостью АЦ и большей степенью вовлечения атомов переходного металла в каталитический цикл.

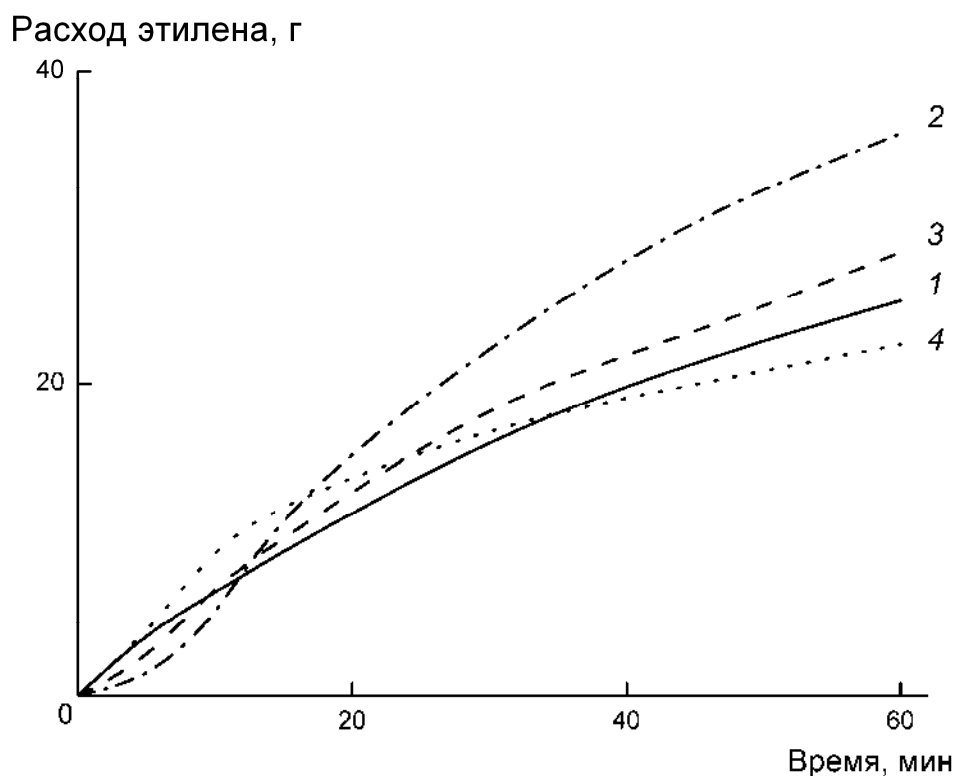


Рисунок 3.8. Кинетические закономерности расходования этилена в процессе полимеризации под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ – MAO в среде толуола при $60^\circ C$ и давлении этилена 0.6 МПа, $[(C_5H_5)_4Zr] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[Al_{MAO}] = 3.85 \cdot 10^{-2}$ моль/л в отсутствие (1) и в присутствии $2.57 \cdot 10^{-2}$ моль/л Et_2Zn (2), Et_3Al (3) и Et_4Pb (4)

Таким образом, активность рассмотренной нами каталитической системы можно регулировать не только меняя природу углеводородного радикала в составе модифицирующей добавки и её концентрацию, но и выбирая МОС, содержащие металлы различных групп периодической системы.

Влияние добавок МОС на характеристики каталитической системы $(C_5H_5)_4Ti$ –MAO

С целью уточнения информации о механизме действия металлоорганических модифицирующих добавок на металлоценовые каталитические системы полимеризации этилена нами были проведены также исследования влияния добавок МОС на активность аналогичной титаноценовой растворимой каталитической системы полимеризации этилена $(C_5H_5)_4Ti$ –MAO и на молекулярно-массовые

характеристики получающихся продуктов. Сравнение результатов, полученных при изучении полимеризации этилена под действием $(C_5H_5)_4Zr-MAO-MOC$ с аналогичными результатами, полученными при изучении реакции под действием систем $(C_5H_5)_4Ti-MAO-MOC$ интересно тем, что последняя система содержит в своем составе $(C_5H_5)_4Ti$, идентичный по составу с $(C_5H_5)_4Zr$, но отличающийся от него по строению: по данным рентгеноструктурного анализа, в молекуле $(C_5H_5)_4Zr$ три группы (C_5H_5) связаны с атомом металла по π -типу, в то время как в молекуле $(C_5H_5)_4Ti$ содержится всего две группы $\pi-(C_5H_5)$. Это приводит к различиям в реакциях указанных соединений с MAO и TMA.

При полимеризации этилена под действием системы $(C_5H_5)_4Ti-MAO$ в присутствии различных MOC в отличие от системы $(C_5H_5)_4Zr-MAO-MOC$, наблюдалось уменьшение ее каталитической активности при одновременном увеличении MM (кроме случая использования в качестве модификатора $ZnEt_2$) (табл. 3.9).

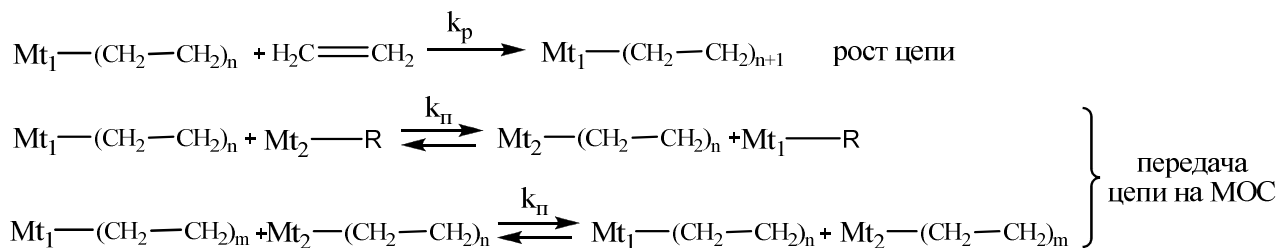
Таблица 3.9. Влияние добавок различных MOC на активность A каталитической системы $(C_5H_5)_4Ti-MAO$, MM и γ полученных полимеров в среде толуола при $60^\circ C$ ($P_{C_2H_4} = 0.6$ МПа, $[(C_5H_5)_4Ti] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[Al_{MAO}] = 3.85 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Опыт №	Природа MR_n	$[MOC] \times 10^2$, моль/л	A , кг ПЭ/ г Zr в час	$M_w \times 10^{-4}$	γ
41	-	-	416	19.0	7.4
42	ТИБА	1.28	109	24.9	3.0
43	Et_2Zn	2.57	113	6.6	2.7
44	$SnMe_4$	2.57	145	41.9	2.4
45	$PbEt_4$	2.57	116	21.6	3.3

Обращает на себя внимание то, что под действием системы $(C_5H_5)_4Ti-MAO-MOC$ в присутствии $SnMe_4$ молекулярная масса получаемого ПЭ сильно возрастает, тогда как включение этого соединения в систему $(C_5H_5)_4Zr-MAO$ слабо влияло на MM полимера. Данное различие в поведении двух рассмотренных каталитических систем полимеризации этилена связано, по нашему предположению, с различием в строении металлоценовых предшественников, входящих в их состав.

Механизм влияния добавок МОС

Как было показано в работах [175, 185], наиболее вероятным механизмом, объясняющим влияние добавок МОС на металлоценовые и постметаллоценовые катализаторы полимеризации олефинов, является механизм обратимой передачи цепи на МОС, представленный ниже:



Здесь Mt_1 – переходный металл в активном центре полимеризации, Mt_2 – непереходный металл, входящий в состав модифицирующего МОС, n и m – число звеньев C_2H_4 в растущей молекуле ПЭ, k_p и k_{Π} – константы скорости роста и передачи цепи на МОС.

Наибольшее влияние на активность и ММР продуктов оказывает ZnEt_2 . Этот факт согласуется с тем, что энергия связи Zn-C в этом соединении ниже, чем энергии связей Al-C и Sn-C . Различием энергий связей металл-углерод можно объяснить и влияние строения углеводородного радикала в молекуле МОС на активность указанных металлоценовых каталитических систем и на свойства продуктов.

С помощью приведенной схемы можно объяснить возникновение и различие в продолжительности индукционного периода полимеризации этилена в присутствии различных МОС. На стадии инициирования большее число активных центров полимеризации становятся «спящими», что и является причиной экспериментально наблюдаемого индукционного периода (рис. 3.8). Так, авторами [214] было показано, что увеличение содержания ТМА в МАО приводит к образованию мостиковых ($\mu\text{-Me}$) бицентровых металлокомплексов, что обуславливает ингибирование каталитических свойств металлоценовой системы. По мере расходования исходного МОС скорость реакции возрастает. Без учета не представленных на схеме реакций передачи и обрыва цепи:

$$v = [AC] \times (k_p \times P_{\text{C}_2\text{H}_4}^x - k_n \times [\text{МОС}]),$$

где v – скорость полимеризации.

откуда следует, что уменьшение скорости полимеризации зависит от константы скорости передачи цепи на МОС и его концентрации. Другим объяснением наблюдаемых эффектов может служить модификация МАО алкильными группами МОС (лигандный обмен). В случае ТИБА в системе возможно образование ММАО [140], обладающего отличной от МАО активирующей способностью.

Следует отметить, что эффект модификации МЦК МОС неоднозначен. Так, авторами [215] наблюдалось увеличение каталитической активности в присутствии ТИБА, однако добавки ТЭА и ZnEt_2 приводили к снижению активности системы.

7. Олигомеризация высших α -олефинов под действием растворимой каталитической системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr} - \text{MAO}$

Нами были обнаружены и исследованы процессы олигомеризации гексена-1, октена-1 и децена-1 под действием растворимой металлоценовой каталитической системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr} - \text{MAO}$. Показано, что процесс олигомеризации легко протекает в мягких условиях (при атмосферном давлении и температуре 60°C в растворе толуола) за время от 1 (со степенью превращения до 93% в случае гексена-1) до нескольких часов.

Методом ГЖХ-МС было изучено молекулярно-массовое распределение низкокипящих продуктов реакции системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr} - \text{MAO}$ с гексеном-1, октеном-1 и деценом-1 (рис. 3.9). Показано, что в случае гексена-1 распределение является статистическим и близко к распределению Шульца-Флори. В некоторых случаях отмечено образование продукта карбметаллирования алкена (2-метилгексана в случае гексена-1), причем показано, что процессы металлирования и олигомеризации являются конкурирующими.

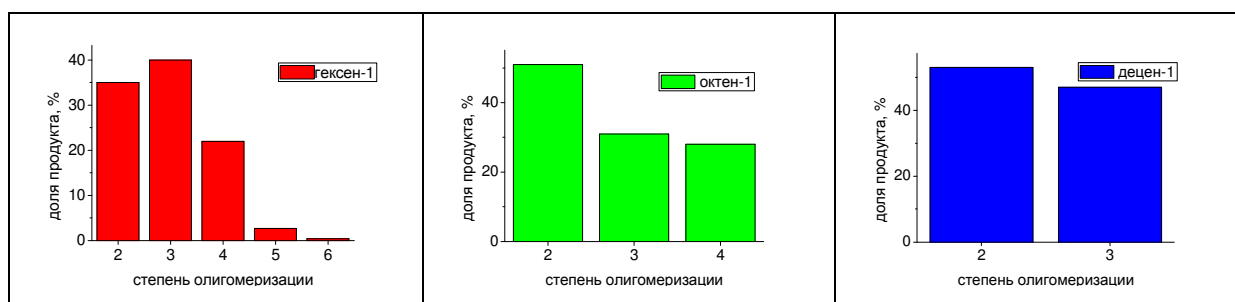


Рисунок 3.9. Распределение компонентов в смеси полученных олигомеров гексена-1, октена-1 и децена-1

Образование 2-метилгексена в качестве продукта взаимодействия диметильного производного циркония в условиях полимеризации гексена-1, по-видимому, является следствием 2, 1-присоединения гексена-1 по связи Zr-CH_3 , что ведет к невозможности дальнейшего роста цепи и выбросу молекулы алкена по механизму β -гидридного переноса [216]

Образование продуктов метилирования алкенов говорит в пользу предположения о том, что в процессе реакции образуются интермедиаты, подобные по строению реагенту Теббе, способные метиленировать молекулу алкена. Это предположение подтверждается и тем фактом, что добавление к системе МОС с этильными и изобутильными радикалами не приводит к образованию продуктов электрофильного присоединения этих МОС по кратной связи алкена.

Показано также, что в случае использования в качестве активатора цирконоцена ТИБА наблюдается переалкилирование последнего молекулами высшего олефина с выделением изобутилена. По-видимому, реакция происходит по механизму гидроалюминирования [217] Выделение изобутилена наблюдалось нами и в контрольном опыте при взаимодействии ТИБА с гексеном-1 (выход изобутилена составил 3.7 % от теор.). Однако в присутствии 1×10^{-4} моль/л $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ количество изобутилена в продуктах реакции увеличивалось почти в 2 раза (выход изобутилена 6.8 % от теор.), что свидетельствует о каталитическом характере реакции гидроалюминирования в присутствии цирконоцена [218].

Таблица 3.10. Олигомеризация гексена-1 в массе (опыты 46 – 53) и в растворе толуола ($[C_6H_{12}] = 2$ моль/л опыты 54, 55) под действием каталитических систем $(C_5H_5)_4Zr - MAO - MOC$ (температура 60 °С, время реакции 3 часа)

№ опыта	$[(C_5H_5)_4Zr]$, моль/л	$[MAO]$	$[MOC]$	Конверсия гексена, %
46	2×10^{-4}	4×10^{-2}	-	29
47	1×10^{-4}	4×10^{-2}	-	64
48	0.5×10^{-4}	4×10^{-2}	-	94
49	1×10^{-4}	4×10^{-2}	2.5×10^{-2} ($AlMe_3$)	75
50	1×10^{-4}	4×10^{-2}	5×10^{-2} ($AlMe_3$)	72
51	1×10^{-4}	4×10^{-2}	1×10^{-1} ($AlMe_3$)	63
52	1×10^{-4}	4×10^{-2}	2.5×10^{-2} ($Al(i-C_4H_9)_3$)	68
53	1×10^{-4}	4×10^{-2}	7.5×10^{-2} ($Al(i-C_4H_9)_3$)	58
54*	1×10^{-4}	4×10^{-2}	-	44
55*	1×10^{-4}	4×10^{-2}	7.5×10^{-2} ($Al(i-C_4H_9)_3$)	48

Добавление AlR_3 приводит, как и в случае полимеризации этилена, к изменению ММР высокомолекулярных продуктов реакции (рис. 3.10) и изменению активности каталитической системы (табл. 3.10). Подобное изменение активности в присутствии AlR_3 при полимеризации гексена-1 под действием цирконоценовых каталитических систем на основе $EtInd_2ZrCl_2$ и $Me_2CInd_2ZrCl_2$ наблюдалось и в работе [180] и может быть связано как с реакциями передачи цепи на АОС, так и с изменением строения АЦ.

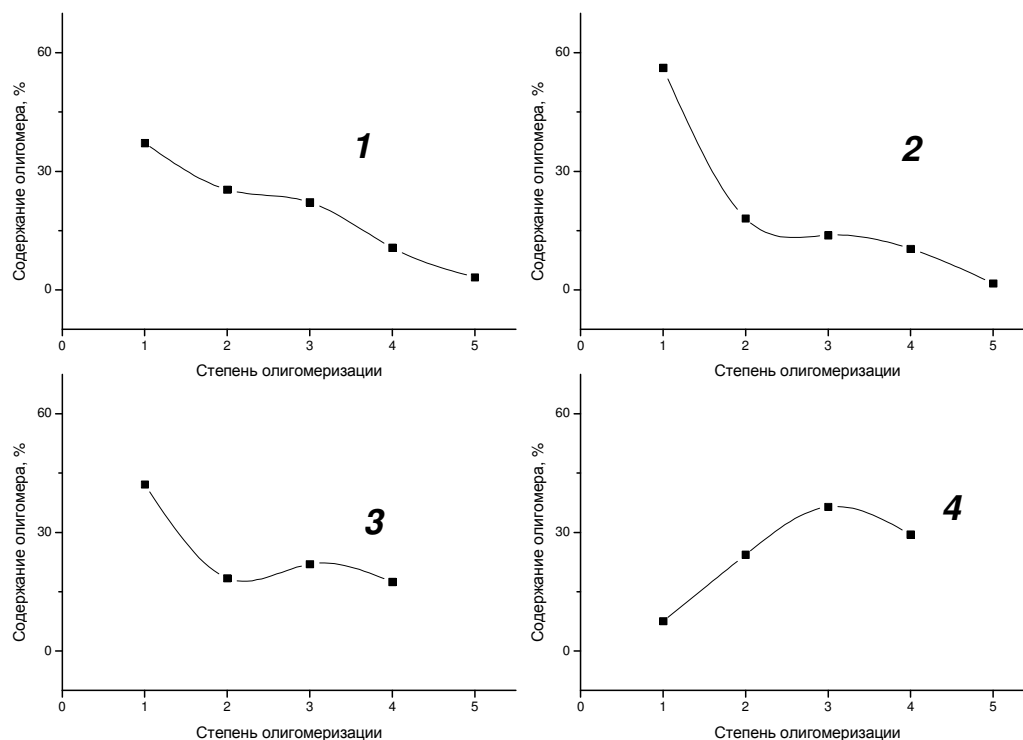


Рисунок 3.10. Влияние добавок металлалкилов на распределение олигомеров гексена-1, образующихся под действием системы $(C_5H_5)_4Zr - MAO$. Условия опытов см. в табл. кривая 1 – опыт 47; кривая 2 – опыт 49; кривая 3 – опыт 51; кривая 4 – опыт 52

Кинетические закономерности олигомеризации гексена-1 под действием каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr - MAO$ приведены на рис. 3.11. Как видно из рис. 3.11 кинетическая кривая не спрямляется в координатах $\lg C_0/C - t$ и $1/C - t$, что говорит о дробном порядке реакции по мономеру

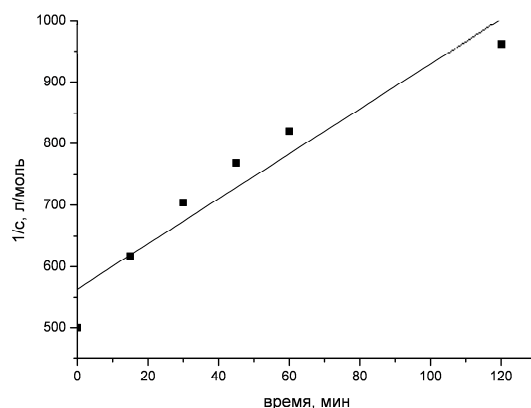
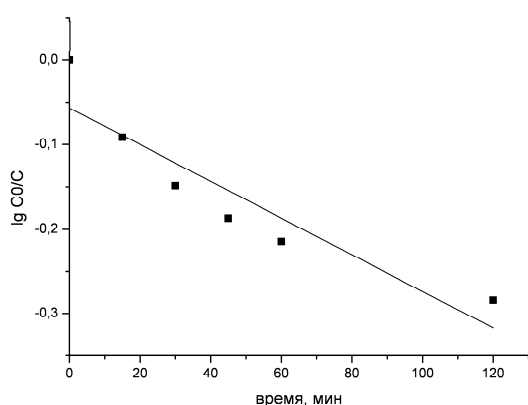


Рисунок 3.11. Кинетические закономерности полимеризации гексена-1 под действием каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr - MAO$ при $[(C_5H_5)_4Zr] = 0.5 \times 10^{-4}$ моль/л и $Al/Zr = 800$

8. Сополимеризация этилена с α -олефинами под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr-MAO$

С целью изучения возможности применения растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr-MAO$ в реакциях сополимеризации этилена с α -олефинами была проведена серия опытов, результаты которых представлены в табл. 3.11.

Таблица 3.11. Активность растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr-MAO$ в сополимеризации этилена с α -олефинами при температуре 60 °С, давлении этилена 0.6 МПа, [олефина] = 0.4 моль/л, $[(C_5H_5)_4Zr] = 0.005$ ммоль/л и $[Al] = 3.85 \times 10^{-2}$ моль/л и свойства полученных сополимеров.

Опыт, №	Сомономер	А, кг ПЭ / г Zr в час	Свойства сополимера				
			Разветвлен- ность, $CH_3/$ $1000CH_2$	$T_{пл}$	Степень кристалл ичности, %	M_w	M_w/M_n
56	Децен-1	1070	23	135.2	46	248000	4.5
57	Октен-1	1570	33	132.2	33	199000	7.9
58	Гексен-1	594	56	133.0	42	171000	7.2

Как видно из табл. 3.11. вышеупомянутая каталитическая система 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. С помощью этого вывода может быть объяснено и уменьшение молекулярной массы сополимеров, поскольку более реакционноспособные гексен-1 и октен-1 более активно участвуют и в реакции передачи цепи на мономер. При анализе данных, полученных методом ГПХ, установлено, что сополимеры характеризуются бимодальным ММР (рис. 3.12). Подобное влияние сомономера на композиционную неоднородность сополимера, полученного под действием цирконоценовой каталитической системы, отмечалось и ранее [219]. Этот факт может быть объяснен предположением о наличии в каталитической системе нескольких типов активных центров, различающихся по реакционной способности по отношению к различным сомономерам [220], или возникновением так называемого «фильтр-эффекта» [221], природа которого заключается в различной скорости диффузии сомономеров к АЦ в процессе полимеризации. Предположение о макрокинетической природе возникновения бимодальности сополимера в процессе сополимеризации в свете полученных данных о моноцентровой природе катализатора и изучения эффекта ускорения сополимеризации под действием гетерогенизированного катализатора в присутствии мономера представляется наиболее вероятным.

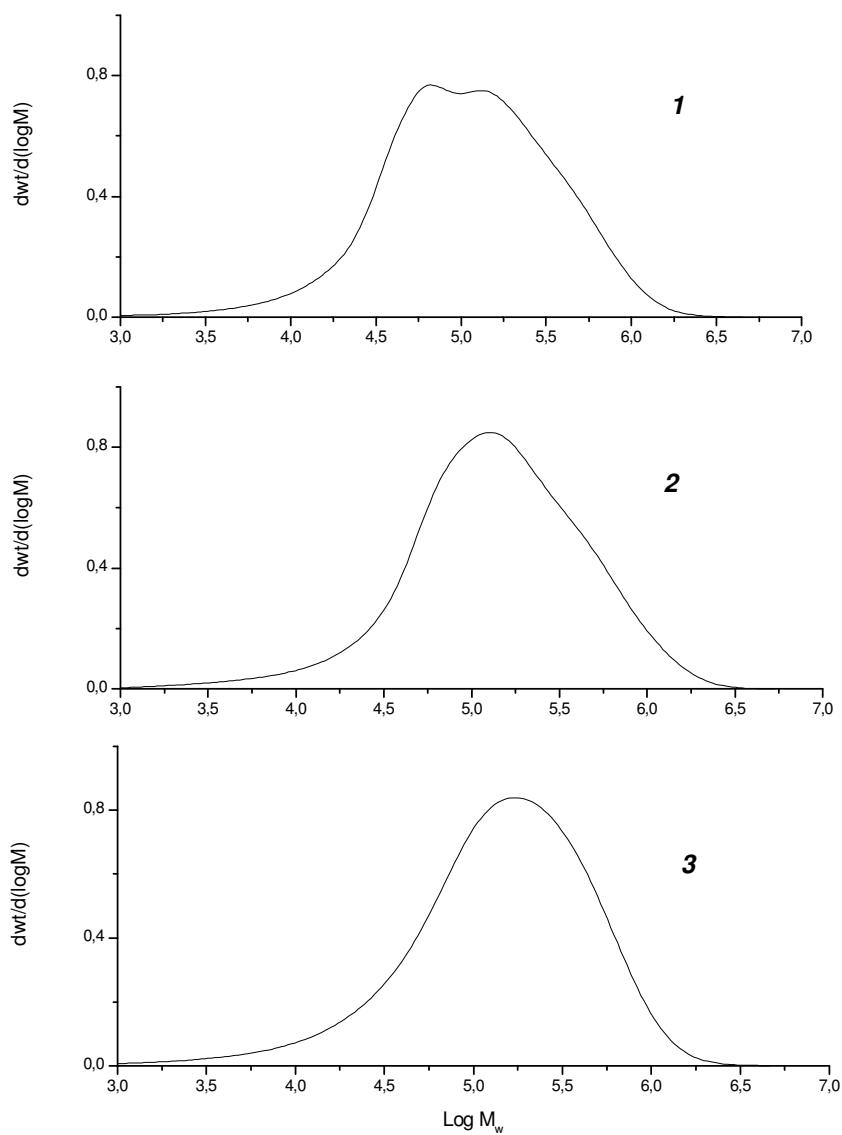


Рисунок 3.12. Вид кривых ММР сополимеров этилена с октенom-1 (кривая 1); деценом-1 (кривая 2); и гексеном -1 (кривая 3) полученных под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ -MAO. Условия полимеризации см. в табл. 3.11.

Выводы по главе 3:

1. Разработан новый, простой и безопасный метод синтеза $(C_5H_5)_4Zr$ и $(C_5H_5)_4Ti$, полученные соединения охарактеризованы методами ИК-, 1H - и ^{13}C -ЯМР спектроскопии.
2. Показано, что растворимые каталитические системы, включающие $(C_5H_5)_4Zr$ проявляют высокую каталитическую активность (до 2360 кг ПЭ / г Zr в час) в реакциях полимеризации и сополимеризации этилена.
3. Изучено влияние различных факторов (концентрации металлоцена, природы растворителя, времени форконтакта компонентов каталитической системы, давления этилена, добавок водорода и МОС II – IV группы) на кинетические закономерности полимеризации и сополимеризации этилена под действием каталитических систем, включающих $(C_5H_5)_4Zr$, $(C_5H_5)_4Ti$ и MAO. Изучено также влияние перечисленных факторов на свойства образующихся полимеров и сополимеров.

Глава 4. Полимеризация и сополимеризация этилена с α -олефинами под действием гетерогенизированных каталитических систем на основе $(C_5H_5)_4Zr$ и МАО

В промышленном производстве полиолефинов наиболее широкое применение нашли гетерогенные катализаторы третьего поколения (ТМК и др.) [184]. Это связано, в первую очередь, с технологическими преимуществами гетерогенных катализаторов, позволяющих, в частности, осуществлять контроль над морфологией получающегося полимера, что существенно облегчает дальнейшую переработку продукта. Гетерогенизация металлоценовых катализаторов на носителях позволяет также существенно снизить необходимое для достижения максимальной активности катализатора мольное соотношение Al/Zr и, таким образом, снизить расход дорогостоящего и труднодоступного сокатализатора (МАО) [21]. Разнообразие носителей, способов гетерогенизации катализаторов и способов применения их в различных процессах (суспензионном, газофазном) позволяют получать на основе металлоценов гетерогенизированные катализаторы с заданным комплексом каталитических свойств [35].

1. Гетерогенизированные катализаторы на основе $(C_5H_5)_4Zr$

Методом импрегнирования мы получили более десяти различных нанесенных катализаторов на основе системы $(C_5H_5)_4Zr + MAO$ в разных условиях, в том числе при использовании в качестве импрегнирующих агентов растворов чистого $(C_5H_5)_4Zr$ и его комплекса с МАО (рис. 4.1, табл. 4.1 и 4.2). Форконтактное приготовление комплекса металлоцена с МАО проводили при 20°C в среде бензола или толуола. Раствор комплекса совершенно устойчив в инертной атмосфере при комнатной температуре в течение 4-6 недель; он должен быть разбавленным.

Иммобилизация комплекса $(C_5H_5)_4Zr + MAO$ происходит при контактировании его раствора с подготовленным носителем в условиях непродолжительного перемешивания реакционной массы. Ароматический растворитель (в процессе осушки нанесенных МЦК) удаляли медленно при умеренном нагревании в вакууме.

В качестве носителей были испытаны следующие вещества: силикагель Davison 952, обезвоженный $MgCl_2$, боксит марки Porotsel-2, стирогель,

активированный уголь и ПЭ (табл. 4.1 и 4.2). Было установлено, что при прочих равных условиях наибольшая производительность катализатора достигается при использовании в качестве носителя силикагеля Davison 952 (табл. 4.3).

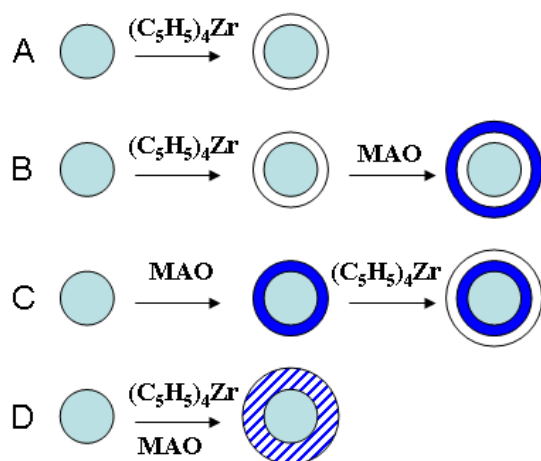


Рисунок 4.1. Способы нанесения компонентов гетерогенных каталитических систем

Таблица 4.1. Условия получения и состав приготовленных нанесенных на силикагель Davison 952 металлоценовых катализаторов

Опыт, №	Носитель (I)		C ₆ H ₆ (II), мл	(C ₅ H ₅) ₄ Zr (III), ммоль	MAO (IV), ммоль	Al:Zr	Способ нанесе- ния
	темпе- ратура осуш- ки, °С	масса, г					
1	800	29.01	200	0.023	-	-	A
2	800	6.08	100	0.030	6.16	200	B
3	800	5.58	100	0.022	4.31	200	C
4	850	1.11	25	0.242	-	-	A
5	800	1.11	30	0.253	4.40	17	B
6	800	1.10	30	0.202	4.40	21	C
7	850	1.01	30	0.217	4.62	21	D
8	800	1.10	30	0.070	4.62	66	D
9	180	1.10	40	0.229	4.62	20	D
10	500	1.10	40	0.208	4.62	22	D
11	800	1.10	40	0.055	6,16	112	B
12	200	1.10	100	0.545	11.34	21	B
13	500	1.10	100	0.609	12.66	21	B
14	800	1.10	100	0.576	11.98	21	B

Примечание. Разъяснения к графе «способ нанесения» см. на рис. 4.1

Таблица 4.2. Условия получения и составы приготовленных нанесенных металлоценовых катализаторов

Опыт, №	Носитель (I)			C_6H_6 (II), мл	$(C_5H_5)_4Zr$ (III), ммоль	MAO (IV), ммоль [Al]	Al:Zr	Способ нанесе- ния
	природа	темпера- тура осушки	масса, г					
15	Стиро- гель	60°C, 3 ч	1.10	30	0.247	12.38	50	D
16	Стиро- гель	60°C, 3 ч	1.10	30	0.044	2.19	50	D
17	ПЭБШ	20°C	25.06	200	0.055	-	-	A
18	ПЭ	20°C	30.00	200	0.018	-	-	A
19	ПЭ	50°C	5.18	100	0.022	4.39	200	B
20	MgCl ₂	-	1.96	30	0.470	23.52	50	D
21	MgCl ₂	-	1.10	30	0.219	12.30	56	D
22	MgCl ₂	600°C	0.62	30	0.123	6.16	50	D
23	Уголь АГ-3	90°C, 3 ч	1.10	30	0.243	12.32	51	D
24	Стиро- гель	60°C, 3 ч	1.10	50	0.438	21.9	50	B
25	Стиро- гель	20°C, вакуум	1.10	50	0.438	21.9	50	C
26	Уголь АГ-3	82°C, 5 ч, вакуум	1.10	50	0.438	21.9	50	C

Примечание. Разъяснения к графе «способ нанесения» см. на рис. 4.1

Таблица 4.3. Результаты тестирования производительности нанесенных металлоценовых катализаторов в процессах полимеризации этилена и сополимеризации его с 1-гексеном в среде смесей гексана с 1-гексеном (0.2 л) при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа и $[Al] = 77$ ммоль/л

О п ыт , №	Нанесенный МЦК			Гек- сан, мл	1-гек- сен, мл	МАО, ммоль	Al:Zr	Вре- мя, мин	Выход полимера, г/г Cp_4Zr
	№ катали- тической системы*	масса, г	Cp_4Zr , ммоль						
1	7	0.3732	0.081	200	—	15.4	214	60	1984
2	7	0.1296	0.0278	200	—	15.4	576	60	7026
3	7	0.2568	0.0551	200	—	13.1	259	60	3142
4	7	0.2074	0.0445	150	50	15.4	367	60	7026
5	7	0.0310	0.00666	150	50	15.4	2334	60	18640
6	7	0.0088	0.00189	150	50	15.4	8170	120	23795
7	7	0.0157	0.00341	150	50	15.4	4516	120	32064
8	5	0.1287	0.0293	190	10	15.4	543	60	5191
9	6	0.1317	0.0242	190	10	15.4	658	60	11195
10	9	0.0500	0.0104	190	10	10.0	982	60	7392
11	8	0.0175	0.00112	190	10	15.4	17500	120	38
12	10	0.01815	0.00343	190	10	15.4	6113	120	66
13	12	0.0174	0.00861	190	10	15.4	3186	120	34
14	13	0.0054	0.00299	380	20	30.8	10267	120	48
15	15	0.1313	0.0295	190	10	15.4	572	120	5210
16	21	0.0346	0.00689	190	10	15.4	2856	60	7315
17	23	0.1914	0.0423	190	10	15.4	1325	120	4115

* Номера соответствуют номерам опытов в табл. 4.1 и 4.2

При изучении каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr / SiO_2 + MAO$ (система А) 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 $(C_5H_5)_4Zr$ 14.8-16.7 мас. % в расчете на силикагель (табл. 4.3).

При изучении каталитических свойств системы $((C_5H_5)_4Zr + MAO)/SiO_2 + MAO$ (система Б), полученной путем нанесения комплекса тетрациклопентадиенилциркония с метилалюмоксаном на силикагель, наблюдался ряд важных эффектов (табл. 4.3). В частности, производительность рассматриваемого катализатора возрастает с увеличением общего мольного соотношения Al:Zr. Общее мольное соотношение Al:Zr рассчитывали путем суммирования относительных количеств MAO, введенных в систему на стадии синтеза нанесенных МЦК и на стадии полимеризации.

Замечено также, что повышение температуры от 30 до 95°C и давления этилена от 0.6 до 1.2 МПа приводит к росту производительности системы Б. Удельная производительность системы Б при полимеризации этилена в среде *n*-гексана в ~ 2 раза ниже удельной производительности растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr + MAO$. Производительность системы А в среднем в 6 раз ниже, чем системы Б (табл. 4.2 и 4.3).

Введение до 5 об. % гексена-1 в *n*-гексан приводит к повышению скорости расходования этилена и выхода продукта. Сога обнаружено [222], что степень кристалличности продуктов сополимеризации этилена с α -олефинами существенно понижается, на основании чего было высказано предположение о том, что увеличение скорости расходования этилена в процессе гетерофазной сополимеризации его с α -олефинами под действием гетерогенизированных катализаторов обусловлено уменьшением диффузионного торможения процесса образующейся более рыхлой (менее кристаллической) полимерной оболочкой на поверхности частиц катализатора.

По нашему мнению, такой эффект имеет макрокинетическую природу. Добавки гексена-1 обеспечивают инициирование 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

полимерной частице катализатора. В результате этого в полимеризацию вовлекаются все содержащиеся в катализаторе активные центры, а не только те, которые расположены на первичных частицах катализатора в приповерхностном слое исходной частицы. Другими словами, скорость полимеризации ($W_{\text{п}} = k_{\text{р}}n_{\text{р}}c_{\text{м}}$) под действием α -олефинов возрастает не в результате увеличения $k_{\text{р}}$, а вследствие повышения концентрации активных центров $n_{\text{р}}$. Именно это является истинной причиной увеличения скорости расходования этилена под действием α -олефина. Такое объяснение полностью согласуется с объяснением рассматриваемого эффекта авторами работ [223, 224] на основании прямого определения концентрации активных центров. Недавно эта модель была подтверждена авторами [219] на основании данных о композиционной неоднородности состава сополимеров, получаемых в рассматриваемых условиях, полученных методом фракционирования сополимера при медленной кристаллизации (CRYSTAF)

Сопоставление производительности растворимых в *n*-гексане и нанесенных на боксит МЦК свидетельствует о том, что нанесение металлоценов (в частности, Cr_4Zr) на боксит способствует повышению производительности катализатора. Боксит в рассматриваемом процессе выполняет функции не только носителя, но и наполнителя образующегося ПЭ. Полимеризация этилена под действием боксита, как и в случае диатомитов, полностью локализуется на поверхности частиц боксита. Полученные синтетические композиции ПЭ – боксит в насцентном состоянии представляют собой однородные по составу дисперсные порошкообразные сыпучие вещества. Насыпная плотность синтетической композиции ПЭ – боксит, содержащей 42.9 мас.% ПЭ, в насцентном состоянии равна 380 г/л. Насыпная плотность композиций ПЭ – боксит, с < 40 мас.% ПЭ, превышает 400 г/л.

Показано, что под действием системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}/\text{ПЭ} + \text{МАО}$ полимеризация этилена протекает как в среде толуола, так и в среде гексана (табл. 4.4).

Таблица 4.4. Полимеризация этилена под действием системы $(C_5H_5)_4Zr + MAO$, нанесенной на полиэтилен (температура 60°C, давление этилена 0.6 МПа, растворитель-0.2 л, длительность полимеризации 60 мин)

Опыт, №	ПЭ, г	$(C_5H_5)_4Zr$, ммоль	Растворитель	Al:Zr	H_2 , %	Выход ПЭ	
						г	кг/г Zr
1	3.8266	0.0023	Толуол	4350	0	65.5	312
2	0.6858	0.0004	>>	25000	0.9	15.7	431
3	3.5473	0.0021	Гексан	4683	0	9.1	47
4	1.7641	0.0045	>>	10000	0	51.0	125
5	1.2153	0.0031	>>	25000	0	73.2	260

Выбор гексана в качестве растворителя, альтернативного обычно используемому в реакциях полимеризации олефинов толуолу, был обусловлен тем, что алифатические растворители являются более удобными при проведении промышленных процессов, нежели ароматические. При прочих равных условиях замена толуола на гексан вызывает понижение производительности системы более чем в 2 раза. Этот факт может быть объяснен различием поляризующей способности растворителей по отношению к предшественникам активных центров полимеризации, однако не следует исключать и возможность вымывания катализатора с поверхности носителя, которое также может проходить с различной скоростью в зависимости от растворимости катализатора. Установлено, что добавление водорода в газовую фазу реактора (0.9 об. %), как и в случае растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr + MAO$ приводит к увеличению производительности катализатора.

Для полученных полимеров был установлен дисперсный состав и для каждой из фракций, если это было возможно, были определены насыпная плотность, истинная плотность и показатель текучести расплава (табл. 4.5 и 4.6).

Таблица 4.5. Влияние природы катализатора и условий полимеризации на дисперсный состав, насыпную плотность, истинную плотность продуктов, полученных в процессе полимеризации этилена или сополимеризации его с 1-гексеном в среде смесей гексана с 1-гексеном (0.2 л) при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа и $[Al] = 77$ ммоль/л

Опыт, №	Содержание частиц (мас.%) с D, мм			Насыпная плотность (г/л) для частиц с D, мм			Плотность частиц г/см ³	Истинная плотность, г/см ³
	<0.5	0.5-1.0	>1.0	<0.5	0.5-1.0	>1.0		
1	40.7	36.7	22.6	180	200	270	0.29-0.42	
2	25.5	23.9	50.6	200	200	220	0.31-0.34	
3	33.3	17.1	49.6	220	230	240	0.34-0.37	
4	3.1	3.9	93.0	-	-	412		
5	7.6	6.8	85.6			330	0.50	0.920
6	Не делили на фракции					280		0.934
7	Не делили на фракции					342	0.55	0.930
8		8.2	91.8			235		
9	-	14.3	85.7	-	-	339		
10	21.8	-	78.2	-	-	126		
11	-	16.4	83.6	-	-	233	0.32	0.946
12	-	15.4	84.6	-	-	117	0.18	0.946
13	-	10.1	89.9	-	-	162	0.29	0.946
15	15.6	10.0	74.4	-	-	197		
16	-	17.6	82.4			145		
17		18.9	81.1			102		

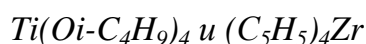
Таблица 4.6. Влияние природы катализатора и условий полимеризации на ПТР и деформационно-прочностные свойства продуктов, полученных в процессе полимеризации этилена или сополимеризации его с 1-гексеном в среде смесей гексана с 1-гексеном (0.2 л) при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа и $[Al] = 77$ ммоль/л

Опыт, № *	ПТР, (г/10 мин) для частиц с D, мм			σ_p , МПа	ϵ , %	Выход поли- мера, г
	<0.5	0.5-1.0	>1.0			
1	0.072 (5) 0.343 (10)	0.043 (5) 0.159(10)	0.135(5) 0.255 (10)	28.2	10	61.9
2	0.0325 (5) 0.1266(10)	0.0144(5) 0.0444 (10)	н/т (5) 0.052 (10)	21.3	340	81.7
3	0.526(2) 2.551 (5)	0.646 (2) 2.381 (5)	0.485 (2) 1.756(5)	30.0	5	69.6
4	-	-	-	11.4	10	129.5
5		4.867 (2)	3.422(2)	16.0	210	66.0
6	-	-	1.141 (2)	27.0	690	26.5
7	-	-	1.838(2)	21.0	420	53.6
8		0.331(2) 1.705(5) 4.535 (10)	0.671 (2) 1.205(5) 3.048 (10)			67.0
9	-	2.622 (2) 4.720 (5)	1.982(2) 4.351 (5)			108.2
11	-	0.33 (2) 1.02(5)	0.29 (2) 0.43 (5)	14.6	180	77.5
12	-	0.08 (2) 0.51 (5)	н/т (2) 0.23 (5)	17.7	450	42.2
13	-	0.10(2) 0.32 (5)	0.10(2) 0.33 (5)	15.0	390	76.1
14	1.640(10)	0.754(10)	0.816(10)			70.0
15	-	1.918(10)	1.670(10)			51.6
17	н/т (2) 0.058 (5)	-	н/т (2) 0.050 (5)			24.4

Примечание. Цифрами в скобках обозначена нагрузка в кг

* Номера опытов – по табл. 4.5

2. Бифункциональные системы димеризации-сополимеризации этилена на основе



Линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) благодаря многим уникальным физическим свойствам и эксплуатационным характеристикам является одним из важнейших крупнотоннажных полиолефинов.

ЛПЭНП обычно получают путем сополимеризации этилена с бутеном-1 или с гексеном-1. Для этого необходимо иметь независимое производство указанных сомономеров. Сложность получения и выделения олефиновых сомономеров создает дополнительные трудности при производстве ЛПЭНП, и для упрощения технологической схемы процесса было предложено [192] проводить процесс димеризации этилена в бутен-1 и дальнейшую его сополимеризацию с этиленом в одном реакторе под действием бифункциональных (гибридных, tandemных) катализаторов.

Для проверки предположения о возможности создания бифункциональных каталитических систем, включающих НМЦК на основе $(C_5H_5)_4Zr$ было проведено тестирование совместимости двух КМК: $Ti(Oi-C_4H_9)_4$ – МАО и $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО. Первая позволяет получать бутен-1 из этилена с селективностью более 90% [225]. Металлоценовый компонент $((C_5H_5)_4Zr)$ в комбинации с МАО позволяет проводить полимеризацию и сополимеризацию этилена с высокой производительностью, при этом различная степень включения бутена-1 в полимер позволяет получать под действием этой системы полиэтилены низкой, средней и высокой плотности с широкими пределами регулирования молекулярной массы полимера при сохранении узкого ММР. Предполагалось, что одновременное функционирование двух указанных каталитических систем в одном реакторе позволит получать сополимеры этилена с бутеном-1 с различным содержанием последнего. Это ведет к регулированию разветвленности, а также плотности и деформационно-прочностных свойств сополимера.

Результаты экспериментов по полимеризации этилена под действием описанной бифункциональной системы приведены в табл. 4.7

Таблица 4.7. Полимеризация этилена под действием системы $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4 - (\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr} - \text{MAO}$ в растворе толуола при температуре 60 °С, давлении этилена 0.6 МПа и концентрации $[\text{Al}] = 77$ ммоль/л

Опыт №	$[\text{Ti}(\text{On-Bu})_4]$, моль/л	$[(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}]$, моль/л	Расход C_2H_4 , г	Выход полимера, г.	Свойства сополимеров		
					$\text{CH}_3/1000\text{CH}_2$	$T_{\text{пл}}$	% крист.
1	0	$4 \cdot 10^{-5}$	20,4	20,4	0	137.9	56
2	0,004	-	60,9	0,1	-	-	-
3	0,004	$2 \cdot 10^{-5}$	46,6	3,3	160	130.3	22
4	0,001	$2 \cdot 10^{-5}$	11,6	11,6	19	135.2	52
5	0,002	$4 \cdot 10^{-5}$	14,7	14,2	17	136,9	43
6	0,002	$4 \cdot 10^{-5}$	16.8	16.6	70	135.1	46
7	0,003	$6 \cdot 10^{-5}$	12.4	12,4	-	143,9	45
8	0,002	$4 \cdot 10^{-5}$ НМЦК	19,9	5,5	30	132.7	28
9	0,003	$6 \cdot 10^{-5}$ НМЦК	15,6	14,6	30	139,1	48
10	0,004	$6 \cdot 10^{-5}$ НМЦК	21,9	9,3	40	126.0	27
11	0.008	$4 \cdot 10^{-4}$ НМЦК	36.3	36.3	23	129.4	44
12	0,006	$6 \cdot 10^{-5}$ НМЦК	51,4	3,27	43	134.7	27
13	0,003	$6 \cdot 10^{-5}$ НМЦК	10,5	10,5	56	137.0	43
14	0,003	$6 \cdot 10^{-5}$ НМЦК	13,8	13.8	46	142,1	46

НМЦК – в опыте был использован НМЦК приготовленный с использованием в качестве носителя силикагеля Davison 952 по методике, описанной выше. В остальных опытах использовалась растворимая гибридная каталитическая система.

Из приведенных данных видно, что гибридные каталитические системы типа $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4 - (\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr} - \text{MAO}$ могут функционировать в растворе толуола при использовании в качестве активатора MAO или смеси MAO – ТИБА, при этом регулирование соотношения компонентов гибридной каталитической системы по данным ИК-спектроскопии позволяет получать сополимеры содержащие до 5 мол. % сомономера. При проведении реакции в растворе отмечено подавление активности металлоценового компонента каталитической системы $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4$. Нанесение металлоценового компонента на поверхность силикагеля позволяет увеличить производительность каталитической системы до значений, сравнимых с наблюдаемыми в случае гетерогенизированной системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr} - \text{MAO}$ в отсутствие $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4$. При этом процентное содержание α -олефина в сополимере остается высоким.

При рассмотрении кинетических закономерностей полимеризации этилена под действием каталитической системы $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4 - \text{MAO} - (\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ (рис. 4.2) можно сделать вывод о том, что концентрация $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4$ влияет на протекание процесса не только количественно, но и качественно. Так, при больших концентрациях $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4$ происходит накопление в газовой фазе реактора бутена-1 (рис. 4.2а кривая 2), а при малых концентрациях $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4$ – наоборот, уменьшение его концентрации в ходе процесса (рис. 4.2б кривая 4).

Использование нанесенного цирконоценового катализатора при мольном отношении $\text{Ti}/\text{Zr} = 1000$ (табл. 4.7, опыт 12) позволило добиться стационарной равновесной концентрации бутена-1 в системе, которая поддерживалась в процессе полимеризации в течение часа (рис. 4.2 в). Это говорит о возможности создания под действием предложенных гибридных каталитических систем сополимеров этилена с бутеном-1 с высокой степенью композиционной однородности.

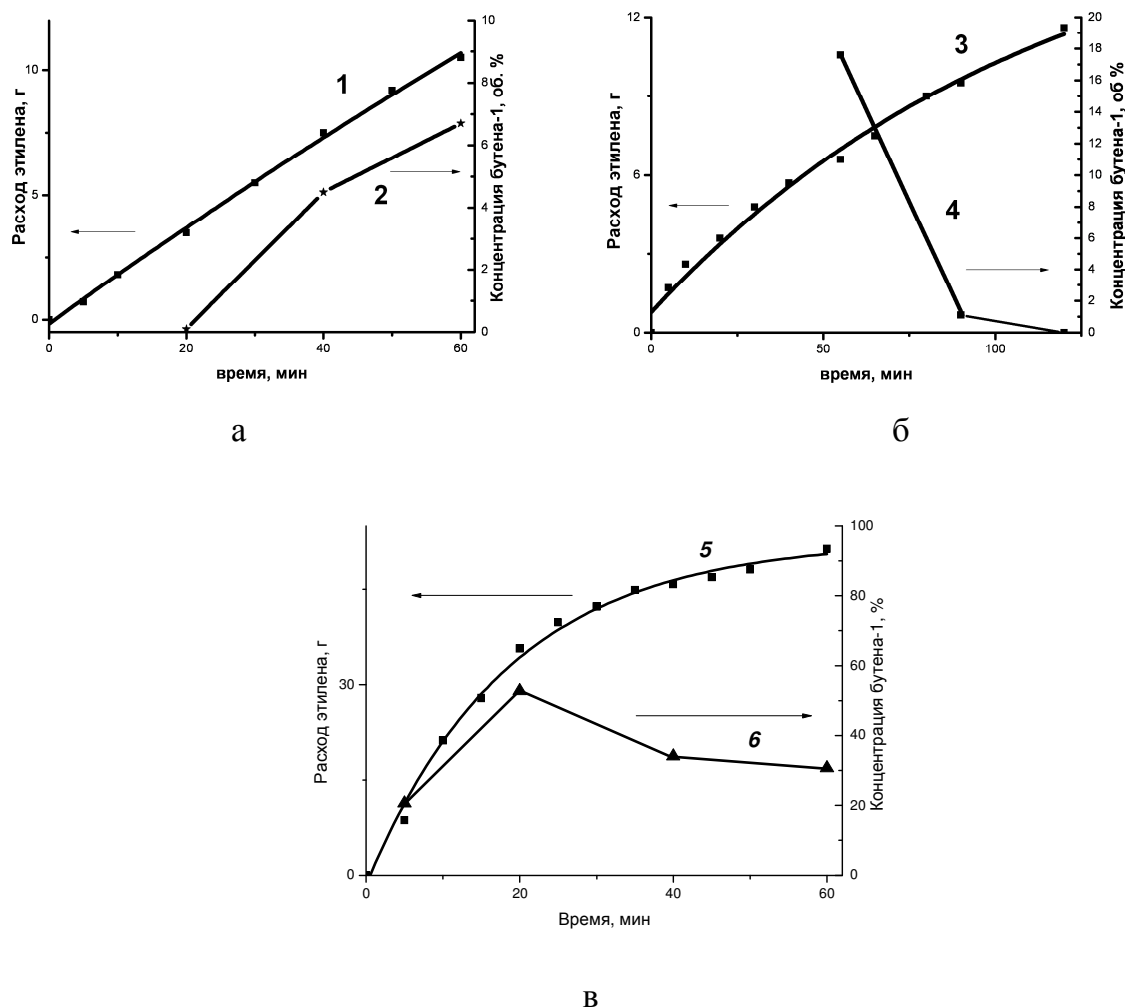
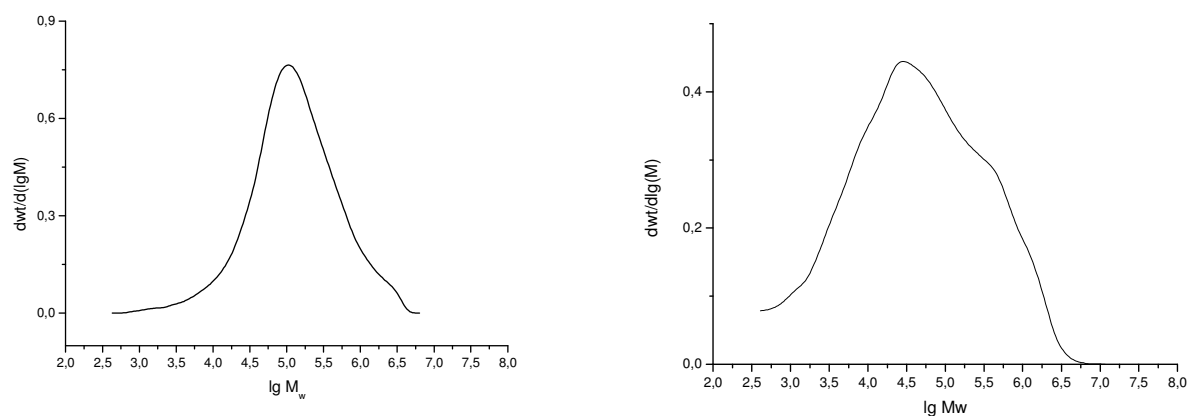


Рисунок 4.2. Кинетические закономерности полимеризации этилена под действием системы $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4 - \text{MAO} - (\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$. Условия полимеризации см. в табл. 4.7 опыт 13 (рис. а) опыт 4 (рис. б) опыт 12 (рис. в)

Добавки различных металлоорганических соединений, как и в случае полимеризации этилена под действием растворимой каталитической системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr} - \text{MAO}$ позволяют снизить расход дорогостоящего сокатализатора (MAO) и регулировать ММР получаемого сополимера. При изучении ММ характеристик получаемых продуктов было установлено, что все полученные сополимеры характеризуются широким ММР, что свидетельствует о наличии в каталитической системе нескольких типов активных центров полимеризации. Это может служить основанием для предположения о том, что титансодержащий комплекс также является предшественником АЦ полимеризации. На рис. 4.3 показаны кривые ММР

для двух образцов сополимеров, полученных под действием бифункциональных каталитических систем $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4 - \text{MAO} - (\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ и $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4 - (\text{MAO} + \text{Et}_2\text{Zn}) - (\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$



а

б

Рисунок 4.3 ММР полиолефинов, полученных под действием каталитических систем $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4 - \text{MAO} - (\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ (а) и $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4 - (\text{MAO} + \text{Et}_2\text{Zn}) - (\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ (б). Условия получения: среда – толуол (0.2 л) температура 60 °С, давление этилена 0.6 МПа, $[\text{Ti}(\text{On-Bu})_4] = 0.004$ моль/л, $[(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}] = 6 \times 10^{-5}$ моль/л, $[\text{Al}] = 77$ ммоль/л, $[\text{Et}_2\text{Zn}] = 77$ моль/л (опыт б)

Из рисунка 4.3 видно, что модифицирование системы $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4 - \text{MAO} - (\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ диэтилцинком наряду с уменьшением молекулярной массы продукта (с $M_w = 297000$ до $M_w = 213000$) приводит к уширению ММР (коэффициент полидисперсности увеличивается от 7 до 29). Очевидно, что полиэтилен, 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 (последнее наиболее вероятно при восстановлении исходного $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4$ диэтилцинком с образованием производных трехвалентного титана). Исходя из этого, можно сделать вывод о различном влиянии добавки диэтилцинка на процесс полимеризации, протекающий с участием различных типов АЦ, образующихся в каталитической системе.

Кривые ДСК полимеров, полученных под действием упомянутой бифункциональной системы, приведены на рис. 4.4. Как видно из рисунка, с

увеличением мольного отношения Ti/Zr в системе уменьшается степень кристалличности и температура плавления полимера. Появление размытого пика в низкотемпературной области указывает, по-видимому, на высокую композиционную неоднородность полимеров, что связано с нестационарной кинетикой образования и расходования бутена-1 в процессе полимеризации.

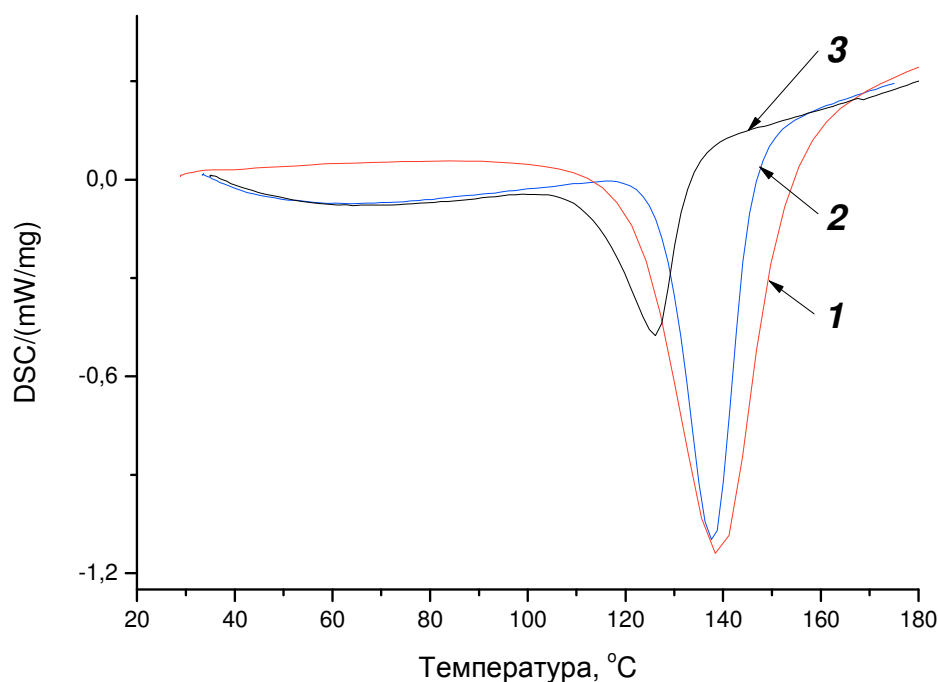


Рисунок 4.4. Кривые ДСК полимеров, полученных под действием растворимой системы $Ti(On-Bu)_4 - MAO - (C_5H_5)_4Zr$. $Ti/Zr = 0$ (**1**); 50(**2**); 67 (**3**)

Анализ полученных в главе 4 данных позволяет сделать следующие выводы.

Продукты полимеризации этилена под действием нанесенных МЦК в насцентном состоянии представляют собой однородные полидисперсные порошки, а повышение содержания $(C_5H_5)_4Zr$ в нанесенных МЦК способствует повышению размера частиц в продукте.

Насыпная плотность насцентных полимеров изменяется в пределах 100-400 г/л. Истинная плотность в 1.54 раза выше насыпной плотности.

Изменение природы катализатора и условий полимеризации позволяет в широких пределах регулировать показатель текучести расплава (ПТР) и молекулярно-массовое распределение получаемых полимеров. Под действием

наиболее высокоактивных нанесенных МЦК обычно образуются полимеры с низким значением ПТР (табл. 4.6) и, видимо, с очень высокой ММ.

Изменение природы компонентов нанесенных МЦК и условий полимеризации дает возможность регулировать истинную плотность полимеров от 0.92 до 0.97 г/мл и получать ПЭ низкой, средней и высокой плотности.

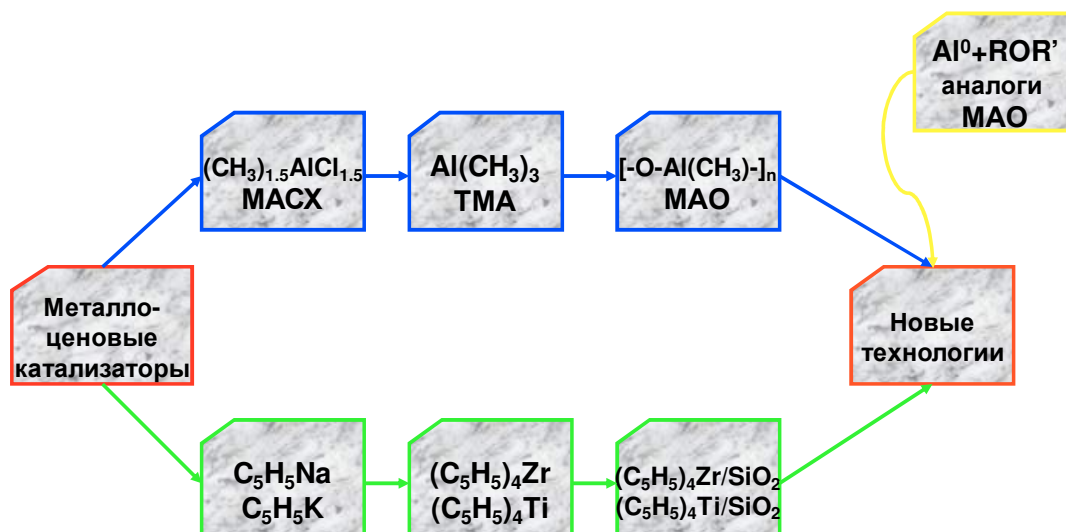
Деформационно-прочностные свойства синтезированных полимеров изменяются в пределах, характерных для ПЭНП и ПЭ средней плотности.

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

Выводы по главе 4:

1. С применением различных методик получены представительные образцы гетерогенизированных металлоценовых катализаторов, включающих $(C_5H_5)_4Zr$. Показано, что полученные катализаторы проявляют высокую (свыше 10 кг ПЭ / г катализатора) активность в процессе полимеризации этилена и сополимеризации его с гексеном-1 в суспензионном режиме. Показано также, что наилучшим носителем для изученных катализаторов является SiO_2 .
2. Изучен характер влияния сомономера (гексена-1) на кинетические закономерности полимеризации этилена под действием гетерогенизированных катализаторов и свойства получаемых продуктов. Предложено объяснение эффекта ускорения полимеризации в присутствии гексена-1.
3. Обоснована возможность создания гибридных каталитических систем димеризации – сополимеризации этилена, включающих $Ti(On-Bu)_4$, $(C_5H_5)_4Zr$ и MAO. Изучены свойства сополимеров, полученных под действием этих систем.

Следует отметить, что внедрение новых катализаторов – сложная технологическая задача даже для крупнейших мировых компаний, занимающихся производством полиэтиленовых 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 $(C_5H_5)_4Zr$, $(C_5H_5)_4Ti$ и MAO.

1. Характеристика основных стадий полимеризации на основе кинетических наблюдений

Установление стадийного механизма полимеризации этилена под действием металлоценовых каталитических систем является сложной фундаментальной задачей, решение которой позволит прогнозировать свойства каталитических систем и тонко регулировать процесс полимеризации [9]. Сложность задачи обусловлена, в первую очередь, сложностью процессов полимеризации углеводородных мономеров под действием КМК (и, в частности, МЦК). Указанные процессы включают два типа реакций: 1) собственно каталитическую реакцию, приводящую к образованию полимера; 2) реакции в катализаторе (образование, эволюция, дезактивация АЦ; процессы ограничения и обрыва цепи).

Для упрощения задачи представляется перспективным использование модельных систем, в которых не протекают отдельные реакции (к примеру, передача цепи, алкилирование) и расчленение совокупности реакций на реакции катализатора и каталитическую реакцию. В частности, наличие в предшественниках активных центров $\sigma-Zr-C$ -связи исключает необходимость алкилирования металлоцена и тем самым упрощает стадийный механизм процесса. Такими системами являются системы $(C_5H_5)_4Zr - MAO$ и $(C_5H_5)_4Ti - MAO$, включающие металлоценовые соединения с одной $((C_5H_5)_4Zr)$ [3] и двумя $((C_5H_5)_4Ti)$ [49] $\sigma-M-C$ связями.

Необходимо отметить, что кинетика каталитической реакции в некоторой степени отражает реакции в катализаторе. Это необходимо учитывать и использовать при рассмотрении отдельных стадий процесса полимеризации под действием КМК.

При рассмотрении закономерностей полимеризации этилена и гексена-1 под действием растворимых каталитических систем, включающих $(C_5H_5)_4Zr$ и $(C_5H_5)_4Ti$, представленных в главе 3 можно сделать следующие основные выводы, на которые мы будем опираться при дальнейшем изучении механизма полимеризации:

- 1) Отсутствие индукционного периода реакции полимеризации этилена под действием каталитических систем $(C_5H_5)_4Zr - MAO$ и $(C_5H_5)_4Ti - MAO$ указывает на высокую скорость образования активных центров полимеризации в

обеих системах (рис. 3.1 – 3.3). Тем не менее, S-образный вид кривых поглощения этилена в случае полимеризации под действием системы $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО указывает на более сложный механизм образования АЦ в этой системе по сравнению с системой $(C_5H_5)_4Ti$ – МАО (рис. 3.3)

- 2) Скорость реакции полимеризации этилена и гексена-1 под действием системы $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО имеет порядок по концентрации мономера >1 (рис. 3.4, 3.11), что также указывает на сложный механизм образования АЦ, в котором принимают участие молекулы мономера.
- 3) Сравнение эффективной константы скорости роста полимерной цепи, рассчитанной для полимеризации этилена при $60^\circ C$ в среде *n*-гексана под действием каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО в предположении, что число АЦ полимеризации равно исходной концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ ($k_p^{эф} = 1000$ л/моль×с) с литературными данными, полученными для систем $VOCl_3-Al(i-C_4H_9)_3$ и $VCl_4-Al(i-C_4H_9)_2Cl$ при $40^\circ C$ в среде *n*-гептана ($k_p = 14000$ л/моль×с) [12] позволяет сделать предположение о том, что концентрация АЦ в системе, включающей $(C_5H_5)_4Zr$ как минимум на порядок ниже общей концентрации $[Zr]$.
- 4) Преимущественным каналом передачи цепи при полимеризации этилена под действием каталитических систем, включающих $(C_5H_5)_4Zr$ и $(C_5H_5)_4Ti$, по-видимому, является передача цепи на АОС. Подтверждением этому служат высокая степень насыщенности образующихся полимеров (в ИК-спектрах которых нами не были найдены полосы $\nu = 890, 910, 970$ см⁻¹, обусловленные колебаниями C=C связей) и изменение ММ полимеров под действием АОС и МОС других непереходных металлов (см. раздел 5 главы 3)
- 5) Влияние природы АОС, добавленного к каталитической системе $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО или $(C_5H_5)_4Ti$ – МАО (см. раздел 5 главы 3) на активность и ММ характеристики полимеров может служить подтверждением того, что АЦ полимеризации включают молекулы или фрагменты молекул АОС. При этом, активирующее действие некоторых АОС (например, ТИБА, см. табл. 3.8) однозначно подтверждает, что эффект добавок АОС не может быть объяснен только лишь увеличением скорости передачи цепи на АОС.

Для подтверждения высказанных предположений и составления более полной картины механизма полимеризации этилена под действием каталитических систем,

включающих $(C_5H_5)_4Zr$ и $(C_5H_5)_4Ti$, нами были проведены дополнительные исследования с использованием комплекса физико-химических методов.

2. Спектроскопические исследования

Спектроскопические исследования широко используются для установления структуры активных центров металлоценовых и постметаллоценовых катализаторов полимеризации олефинов [226, 227] и описания механизма взаимодействия компонентов каталитических систем между собой и с молекулами мономера [56]. Для этих целей наиболее широкое применение нашли молекулярная (УФ – видимая [227, 228] и, в недавних работах, ИК-спектроскопия [229]) и ядерная магниторезонансная спектроскопия [226]

Спектроскопия в УФ и видимой области, в отличие от спектроскопии ЯМР, позволяет изучать металлоценовые каталитические системы полимеризации при низких концентрациях металлоцена (для метода ЯМР порог чувствительности составляет порядка 10^{-3} моль/л) и больших мольных соотношениях Al/Zr [230]

Наличие хромофорных ароматических лигандов в составе металлоценовых комплексов делает возможным использование электронной спектроскопии для изучения взаимодействий в системах, включающих эти комплексы. В основном, поглощение металлоценовых комплексов в УФ- и видимой области связано с электронными переходами в возбужденные состояния с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ) [53]. В случае d^0 металлоценовых производных ПЗЛМ наблюдается при переносе электрона между граничными орбиталями, одна из которых локализована на Cr лиганде (ВЗМО), а другая сформирована d-орбиталями переходного металла (НСМО) [231]

Метод ЯМР на ядрах 1H и ^{13}C , в отличие от метода электронной спектроскопии отличается меньшей чувствительностью, и не позволяет наблюдать за процессами, происходящими в металлоценовых каталитических системах в условиях, приближенных к реальным условиям катализа полимеризации ($[Zr] = 10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л, Al/Zr = 1000 – 10000). Однако, достоинством этого метода является несравнимо большая информативность при описании строения наблюдаемых с его помощью частиц. В пионерских работах Тритто и Бохмана [232; 214] 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. На основании сравнения химических сдвигов этих частиц с известными подобными соединениями, охарактеризованными методом рентгеноструктурного анализа, им было приписано следующее строение:

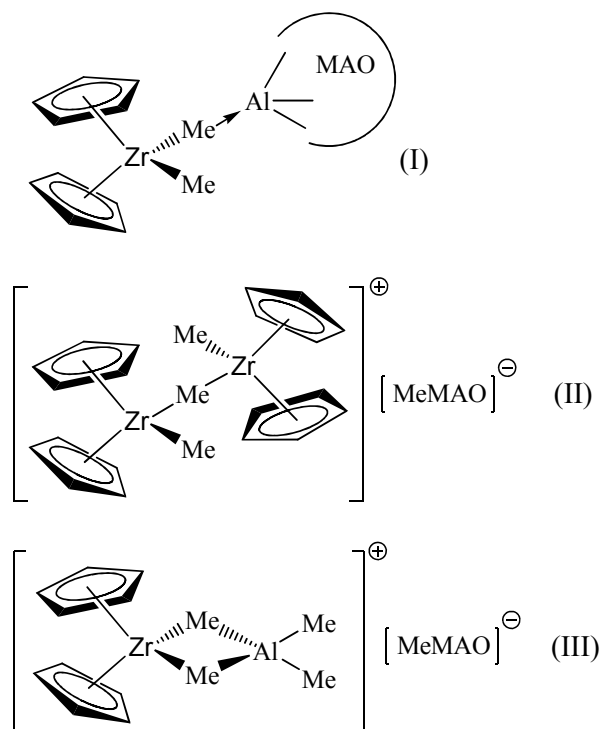


Схема 5.1. Предполагаемое строение интермедиатов, образующихся в металлоценовых каталитических системах полимеризации [233].

В ряде работ [234, 235, 165] приведены данные исследований (в том числе методом ЭПР), однозначно свидетельствующие о возможности восстановления переходного металла в системах, содержащих металлоценовые производные Zr или Ti и алюминийорганические соединения. При этом показано [235, 233], что восстановление переходного металла протекает быстрее в присутствии молекул мономера.

2.1. Спектры системы $\text{Cr}_4\text{Zr} - \text{MAO}$ в УФ-видимой области.

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 [236, 56]. По сравнению с электронными спектрами родственного d^0 бисциклопентадиенилцирконий дихлорида Cr_2ZrCl_2 , спектры поглощения Cr_4Zr сдвинуты в высокоэнергетическую область.

В молекулах диметилированных цирконоценовых производных (Cr_2ZrMe_2) 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 [237, 238]. 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 – МАО нами, даже при малых мольных соотношениях $\text{Al/Zr} = 10 - 20$ не наблюдался гипсохромный сдвиг, наблюдавшийся Дефье с соавт. [55] и объясняемый ими как следствие процесса алкилирования металлоцена АОС. Этот факт подтверждает близость основных энергетических состояний Cr_4Zr и Cr_3ZrMe (Cr_2ZrMe_2), которые могут образовываться в рассматриваемой системе после наступления равновесия Шленка.

После смешения растворов Cr_4Zr и МАО 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. 5.1). Отмечено, что максимальная концентрация продукта (1) в системе достигается через 60 мин после начала реакции. 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, т.е. образование (2) сопровождается расходом продукта (1) (рис. 5.2). При этом при рассмотрении наложенных спектров, полученных через различные промежутки времени после начала реакции (рис. 5.1) не было найдено изобестической точки, что указывает на сложный процесс превращения (1) в (2). Отсутствие изобестической точки в данном случае может быть объяснено также одновременным с основным процессом образованием в системе продуктов, в которых хромофорный циклопентадиенильный лиганд связан с атомом Al МАО (ТМА). Последовательный во времени переход (1) в (2), впервые

наблюдавшийся нами экспериментально, является прямым подтверждением механизма «двойной активации» металлоцена МАО, впервые предложенного на основании рассмотрения кинетических закономерностей полимеризации в [239, 240].

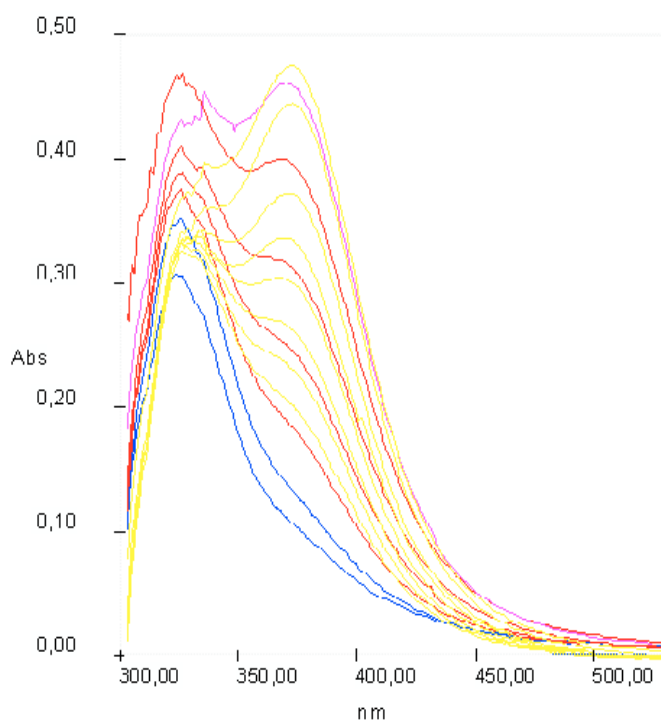


Рисунок 5.1. Вид электронных спектров системы Cp_4Zr – МАО и их изменение во времени.

Большинство авторов, изучавших спектры металлоценовых каталитических систем полимеризации в УФ и видимой области, отмечают, что продукты (1) и (2) образуются при комнатной температуре быстро (за время менее 5 минут). Медленное образование этих продуктов в случае системы Cp_4Zr – МАО (максимум оптической плотности достигается через 50 – 60 мин при температуре 60°C, см. рис. 5.2) может быть связано с высокой устойчивостью фрагмента $(\pi\text{-Cp})_3\text{Zr}$. Последний, по данным работ [4, 57], не разрушается и при образовании комплекса Cp_4Zr с AlEt_3 (данные РСА).

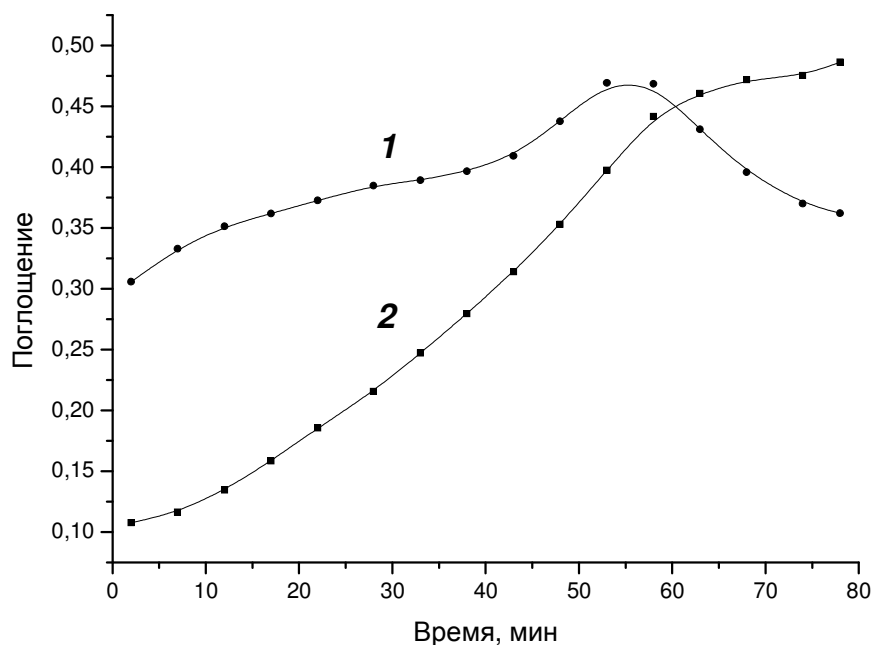


Рисунок 5.2. Кинетические закономерности изменения оптической плотности в электронных спектрах системы Cr_4Zr – МАО при длинах волн $\lambda_1 = 326$ нм (1) и $\lambda_2 = 372$ нм (2)

По истечении некоторого времени концентрация продукта (2) в системе падает, что сопровождается появлением продукта (3) с $\lambda_3 = 514$ нм (рис. 5.3). Это медленный процесс при температурах 20 – 60 °С, но он значительно ускоряется при добавлении олефинового мономера (гексена-1). Судя по данным УФ-видимой спектроскопии, данный процесс сопровождается снижением энергетической щели перехода электрона между ВЗМО и НСМО. В то же самое время, по данным ЭПР-спектроскопии, наблюдается накопление в системе парамагнитных частиц, в которых неспаренный электрон, судя по значениям фактора Ланде ($g = 1.987$) локализован на атоме Zr. Наблюдаемый эффект можно объяснить образованием и более длительным временем жизни восстановленных частиц, содержащих Zr(III) . С другой стороны, к батохромному сдвигу в электронных спектрах может приводить и изменение лигандного окружения атома циркония, сопровождающееся увеличением его координационного числа с 4 до 5. Таким изменением может стать, в частности, гаптотропный переход цикlopентадиенильного лиганда [228].

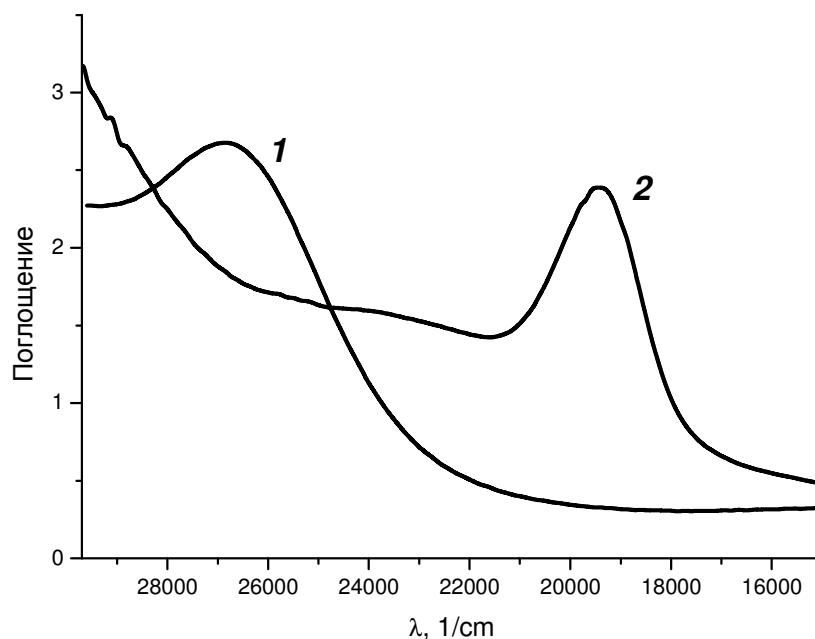


Рисунок 5.3. Изменение электронного спектра системы Cr_4Zr – МАО (1) при добавлении гексена-1 (2)

2.2. ЯМР-спектры

^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 (подтвержденных методом РСА [3, 47]) является следствием стереохимической нежесткости молекулы и объясняется быстрым обменом колец с различным типом координации, незаметным в шкале времени ЯМР-спектрометра [46].

Добавление МАО к раствору Cr_4Zr в толуоле- d^8 приводит к количественному образованию продукта переалкилирования 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: $\delta_{\text{ACr}} = 5.28$ м.д. (15 Н); $\delta_{\text{AMe}} = 0.40$ м.д. (3 Н)). Одновременно с этим наблюдается накопление продукта, который, по-видимому, может быть отнесен к предполагаемой авторами [232] структуре (III) ($\delta_{\text{BCr}} = 6.12$ м.д. (10 Н); $\delta_{\text{BMe}} = -1.00$ м.д. (3 Н)), однако его концентрация составляет менее 5% от концентрации исходного циркониевого комплекса. При добавлении гексена-1 их концентрация увеличивается до 10 мольн. %.

При прибавлении гексена-1 в ^1H -ЯМР спектре реакционной смеси появляются два дополнительных сигнала, смещенных относительно рассмотренных выше в область слабого поля ($\delta_{\text{CCr}} = 6.40$ м.д. (10 Н); $\delta_{\text{CMe}} = 0.49$ м.д. (3 Н)), отвечающих цирконоценовому производному с пониженной электронной плотностью на атоме Zr. Значение хим. сдвига CH_3 группы в этом соединении совпадает со значениями для частиц типа (I), приведенными в работе [238], однако концентрация этих частиц также находится на уровне нескольких процентов от концентрации исходного циркониевого комплекса.

Добавление гексена-1 приводит к появлению двух дополнительных сигналов в низкопольной области (рис. 5.4), которые, по-видимому, являются сигналами протонов метиленовых групп алкильного радикала связанного с атомом Zr после внедрения молекулы гексена-1 по связи Zr-C [241].

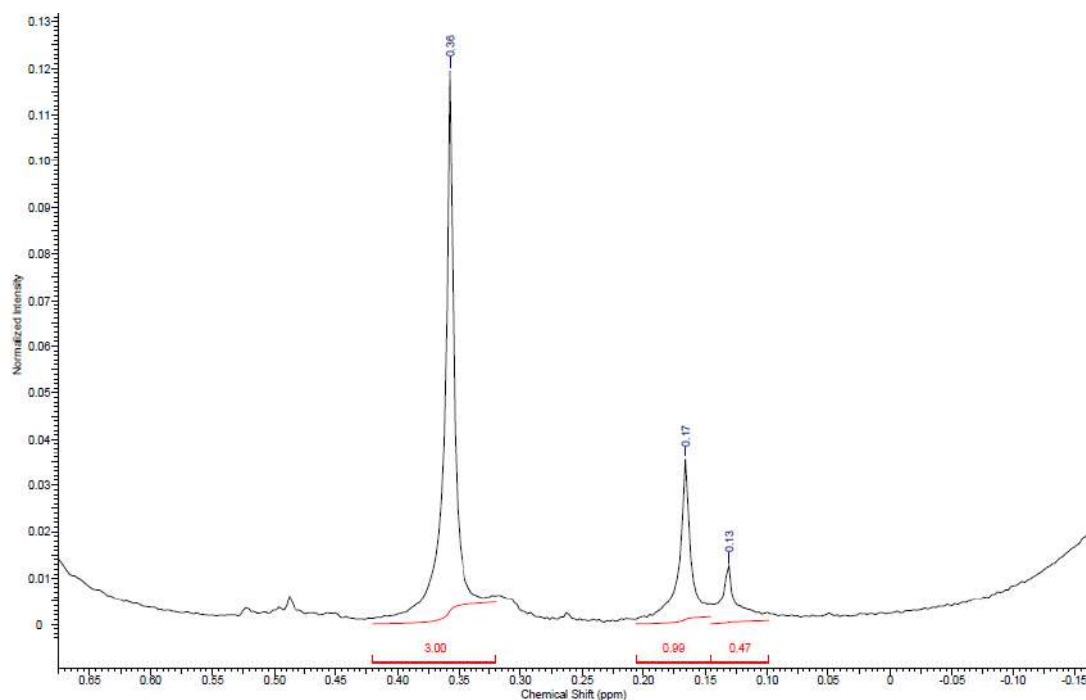


Рисунок 5.4. Вид спектра ^1H – ЯМР смеси Cr_4Zr – МАО – гексен-1 (область протонов метильных групп)

Таким образом, на основании предшествующих данных и данных, полученных в этой работе, 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, по-видимому, возможностью смены типа координации одного из (η^5 -Ср) лигандов с образованием металлалкила, содержащего σ -связь Zr-(C₅H₅) (схема 5.2)

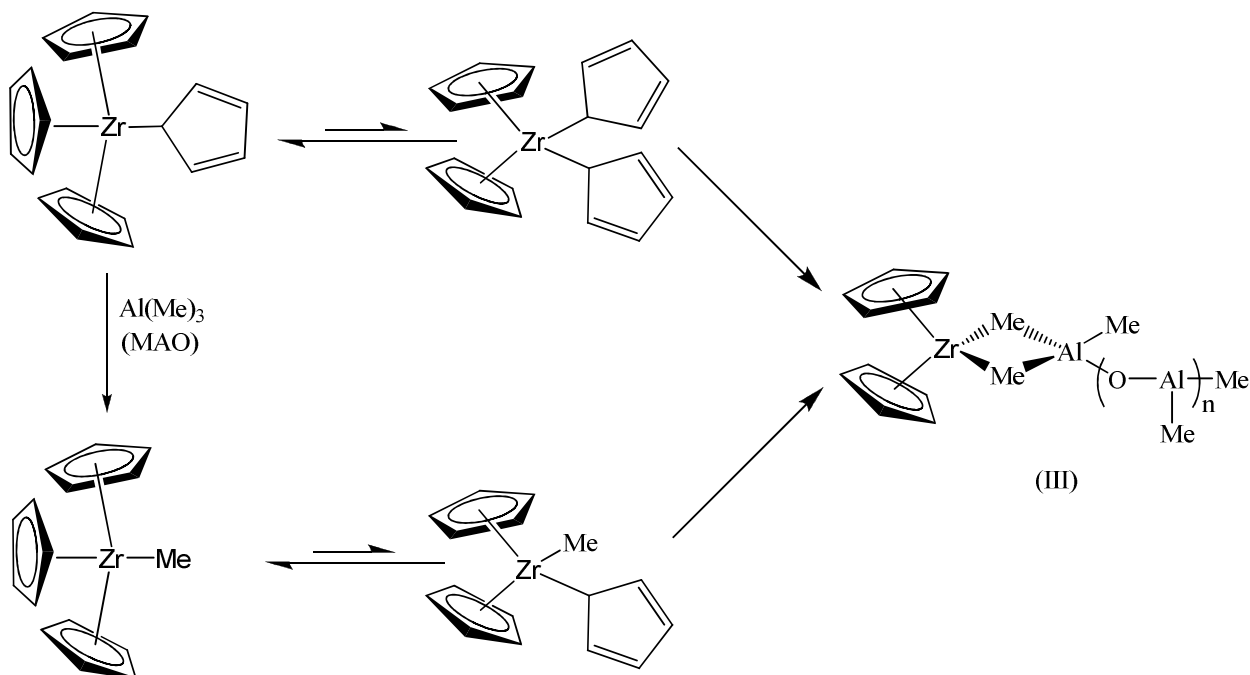
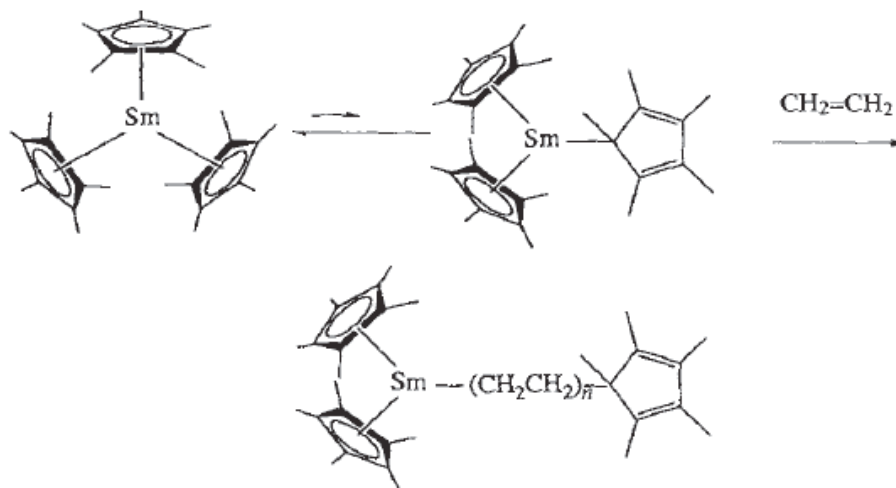


Схема 5.2. Предположительная схема образования гетеробиядерных частиц (III) в системах, включающих Cp_4Zr и MAO

Аналогичное предположение было сделано авторами [199] для объяснения активности (η^5 -C₅Me₅)₃Sm в полимеризации этилена:



О возможности участия триметилалюминия, содержащегося в коммерческих образцах MAO, в образовании АЦ полимеризации свидетельствуют и многочисленные кинетические данные, подтверждающие влияние добавок

триметилалюминия [242] на активность металлоценовых каталитических систем полимеризации.

Значение КССВ в комплексах типа (III) ($J_{C-H} = 120$ Гц) говорит о наличии слабых агостических взаимодействий между металлоцентром и C – H-связью метильной группы, что позволяет сомневаться в недостатке электронной плотности на атоме переходного металла и его катионной природе. В [243] показано, что α -агостическое взаимодействие оказывается выгодным по энергии в результате перестройки валентного состояния переходного металла. Именно это взаимодействие переводит связь металл-углерод в бирадикальное состояние для участия в согласованной реакции внедрения мономера по связи Mt – C, в согласии с гипотезой о координационно-радикальном механизме полимеризации олефинов под действием комплексных металлоорганических катализаторов, выдвинутой в 70-х годах прошлого века Н.М. Чирковым [161].

В недавней работе [244] на основании кинетических данных об образовании и расходовании различных продуктов в системе рац- $Me_2Si(Ind)_2ZrMe_2$ – MAO, полученных методом 1H -ЯМР высокого разрешения в отсутствие и в присутствии мономера (гексена-1) было сделано заключение, что активными частицами в процессе полимеризации являются π -аллильные аддукты $[Me_2Si(Ind)_2Zr(\mu-R)(\mu-Me)AlMe_2]^+$, образующиеся из частиц (III) в результате внедрения молекул мономера по связи Zr-C. Этот вывод подтверждается как соотношением химических сдвигов сигналов частиц, содержащих мостиковые ($\mu-R$)- и ($\mu-Me$)- группы, так и кинетическими закономерностями изменения их концентрации при прибавлении к каталитической системе порций мономера (гексена-1).

2.3. ЭПР-спектры

ЭПР-спектр системы Cr_4Zr – MAO в интервале соотношений $Al/Zr = 100 - 10000$ представляет собой синглетную линию с g-фактором 1,997 и разрешенной СТС от атомов ^{91}Zr ($a_{Zr} = 19$ Гс, ^{91}Zr , 11.23%, $I = \frac{5}{2}$), что отвечает восстановлению металлоценового производного циркония, входящего в её состав до производных, содержащих цирконий в трехвалентном состоянии [235]. Процесс протекает очень медленно при комнатной температуре, но при 60°C накопление максимального количества наблюдаемых парамагнитных частиц происходит в течение 60 мин.

Добавление к системе Cr_4Zr – МАО десятикратного по отношению к концентрации циркония мольного избытка гексена-1 либо октена-1 приводит к резкому увеличению (до 10 раз) в системе концентрации парамагнитных частиц, наблюдаемых методом ЭПР при остающемся неизменным g-факторе, что указывает на более глубокое восстановление цирконоценового производного МАО в присутствии α -олефина.

ЭПР-спектр системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ti}$ – МАО в интервале мольных соотношений $\text{Al/Ti} = 100 - 10000$ содержит три основных линии с g-факторами 1.956 (I), 1.980 (II) и 1.982 (III) (рис. 5.5), интенсивность которых при комнатной температуре постепенно возрастает в течение 2 часов. При температуре 60°C эти линии достигают максимума интенсивности практически мгновенно. Появление сигналов ЭПР с соответствующими g-факторами в системах, содержащих титаноцены и алюминийорганические соединения (АОС) отмечалось ранее многими авторами (см., например [245, 246]), и свидетельствует об образовании гетеробиядерных титано(III)ценовых производных, в состав которых входит остаток молекулы АОС:

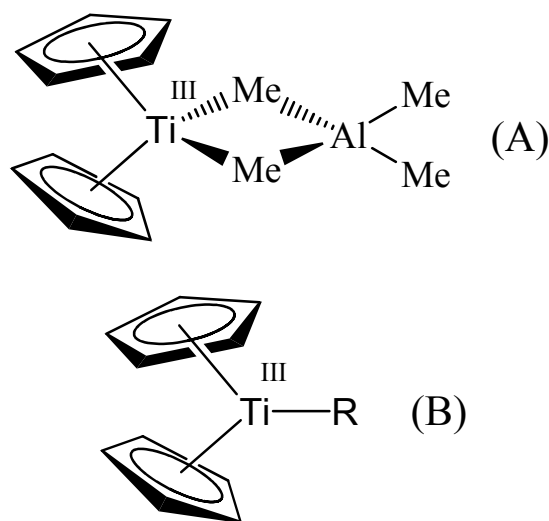


Схема 5.3. Возможные структуры комплексов, образующихся при восстановлении титаноценов АОС.

В случае системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ti}$ – МАО мы не наблюдали в спектрах ЭПР образующихся частиц разрешенной СТС от атома Al, что согласуется с данными работы [245]. В случае образования подобного соединения с $(\mu\text{-Cl})_2$ мостиками авторами [246] наблюдалась СТС с $a^{\text{Al}} = 3.7$ Гс.

Образование соединений типа (A) (схема 5.3) в ходе взаимодействия титаноценовых производных с МАО подтверждается и данными работы [247]

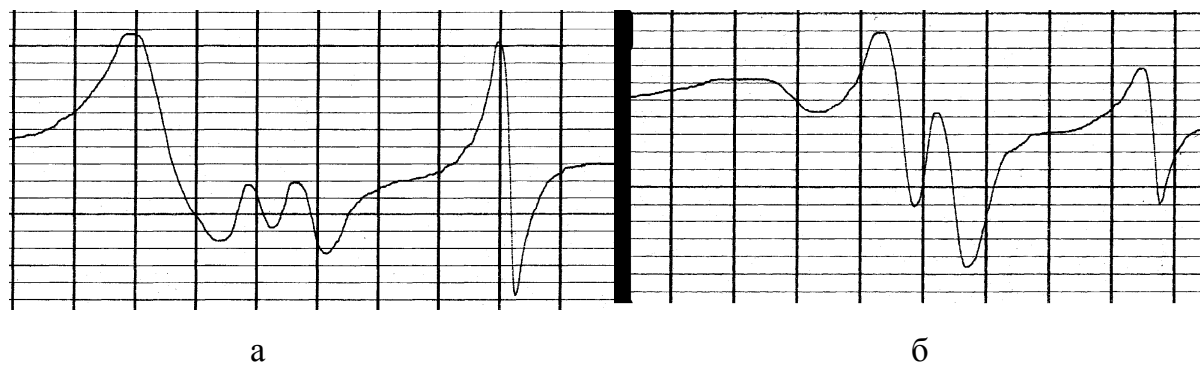


Рисунок 5.5. Вид спектров ЭПР системы $C_5H_5)_4Ti - MAO$ в отсутствие (левый спектр) и в присутствии (правый спектр) гексена-1

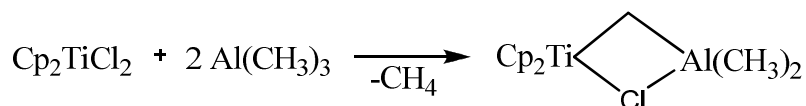
Как отмечают авторы [248] сигналы ЭПР производных трехвалентного титана в тетраэдрическом лигандном окружении характеризуются значениями $g = 1.978 - 1.980$, в то время как сигналы со значениями $g = 1.950 - 1.957$ ассоциируются с трехкоординационными атомами Ti. Исходя из этого, можно предположить, что сигнал (III) принадлежит титановому производному вида (B) (схема 5.3), в то время как сигналы (I) и (II) отвечают структурам типа (A).

Добавление к системе $(C_5H_5)_4Ti - MAO$ десятикратного по отношению к концентрации титана мольного избытка гексена-1 либо октена-1 приводит изменению вида спектра ЭПР системы. Вначале наблюдается резкое уменьшение интенсивности сигнала (I) и увеличение сигналов (II) и (III) (рис. 5.5). В дальнейшем, в течение часа наблюдается плавное увеличение интенсивности сигнала (I) и уменьшение интенсивности сигналов (II) и (III), т.е. система возвращается в исходное состояние. По-видимому, это связано с переходом части атомов титана из трехкоординационной тригональной формы в четырехкоординационную тетраэдрическую, что свидетельствует о координации гексена-1 на атомах трехвалентного титана.

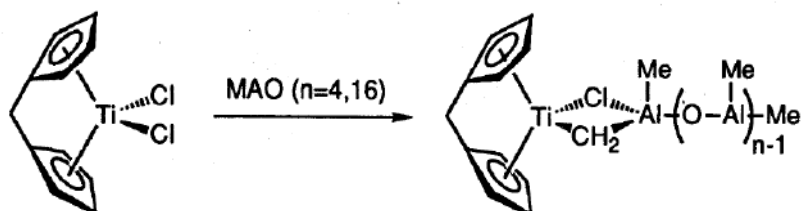
Металлоценовые производные Zr^{III} также могут образовывать структуры типа А при взаимодействии с АОС. Невысокая концентрация производных Zr^{III} , наблюдаемая методом ЭПР, является следствием образования димерных бирадикальных пар Zr^{III} / Zr^{III} . Факт их образования подтверждается увеличением концентрации наблюдаемого методом ЭПР Zr^{III} в присутствии комплексообразователя (пиридина) [249].

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

Теббе [250, 251], которая, так же, как и взаимодействия в системах $\text{Cp}_4\text{Mt} - \text{MAO}$, сопровождается выделением метана:



Авторами [252] показано, что образование структур, подобных реагенту Теббе возможно и в случае систем титаноцен – полиметилалюмоксан:



Интермедиатами при образовании подобного рода соединений могут являться частицы типа (III), зафиксированные методом ЯМР при изучении систем металлоцен – MAO, в которых возможна перестройка валентного состояния переходного металла с образованием октаэдрического комплекса, что подтверждается наблюдаемыми методом ЯМР агостическими взаимодействиями и расчетом по методу функционала плотности (см. выше).

Таким образом, образование и реакции трехвалентных производных переходных металлов в системах, включающих $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ti}$ и АОС, по нашему предположению, могут быть представлены следующей схемой:

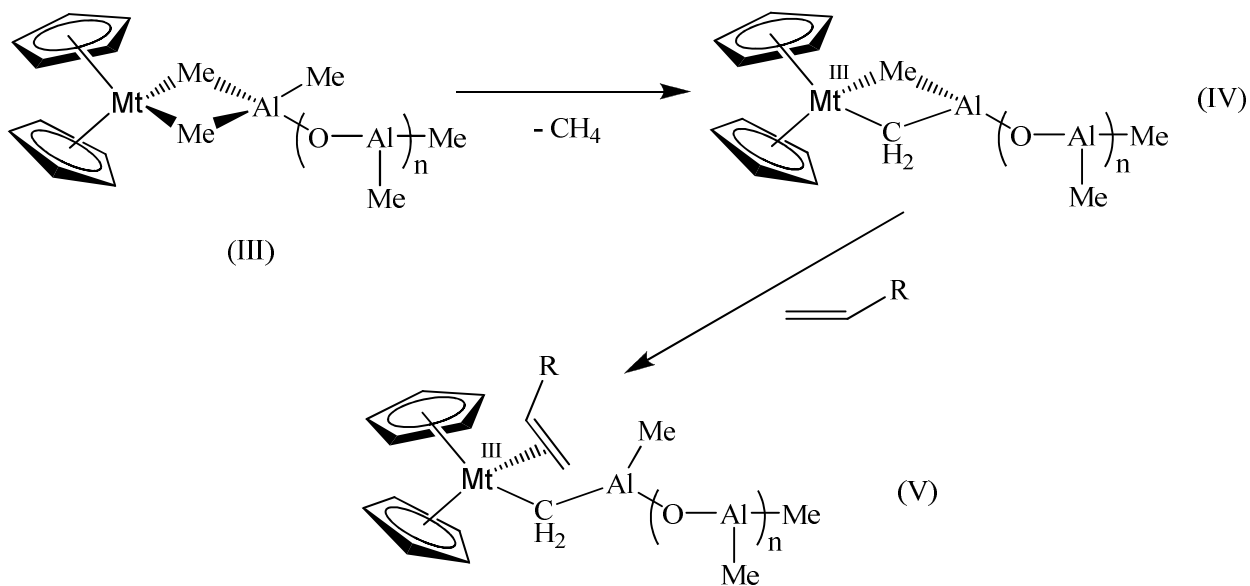


Схема 5.4. Образование производных трехвалентных переходных металлов в системах $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Mt} - \text{MAO}$ ($\text{Mt} = \text{Ti}, \text{Zr}$) и их комплексообразование с олефинами. Путь образования структур типа (III) см. на схеме 5.2.

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

По мнению авторов работы [247] восстановление переходного металла в металлоценовых каталитических системах (скорость которого для соединений титана значительно выше, чем для соединений циркония и в обоих случаях увеличивается при добавлении мономера) ведет к необратимой дезактивации системы. Однако такое предположение неоднозначно, поскольку известно множество систем, содержащих соединения переходного металла (Ti, Zr) в трехвалентном состоянии и проявляющих активность в реакциях полимеризации олефиновых мономеров [253 – 255]. К числу таких систем относится и система, содержащая реагент Теббе [256], который может образовываться, как было ранее отмечено, при восстановлении металлоценовых производных четырехвалентного титана триметилалюминием.

3. Изучение взаимодействия $(C_5H_5)_4Zr$ и $(C_5H_5)_4Ti$ с MAO методом газовой хроматографии

Установлено, что взаимодействие $(C_5H_5)_4Zr$ и $(C_5H_5)_4Ti$ с MAO приводит к выделению метана. Количество выделяющегося метана в системе $(C_5H_5)_4Zr$ – MAO в зависимости от концентрации металлоцена изменялось в пределах 3.5 – 350 моль CH_4 / моль цирконоцена (табл. 5.1). Это свидетельствует о том, что выделение метана представляет собой цепной процесс относительно цирконоцена, и что цирконоцен является инициатором рассматриваемого процесса.

Таблица 5.1. Выделение метана в системе $(C_5H_5)_4Zr$ – MAO при 60°C в смеси тетралин – толуол (2:1) $[MAO] = 0.77$ моль/л

№ опыта	$[(C_5H_5)_4Zr]$, моль/л	CH_4 , ммоль	$[CH_4]/[Zr]$	$[CH_4]/[MAO]$
1	1.69×10^{-2}	0.59	3.5	0.077
2	1.14×10^{-2}	0.66	5.7	0.085
3	1.6×10^{-3}	0.64	40.3	0.083
4	5.9×10^{-4}	0.70	118.6	0.091
5	2.5×10^{-4}	0.80	319	0.104

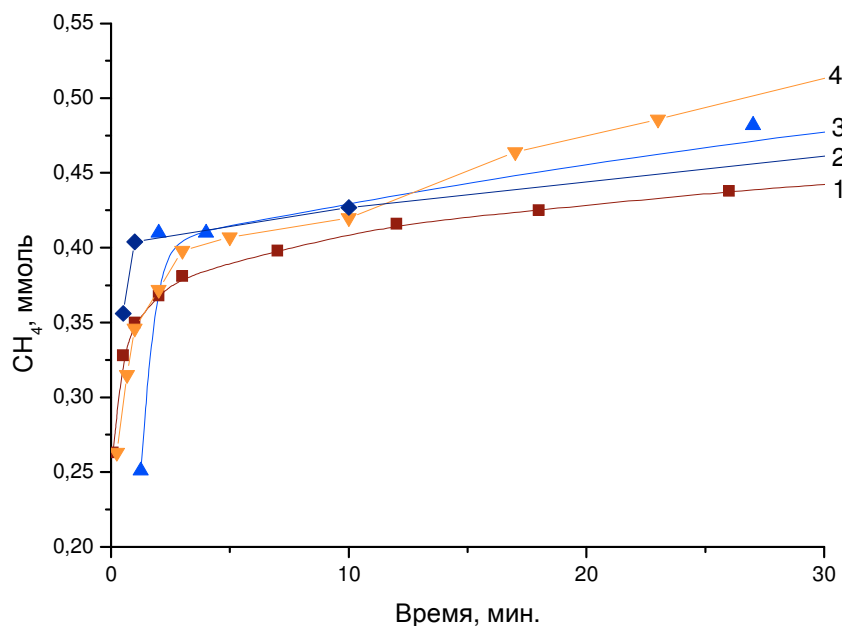


Рисунок 5.6. Кинетика выделения метана в системе $(C_5H_5)_4Zr$ – MAO при $60^\circ C$ в смеси тетралин – толуол (2:1) $[MAO] = 0.77$ моль/л, $[(C_5H_5)_4Zr] = 5.6 \times 10^{-3}$ (кривая 1); 4.3×10^{-3} (кривая 2); 7.8×10^{-4} (кривая 3); 3.1×10^{-4} (кривая 4) моль/л

Начальная скорость газовой выделения и общее количество выделившегося метана увеличиваются с ростом соотношения Al/Zr (табл. 5.1, рис. 5.6), причём количество выделившихся газов прямо пропорционально мольному соотношению Al/Zr в системе. При постоянной концентрации MAO, равной 0.77 моль/л, скорость выделения метана обратно пропорциональна концентрации цирконоцена, т.е. $[CH_4] \sim [Zr]^{-1}$.

В противоположность этому в случае системы $(C_5H_5)_4Ti$ – MAO (табл. 5.2) нами обнаружено, что при увеличении мольного соотношения Al/Ti количество выделяющегося метана снижается.

Таблица 5.2. Выделение метана в системе $(C_5H_5)_4Ti$ – MAO при 60°C в смеси тетралин – толуол (2:1) $[MAO] = 0.77$ моль/л

№ опыта	$[(C_5H_5)_4Ti]$, моль/л	CH_4 , ммоль	$[CH_4]/[Ti]$	$[CH_4]/[MAO]$
1	6.2×10^{-3}	0.86	13.9	0.112
2	3.1×10^{-3}	0.67	21.7	0.087
3	1.54×10^{-3}	0.70	45.5	0.091
4	7.7×10^{-4}	0.60	77.4	0.077
5	1.5×10^{-4}	0.57	372.5	0.075

Замена MAO на триметилалюминий во всех случаях не влияет на характер зависимости количества выделяющегося метана от концентрации металлоцена, а влияет лишь на общее количество выделяющихся газообразных продуктов (табл. 5.3). Данное влияние различно для соединений циркония и титана. В случае соединений циркония замена MAO в системе $(C_5H_5)_4Zr$ – AOC на триметилалюминий приводит к уменьшению выхода выделяющихся газов, в случае же титана, наоборот, к увеличению.

Таблица 5.3. Выделение метана в системе $(C_5H_5)_4Zr$ – TMA при 60°C в смеси тетралин – толуол (2:1) $[MAO] = 0.77$ моль/л

№ опыта	$[(C_5H_5)_4Zr]$, моль/л	CH_4 , ммоль	$[CH_4]/[Zr]$	$[CH_4]/[MAO]$
1	5.6×10^{-3}	0.43	7.6	0.055
2	4.3×10^{-3}	0.50	12.5	0.069
3	1.7×10^{-3}	0.64	37.9	0.083
4	7.8×10^{-4}	0.50	63.5	0.064
5	3.1×10^{-4}	0.44	139.9	0.057

Во всех рассмотренных случаях общее мольное количество метана в расчете на моль CH_3-Al фрагментов в алюминийорганическом соединении не превышает 14 %.

Методом ГХ-МС были найдены продукты метилирования тетралина. Их количество увеличивается с увеличением концентрации металлоцена (табл. 5.4). В случае $(C_5H_5)_4Zr$ количество продуктов метилирования значительно превышает концентрацию металлоцена (в 7.9 – 58.6 раз).

Таблица 5.4. Алкилирование тетралина под действием систем $(C_5H_5)_4Zr$ - MAO

№	Цирконоцен	$[Zr]$ моль/л	$\sum Me-C_{10}H_9$ моль/л	$\sum Me-C_{10}H_9/[Zr]$
1	$(C_5H_5)_4Zr$	5.9×10^{-4}	3.5×10^{-2}	58.60
2	$(C_5H_5)_4Zr$	4.9×10^{-3}	3.9×10^{-2}	7.94

Все эти наблюдения дают основания предполагать, что так же, как и в случае распада $M(CH_3)_n$ [257], где $M(CH_3)_n$ – полиметильные производные Ti, Cr, W, Re и др. металлов, реакция $(C_5H_5)_4M$ ($M=Zr, Ti$) с MAO и с TMA протекает по радикальному механизму.

Механизм этого процесса может быть представлен следующей упрощенной схемой (схема 5.5):

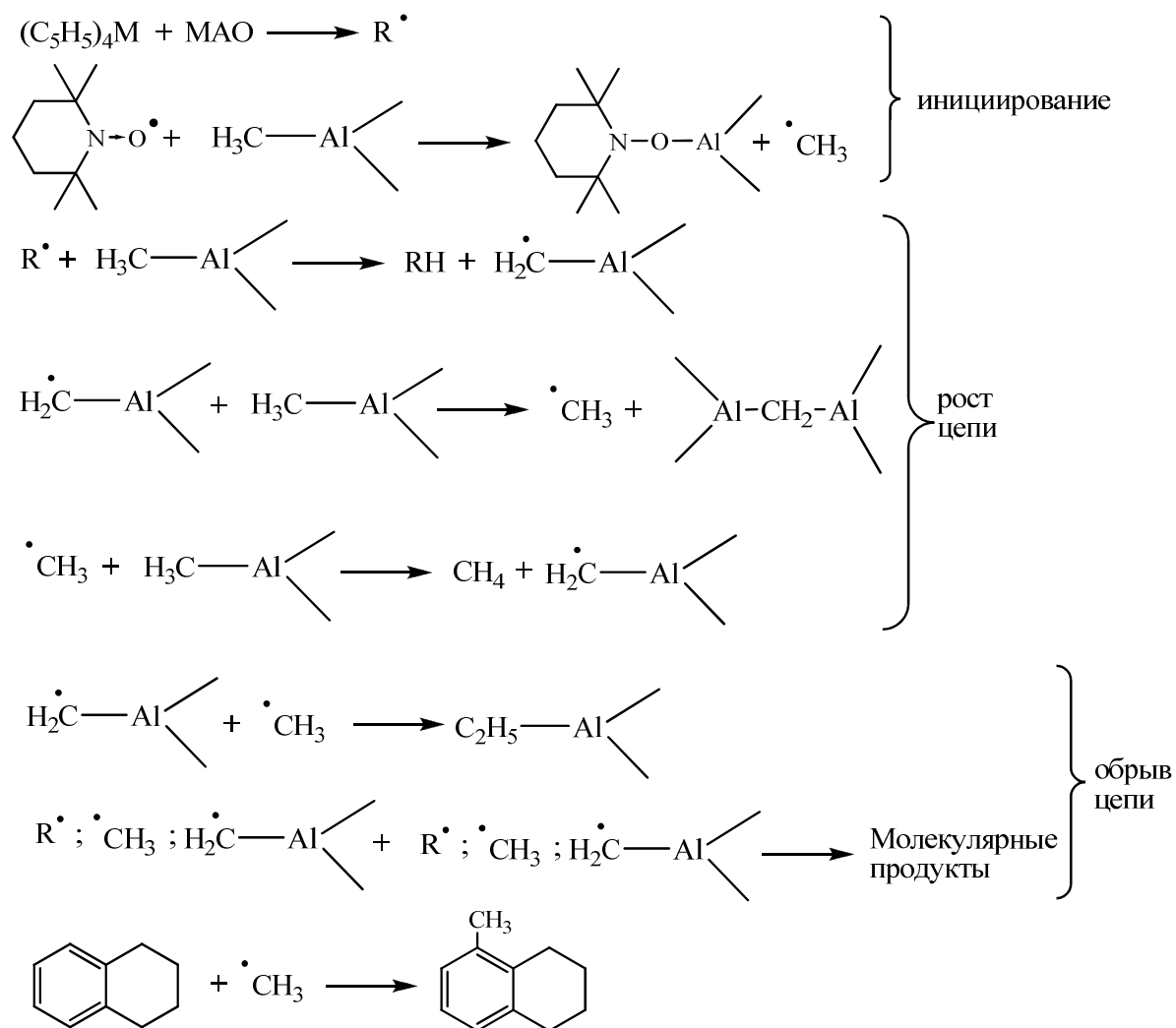


Схема 5.5. Предположительная стадийная схема процесса поликонденсации MAO под действием $(C_5H_5)_4M$ ($M=Zr, Ti$)

Сходный механизм поликонденсации алюминийорганических соединений под действием металлоценовых производных титана и циркония был предложен и в работе [234], авторами которой было также отмечено восстановление титаноценов в результате взаимодействия их с АОС.

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

Реагент Теббе может выступать в качестве универсального метиленирующего агента и является высокореакционноспособным металлоорганическим соединением. Отличием этой реакции от реакций в каталитических системах полимеризации является то, что в последнем случае выделение метана является каталитическим по отношению к соединению переходного металла. Это дает основание предполагать, что образующиеся высокореакционные биядерные МОС (типа IV, схема 5.4) в

последнем случае распадаются до соединений, способных реагировать с очередной молекулой АОС.

Полученные данные свидетельствуют о том, что во всех рассмотренных нами системах происходит цепная поликонденсация метилалюмоксана с образованием гелеобразного продукта, сопровождающаяся выделением газообразного метана, количество которого может достигать до 370 моль CH_4 /моль металлоцена, но во всех случаях не превышает 10 – 14% от количества $\text{CH}_3\text{-Al}$ фрагментов в исходном алюминийорганическом соединении. Совокупность результатов настоящего исследования свидетельствует о том, что поликонденсация MAO под действием использовавшихся соединений носит радикальный характер.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ti}$, играют двойную роль в процессе поликонденсации АОС. С одной стороны, они инициируют процесс поликонденсации, давая металлцентрированные радикалы, образующиеся за счет разрыва σ -металл-углеродной связи. С другой стороны – ингибируют поликонденсацию за счет координации одновременно двух свободных радикалов, что приводит к необратимой рекомбинации последних. По-видимому, эффект каталитического ингибирования радикальных процессов сильнее выражен в случае $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ за счет большего радиуса координационной сферы иона Zr. Это предположение и объясняет то, что количество выделяющегося метана в случае инициирования поликонденсации производным циркония антибатно его концентрации.

Выводы по главе 5:

1. С использованием комплекса физико-химических методов изучены реакции между компонентами каталитических систем $(C_5H_5)_4Zr - MAO$ и $(C_5H_5)_4Ti - MAO$ в модельных условиях (в отсутствие и в присутствии мономера). Показано, что в указанных системах могут проходить реакции, сопровождающиеся сменой типа координации лигандов в металлоценовом комплексе, изменением координационного числа переходного металла, восстановлением переходного металла.
2. В результате сопоставления данных, полученных различными методами, и литературных данных предложен механизм образования всех обнаруженных продуктов.
3. Предложено объяснение и механизм протекания неоднократно ранее наблюдавшегося процесса поликонденсации MAO в присутствии металлоценовых производных переходных металлов IV группы.

Выводы по работе:

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 (МАО), 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, нацентных 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 – МАО.
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 МАО в отсутствие и в присутствии мономера. В результате анализа полученных данных и сопоставления их с кинетическими закономерностями полимеризации предложен механизм наблюдавшихся реакций.

Таким образом, в процессе выполнения работы были разработаны оригинальные высокоактивные металлоценовые каталитические системы полимеризации и сополимеризации этилена и изучен механизм их действия. Простота синтеза компонентов каталитических систем, возможность регулирования свойств продуктов в широких пределах и созданная теоретическая база, необходимая для управления процессом полимеризации позволяют утверждать о перспективности применения разработанных каталитических систем в промышленных процессах получения полиэтиленов низкой, средней и высокой плотности.

Список литературы

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 // *International Journal of Toxicology*. – **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.Woldt // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – **1980**. – V.19. – No 5. – P.390 – 392 .
5. Seymour R.B. History of Polyolefins / R.B. Seymour // “Advances in Polyolefins. The World’s Most Widely Used Polymers.” Eds. R.B. Seymour, T.Cheng, New York: Plenum Press. – **1969**. – P. 9 – 57
6. Weckhuysen B.M. Olefin polymerization over supported chromium oxide catalysts. / B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt // *Catal. Today*. – **1999**. – V. 51. – No 2. – P. 215 – 221
7. Ziegler K. Polymerisation von Äthylen und anderen Olefinen. / K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin // *Angew. Chem.* – **1955**. – V. 67. – No 16. – P. 426 – 426
8. Natta G. Kristallstruktur des isotaktischen polystyrols. / G. Natta, P. Corradini // *Makromol. Chem.* – **1955**. – V. 16. – No 1. – P. 77 – 80
9. Resconi L. Olefin polymerizations with group IV metal catalysts/L. Resconi, J.C. Chadwick, L. Cavallo //in: *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Amsterdam: Elsevier. – **2007**. – V. 4. – P. 1037 – 1038
10. T.Keii. “Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization.” London: Chapman&Hall. – **1972**. – 262 P.
11. Carrick W.L. Mechanism of ethylene polymerization with vanadium catalysts. / W.L. Carrick // *J. Am. Chem. Soc.* – **1958**. – V. 80. – No 23. – P. 6455 – 6456

12. Чирков Н.М. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. / Н.М.Чирков, П.Е.Матковский, Ф.С.Дьячковский. // М.: Химия. – **1976**. – С.202 – 205
13. Hagen H. Homogeneous vanadium-based catalysts for the Ziegler-Natta polymerization of alpha-olefins. / H. Hagen, J. Boersma, G. van Koten // *Chem. Soc. Rev.* – **2002**. – V. 31. – P. 357 – 364
14. Witte P.T. Linked Cyclopentadienyl–Amide Complexes of Divalent, Trivalent, and Tetravalent Vanadium: A Vanadium “Constrained Geometry Catalyst / P.T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen // *Organometallics*. – **1999**. – V. 18. – No 16. – P. 2944 – 2946
15. Milione S. Synthesis of alpha-diimine V(III) complexes and their role as ethylene polymerisation catalysts. / S. Milione, G. Cavallo, C. Tedesco, A. Grassi // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – **2002**. – P. 1839 – 1846
16. Natta G. A crystallizable organometallic complex containing titanium and aluminum. / G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini // *J. Am. Chem. Soc.* – **1957**. – V. 79. – No 11. – P. 2975 – 2976
17. Breslow D.S. Bis-(cyclopentadienyl)-titanium dichloride —alkylaluminum complexes as catalysts for the polymerization of ethylene. / D.S. Breslow, N.R. Newburg // *J. Am. Chem. Soc.* – **1957**. – V. 79. – No 18. P. 5072 – 5073
18. Dyachkovskiy F.S. The role of free ions in reactions of olefins with soluble complex catalysts. / F.S. Dyachkovskiy, A.K. Shilova, A.E. Shilov // *J. Polym. Sci. C*. – **1967**. – V. 16. – No 4. – P. 2333 - 2339
19. Pedeutour J.-N. Reactivity of Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization: Influence of Activator Nature and Structure. / J.-N. Pedeutour, K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux // *Macromol. Rapid Commun.* – **2001**. – V. 22. – No 14. – P. 1095 - 1123
20. Kissin Y.V. Alkene polymerization reactions with transition metal catalysts. / Y.V. Kissin // Amsterdam: Elsevier. – **2008**. – P. 253 – 270
21. Alt H.G. Effect of the nature of metallocene complexes of group IV metals on their performance in catalytic ethylene and propylene polymerization. / H.G. Alt, A. Koppl // *Chem. Rev.* – **2000**. – V. 100. – No 4. – P. 1205 – 1221

22. Chen E. Y.-X. Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure–Activity Relationships. / E. Y.-X. Chen, T.J. Marks // *Chem. Rev.* – **2000**. – V. 100. – No 4. – P. 1391 – 1434
23. Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Application. / Ed. A. Togni and R.L. Halterman. // New York: Wiley. – **1998**. – 832 P.
24. A. Ostoja Starzewski in “Late Transition Metal Polymerization Catalysts” Eds. B. Rieger et al. / Weinheim: Wiley – VCH. – **2003**. – 320 P.
25. Kaminsky W. Olefin Polymerization with Highly-Active Soluble Zirconium Compounds Using Aluminoxane as Cocatalyst. / W.Kaminsky, K.Kulper, S.Nieboda. // *Makromol. Chem. Macromol Symp.* – **1986**. – V.3. – P.377 – 378 .
26. Kissin Y.V. Alkene polymerization reactions with transition metal catalysts. / Y.V. Kissin // Amsterdam: Elsevier. – **2008**. – P. 190 – 203
27. van Leeuwen P. Homogeneous catalysis: Understanding the Art / P. van Leeuwen // Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers. – **2004**. – P. 407
28. Krentsel B.A. Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins / B.A. Krentsel, Y.V. Kissin, V.I. Kleiner, S.S. Stotskaya // New York: Hanser Publishers. – **1997**. – Chapter 1. – P. 1 – 20
29. Atiqullah M. Synthesis of Functional Polyolefins using Metallocenes: A Comprehensive Review. / M. Atiqullah, M. Tinkl, R. Pfaender, M.N. Akhtar, I. Hussain // *Polymer Reviews*. – **2010**. – V. 50. – P. 178 – 230
30. Wang B. Ansa-metallocene polymerization catalysts: Effects of the bridges on the catalytic activities. / B. Wang // *Coord. Chem. Rev.* – **2006**. – V. 250. – P. 242 – 258
31. Prashar S. Insights into group 4 and 5 ansa-bis(cyclopentadienyl) complexes with a single-atom bridge. / S. Prashar, A. Antinolo, A. Otero // *Coord. Chem. Rev.* – **2006**. – V. 250. – P. 133 – 154
32. Ewen J.A. Symmetry rules and reaction mechanisms of Ziegler-Natta catalysts. / J.A. Ewen // *J. Mol. Catal. A*. – **1998**. – V. 128. – No 1-3. – P. 103 – 109
33. Бравая Н.М. Направленный синтез стереоблочного полипропилена. Новые тенденции в создании эластомеров. / Н.М. Бравая, П.М. Недорезова, В.И. Цветкова // *Усп. хим.* – **2002**. – Т. 71. – № 1. – С. 57 – 80
34. Kaminsky W. New application for metallocene catalysts in olefin polymerization. / W. Kaminsky, A. Funck, H. Hahnsen // *Dalton Trans.* – **2009**. – P. 8803 – 8810

35. 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
36. Пономарева В.Т. Производство пластмасс на основе металлоценовых катализаторов / В.Т. Пономарева, Н.Н. Лихачева // *Пластические массы*. – **2001**. – № 4. – С. 3 – 8.
37. Ewart S.W. Olefin polymerization by pentamethylcyclopentadienyl trimethyltitanium, Cp^*TiMe_3 . / S.W. Ewart, M.C. Baird // *Topics Catal.* – **1999**. – V. 7. – P. 1 – 8
38. Zhang H. Living copolymerization of ethylene with styrene catalyzed by (cyclopentadienyl)(ketimide)titanium(IV) complex-MAO catalyst system: Effect of anionic ancillary donor ligand. / H. Zhang, K. Nomura // *Macromolecules*. – **2006**. – V. 39. – P. 5266 – 5274
39. Rodrigues A.-S. Group 3 and 4 single-site catalysts for stereospecific polymerization of styrene. / A.-S. Rodrigues, E. Kirillov, J.-F. Carpentier // *Coord. Chem. Rev.* – **2008**. – V. 252. – No 18-20. – P. 2115 – 2136
40. Po R. Synthesis of syndiotactic polystyrene: Reaction mechanisms and catalysis. / R. Po, N. Cardi // *Prog. Polym. Sci.* – **1996**. – V. 21. – No 1. – P. 47 – 88
41. Braunschweig H. Constrained geometry complexes - Synthesis and applications. / H. Braunschweig, F.M. Breitling // *Coord. Chem. Rev.* – **2006**. – V. 250. – No 21-22. – P. 2691 – 2720
42. Медведева А.В. Способ получения тетрациклопентадиенила циркония / А.В. Медведева, Д.М. Рябенко, Р.Ф. Заярная, А.Е. Фриденберг АС СССР № 166689 // *Бюлл. Изобр.* – **1964**. – № 23. – С. 22
43. Advances in inorganic chemistry and radiochemistry V.13 // H.J. Emeleus, A.G. Sharpe Eds. London: Academic press. – **1970**. – P. 9 – 11.
44. Миначева М.Х. Химические превращения тетрациклопентадиенилциркония» / М.Х. Миначева, Э.М. Брайнина // *Изв. АН СССР, Сер. Хим.* – **1972**. – № 1. – С. 139 – 143
45. Локшин Б.В. Колебательные спектры и строение тетрациклопентадиенильных производных циркония и гафния / Б.В. Локшин, Э.М. Брайнина // *Журн. структ. химии*. – **1971**. – Т. 12. – № 6. – С. 1001 – 1006.

46. Брайнина Э.М. К вопросу о быстром обмене неэквивалентных цикlopentadiенильных колец в тетрациклопентадиенильных производных металлов IV A группы / Э.М. Брайнина, Н.П. Гамбарян, Б.В. Локшин, П.В. Петровский, Ю.Т. Стручков, Е.Н. Харламова // *Изв. АН СССР, Сер. Хим.* – **1972**. – № 1. – С. 187 – 188
47. Кулишов В.И. Структура тетрациклопентадиенилциркония / В.И. Кулишов, Е.М. Брайнина, Н.Г. Бокий, Ю.Т. Стручков // *Изв. АН СССР, Сер. Хим.* – **1969**. – № 11. – С. 2626
48. Strittmatter R.J. Bonding in tris(eta-5-cyclopentadienyl) actinide complexes. 5. A comparison of the bonding in neptunium, plutonium, and transplutonium compounds with that in lanthanide compounds and a transition-metal analog. / R.J. Strittmatter, B.E. Bursten // *J. Am. Chem. Soc.* – **1991**. – V. 113. – No 2. – P. 552 – 559
49. Calderon J.L. Stereochemically nonrigid organometallic molecules. XXVII. Fluxional behavior of tetra(cyclopentadienyl)titanium. / J.L. Calderon, F.A. Cotton, J. Takats // *J. Am. Chem. Soc.* – **1971**. – V. 93. – No 15. – P. 3587 – 3591
50. Calderon J.L. Stereochemically nonrigid organometallic molecules. XXVIII. 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
51. G.M. Diamond ansa-Bridged tris(cyclopentadienyl) compounds of zirconium and hafnium: X-ray crystal structures of $[M\{Me_2C(\eta^5-C_5H_4)_2\}(\eta^5-C_5H_5)Cl](M = Zr \text{ or } Hf)$. / G.M. Diamond, M.L.H. Green, N.A. Popham, A.N. Chernega // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – **1993**. – No 16. – P. 2535 – 2536
52. Sidgwick N.V. The Electronic Theory of Valence / N.V. Sidgwick // London-New York: Oxford University Press. – **1927**. – 213 P.
53. Gianetti E. Homogeneous Ziegler–Natta catalysis. II. Ethylene polymerization by IVB transition metal complexes/methyl aluminoxane catalyst systems. / E. Giannetti, G.M. Nicoletti, R. Mazzocchi // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* – **1985**. – V. 23. – No 8. – P. 2117 – 2134
54. Palmer E.J. Theoretical studies of π -loading and structural diversity in Cp_3MX ($M = Zr, Hf$; $X = H, CH_3, OR, NR_2$) compounds. / E.J. Palmer, B.E. Bursten // *Polyhedron*. – **2006**. – V. 25. No 3. – P. 575 – 584

55. 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
56. Loukova G.V. The first experimental approach to probing frontier orbitals and HOMO-LUMO gap in bent metallocenes. / G.V. Loukova // *Chem. Phys. Lett.* – **2002**. – V. 353. – P. 244 – 252
57. Kopf J. Al₂Zr-μ-Hydrido-(Triethylalumino)-[Tri(Cyclopentadienyl)Zirconium(IV)], C₂₁H₃₁AlZr. / J. Kopf, H.-J. Vollmer, W. Kaminsky // *Cryst. Struct. Commun.* – **1980**. – V. 9. – No 4. – P. 985 – 990
58. Brackemeyer T. Synthesis and structure of donor-ligand-stabilized tris(cyclopentadienyl)zirconium cations. / T. Brackemeyer, G. Erker, R. Frohlich // *Organometallics*. – **1997**. – V. 16. – No 4. – P. 531 – 536
59. Lukens W.W. Synthesis, Structure, and Reactions of (η⁵-C₅H₅)₃Zr. / W.W. Lukens, R.A. Andersen // *Organometallics*. – **1995**. – V. 14. – No 7. – P. 3435 – 3439
60. Calderazzo F. The tetracyclopentadienyls of titanium, zirconium and hafnium: new synthetic procedures and reactivity. / F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, G. Tripepi. // *Organomet. Chem.* – **1998**. – V. 555. – No 1. – P. 49 – 56
61. Diamond G.M. New mono- and bi-nuclear ansa-metallocenes of zirconium and hafnium as catalysts for the polymerisation of ethene and propene. / G.M. Diamond, A.N. Chernega, P. Mountford, M.L.H. Green // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – **1996**. – No 6. – P. 921 – 938
62. Dohring A. Donor-ligand-substituted cyclopentadienylchromium(III) complexes: A new class of alkene polymerization catalyst. 1. Amino-substituted systems. / A. Dohring, J. Gohre, P.W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G.P.J. Verhovnik // *Organometallics*. – **2000**. – V. 19. – P. 388 – 402
63. Ogata K. Homopolymerizations and random copolymerizations of olefins with amino-substituted cyclopentadienylchromium complexes. / K.Ogata, Y. Nakayama, H. Yasuda // *J. Polym. Sci. A*. – **2002**. – V. 40. – P. 2759 – 2771
64. Zhang H. Synthesis and characterization of nitrogen-functionalized cyclopentadienylchromium complexes and their use as catalysts for olefin polymerization. / H. Zhang, J. Ma, Y. Qian, J. Huang // *Organometallics*. – **2004**. – V. 23. – P. 5681 – 5688

65. Johnson L.K. New Pd(II)-Based and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and Alpha-Olefins. / L.K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart // *J. Am. Chem. Soc.* – **1995**. – V. 117. – No 23. – P. 6414 – 6415
66. Mecking S. Mechanistic studies of the palladium-catalyzed copolymerization of ethylene and alpha-olefins with methyl acrylate. / S. Mecking, L.K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart // *J. Am. Chem. Soc.* – **1998**. – V. 120. – P. 888 – 899
67. Иванчев С.С. Успехи в создании новых катализаторов полимеризации этилена и α -олефинов / С.С. Иванчев // *Усп. хим.* – **2007**. Т. 76. – № 7. – С. 669 – 690
68. G.A. Luinstra, J. Quesser, B. Bildstein, H.-H. Gortz, C. Amort, M. Malaun, A. Krajete, G. Werne, M.O. Kristen, N. Huber, C. Gernert in Late Transition Metal Polymerization Catalysis Eds. B. Rieger et al./ Weinheim: Wiley-VCH. – **2003**. – P. 59 – 99
69. Schleis T. Ethylene polymerization catalysts based on nickel(II) 1,4-diazadiene complexes: the influence of the 1,4-diazadiene backbone substituents on structure and reactivity. / T. Schleis, T.P. Spaniol, J. Okuda, J. Heinemann, R. Mulhaupt // *J. Organomet. Chem.* – **1998**. – V. 569. – P. 159 – 167
70. Ittel S.D. Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization. / S.D. Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart // *Chem Rev.* – **2000**. – V. 100. – P. 1169 – 1203
71. Simon L.C. Kinetic investigation of ethylene polymerization catalyzed by nickel-diimine catalysts. / L.C. Simon, C.P. Williams, J.B.P. Soares, R.F. de Souza // *J. Mol. Catal. A.* – **2001**. – V. 165. – P. 55 – 66
72. Small B.L. Polymerization of propylene by a new generation of iron catalysts: Mechanisms of chain initiation, propagation, and termination. / B.L. Small, M. Brookhart // *Macromolecules.* – **1999**. – V. 32. – No 7. – P. 2120 – 2130
73. Britovsek G.J.P. Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt. / G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, S.J. McTavish, G.A. Solan, A.J. White, D.J. Williams, B.S. Kimberley, P.J. Maddox // *Chem. Commun.* – **1998**. – P. 849 – 850
74. Gibson V.C. Advances in non-metallocene olefin polymerization catalysis. / V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser // *Chem. Rev.* – **2003**. – V. 103. – P. 283 – 315
75. Chen E. Y.-X. Coordination Polymerization of Polar Vinyl Monomers by Single-Site Metal Catalysts. / E. Y.-X. Chen // *Chem. Rev.* – **2009**. – V. 109. – P. 5157 – 5214

76. Химия привитых поверхностных соединений под ред. Г.В. Лисичкина. / Москва: Физматлит. – **2003**. – С. 481
77. Matsui S. New bis(salicylaldiminato) titanium complexes for ethylene polymerization. / S. Matsui, Y. Tohi, M. Mitani, J. Saito, H. Makio, H. Tanaka, M. Nitabaru, T. Nakano, T. Fujita // *Chem. Lett.* – **1999**. – P. 1065 – 1066
78. Matsui S. FI Catalysts: super active new ethylene polymerization catalysts. / S. Matsui, T. Fujita // *Catal. Today*. – **2001**. – V. 66. – P. 63 – 73
79. Mitani M. FI catalysts: New olefin polymerization catalysts for the creation of value-added polymers. / M. Mitani, J. Saito, S.I. Ishii, Y. Nakayama, H. Makio, N. Matsukawa, S. Matsui, J.I. Mohri, R. Furuyama, H. Terao, H. Bando, H. Tanaka, T. Fujita // *Chem. Rec.* – **2004**. – V. 4. – P. 137 – 158
80. Makio H. FI catalysts: A new family of high performance catalysts for olefin polymerization. / H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita // *Adv. Synth. Catal.* – **2002**. – V. 344. – P. 477 – 493
81. Donski G.J. Living alkene polymerization: New methods for the precision synthesis of polyolefins. / G.J.Donski, J.M.Rose, G.W.Coates, A.D.Boligand, M.Brookhart. // *Prog.Polym.Sci.* – **2007**. – V. 32. – P. 30 – 92
82. Брыляков К.П. Пост-металлоценовые катализаторы полимеризации олефинов / К.П. Брыляков // *Усп. хим.* – **2007**. – Т. 76. – № 3. – С. 279 – 304
83. Bohm L.L. The ethylene polymerization with Ziegler catalysts: Fifty years after the discovery. / L.L. Bohm // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**. – V. 42. – P. 5010 – 5030
84. Bartke M. Polymer Particle Growth and Process Engineering Aspects / M. Bartke / in J.R. Severn, J.C. Chadwick (Eds.) *Tailor-made Polymers* // Weinheim: Wiley-VCH. – **2008**. – P. 79 – 94
85. Kissin Y.V. Alkene polymerization reactions with transition metal catalysts. / Y.V. Kissin // Amsterdam: Elsevier. – **2008**. – P. 212 – 220
86. Chu K.J. Effects of Diethyl Aluminum-Chloride (Deac) Addition to the Catalysts Prepared by Reduction of $TiCl_4$ with $EtMgCl$ on Ethylene-Propylene Copolymerization. / K.J. Chu, H.S. Chang, S.K. Ihm // *Eur. Polym. J.* – **1994**. – V. 30. – No 12. – P. 1467 - 1472
87. Sozzani P. Stoichiometric compounds of magnesium dichloride with ethanol for the supported Ziegler-Natta catalysis: First recognition and multidimensional MAS NMR

- study. / P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, R. Simonutti, I. Camurati // *J. Am. Chem. Soc.* – **2003**. – V. 125. – No 42. – P. 12881 – 12893
88. Blaya A. Catalysts for the polymerization and copolymerization of ethylene and polymerization processes using these catalysts / A. Blaya, P. Crouzet, S. Sandis, J.C. Bailly // US Patent 4 497 904, **1985**
 89. Mink I.R. High activity catalyst prepared with alkoxysilanes / I.R. Mink, T.E. Nowlin // US Patent 6 291 384, **2001**
 90. Jaber I. Dual reactor ethylene polymerization process / I. Jaber, S.J. Brown // Eur. Patent 1 124 864, **2003**
 91. Hogan J.P. Polymers and production thereof / J.P. Hogan, R.L. Banks // US Patent 2 825 721, **1958**
 92. Groppo E. The structure of active centers and the ethylene polymerization mechanism on the Cr/SiO₂ catalyst: A frontier for the characterization methods. / E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina // *Chem. Rev.* – **2005**. – V. 105. – P. 115 – 183
 93. Weckhuysen B.M. Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. / B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs, R.A. Schoonheydt // *Chem. Rev.* – **1996**. – V. 96. – No 8. – P. 3327 – 3349
 94. Hsieh J.T. Catalyst composition for polymerizing alpha-olefins and alpha-olefins polymerization therewith / J.T. Hsieh, J.C. Simonsen // US Patent 5 096 868, **1992**
 95. Zakharov V.A. Supported Organometallic Catalysts for Olefin Polymerization. / V.A. Zakharov, Y.I. Yermakov // *Catal. Rev. – Sci. Eng.* – **1979**. – V. 19. – No 1. – P. 67 – 103
 96. Cann K. Comparison of silyl chromate and chromium oxide based olefin polymerization catalysts. / K. Cann, M. Apecetche, M. Zhang // *Macromol. Symp.* – **2004**. – V. 213. – P. 29 – 36
 97. Carrick W.L. Ethylene polymerization with supported bis(triphenylsilyl) chromate catalysts. / W.L. Carrick, R.J. Trubbet, F.J. Karol, G.L. Karapinka, A.S. Fox, R.N. Johnson // *J. Polym. Sci. A.* – **1972**. – V. 10. – No 9. – P. 2609 – 2620
 98. Захаров В.А. Процессы формирования и состав активных центров катализаторов полимеризации олефинов / В.А. Захаров // *Кинетика и катализ.* – **1980**. Т. 21. – № 4. – С. 892 – 903

99. Karol F.J. Chromocene catalysts for ethylene polymerization: Scope of the polymerization. / F.J. Karol, G.L. Karapinka, C. Wu, A.W. Dow, R.N. Johnson, W.L. Carrick // *J. Polym. Sci. A.* – **1972**. – V. 10. – P. 2621 – 2637
100. Arean C.O. Ethylene Polymerization on Chromocene Supported on Gamma-Al₂O₃ - an FT-IR Investigation. / C.O. Arean, E.E. Platero, G. Spoto, A. Zecchina // *J. Mol. Catal.* – **1989**. – V. 56. – No 1-3. – P. 211 – 219
101. Krentsel B.A. Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins / B.A. Krentsel, Y.V. Kissin, V.I. Kleiner, S.S. Stotskaya // New York: Hanser Publishers. – **1997**. – Chapter 8. – P. 243 – 326
102. Иванчев С.С. Катализаторы и прогресс технологии производства полиолефинов / С.С. Иванчев // *Катализ в промышленности*. – **2002**. – №6. – С. 15 – 23
103. Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованными комплексами. / А.Д.Помогайло // М.: Наука. – **1991**. – 446 С.
104. Hsieh H.L. Recent Development on Transition-Metal Catalysts for Olefin Polymerizations / H.L.Hsieh. // *Polymer J.* – **1980**. – V.12. – No 9. – P.597 – 602
105. Hsieh H.L. Olefin Polymerization Catalysis Technology. / H.L.Hsieh. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* – **1984**. – V.26. – No 3. – P.631 – 651 .
106. Бокий Г.Б. Кристаллохимия / Г.Б. Бокий // Москва: Наука. – **1971**. – С. 57
107. Collomb-Ceccarini J. Process for the polymerisation or copolymerisation of alpha-olefins in a fluidised bed, in the presence of a ziegler-natta catalyst system. / J.Collomb-Ceccarini, P.Crouzet // PCT Int. Appl. WO 8600314 A1. **1986**
108. Chien J.C.W. Polymerization of Olefins with Magnesium Chloride-Supported Catalysts / J.C.W.Chien // *Advances in Polyolefins*; R.B.Seymour, T.Cheng., Eds.; New York: Plenum Press. – **1987**. – P.255-282
109. Soga K. Highly Active Chromium Catalysts for Ethylene Polymerisation / K.Soga, S.Chen et al. // *Advances in Polyolefins*; R.B.Seymour, T.Cheng., Eds.; New York: Plenum Press. – **1987**. – P.143-152
110. Karol F.J. Studies with High Activity Catalysts for Olefin Polymerization. / F.J.Karol // *Catal.-Rev.-Sci.Eng.* – **1984**. – V.26. – No 3. – P.557 – 595
111. Meshkova I.N. Ethylene polymerization with catalysts on the base of Zr-cenes and methylaluminoxanes synthesized on zeolite support. / I.N. Meshkova, T.M. Ushakova,

- T.A. Ladygina, N.Yu. Kovaleva, L.A. Novokshonova // *Polymer Bulletin*. – **2000**. – V. 44. – P. 461 – 468
112. Marks T.J. Surface-bound metal hydrocarbyls. Organometallic connections between heterogeneous and homogeneous catalysis. / T.J. Marks // *Acc. Chem. Res.* – **1992**. – V. 25. No 2. – P. 57 – 65
113. Hamielec A.E. Polymerization reaction engineering - Metallocene catalysts. / A.E. Hamielec, J.B.P. Soares // *Prog. Polym. Science*. – **1996**. – V. 21. – P. 651 – 706
114. Brookhart M. Carbon-hydrogen-transition metal bonds. / M. Brookhart; M.L.H. Green // *J. Organomet. Chem.* – **1983**. – V. 250. – No 1. – P. 395 – 408
115. Dahmen K.H. Organometallic Molecule Support Interactions - Highly-Active Organozirconium Hydrogenation Catalysts and the Formation of Cationic Species on Alumina Surfaces. / K.H. Dahmen, D. Hedden, R.L. Burwell Jr. and T.J. Marks // *Langmuir*. – **1988**. – V. 4. – No 5. – P. 1214 – 1215 .
116. Chien J.C.W. Study of surface structures of submicron metal oxides by vanadium tetrachloride as a paramagnetic probe. / J.C.W. Chien // *J. Am. Chem. Soc.* – **1971**. – V. 93. No 19. – P. 4675 – 4684
117. Chien J.C.W. Reduction of Ti(IV) alkyls in Cab – O – Sil surfaces. / J.C.W. Chien // *J. Catal.* – **1971**. – V. 23. – No 1. – P. 71 – 80 .
118. Nowlin T.E. Ziegler-Natta Catalysts on Silica for Ethylene Polymerization. / T.E. Nowlin, R.I. Mink, F.Y. Lo and T. Kumar // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – **1991**. – V. 29. – No 8. – P. 1167 – 1173 .
119. Yermakov Y.I. Catalysis by Supported Complexes / Y.I. Yermakov, B.N. Kuznetsov and V.A. Zakharov // Amsterdam: Elsevier. – **1981**. – P. 59 – 69.
120. S.-K. Ihm, K.-J. Chu and J.-H. Yin, in: Catalyst Design for Tailor-made Polyolefins, K. Soga and M. Terano eds. // Tokyo: Kodansha. – **1994**. – P. 299 – 314
121. Collins S. Polymerization of Propylene Using Supported, Chiral, Ansa-Metallocene Catalysts - Production of Polypropylene with Narrow Molecular-Weight Distributions. / S. Collins, W.M. Kelly and D.A. Holden // *Macromolecules*. – **1992**. – V. 25. – No 6. – P. 1780 – 1785
122. Soga K. Alternating copolymerization of propylene oxide and carbon dioxide with an alumina supported diethylzinc catalyst. / K. Soga, K. Hyakkoku, K.T. Izumi, S. Ikeda // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* – **1978**. – V. 16. – No 9. – P. 2383 – 2392

123. Kijenski J. Preface / J. Kijenski, A. Baiker // *Catal. Today*. – **1989**. – V. 5. – No 1. – P. IX
124. Benesi H.A. Surface Acidity of Solid Catalysts. / H.A. Benesi, B.H.C. Winquist // *Adv. Catal.* – **1978**. – V. 27. – P. 97 – 182
125. Kneozinger H. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. / H. Kneozinger, P. Ratnasamy // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – **1978**. – V. 17. – No 1. – P. 31 – 70.
126. Ystenes M. The trigger mechanism for polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts: A new model based on interaction of two monomers at the transition state and monomer activation of the catalytic centers. / M. Ystenes // *J. Catal.* – **1991**. – V. 129. – No 2. – P. 383 – 401
127. P.J.T. Tait, R. Ediate, in: *Proceedings Metallocenes '97* // Houston, TX. – **1997**. – P. 238 – 245
128. Brintzinger H.H. Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts. / H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – **1995**. – V.34. – No 11. – P.1143 – 1170
129. Kaminsky W. New polymers by metallocene catalysis. / W. Kaminsky // *Macromol.Chem.Phys.* – **1996**. – V. 197. – No 12. – P. 3907 – 3945
130. P.J.T. Tait, M.G.K. Monteiro, M. Yang, J.L. Richardson, in: *Proceedings Metallocenes '96* // Houston, TX. – **1996**. – P. 136 – 140
131. Soga K. Polymerization of propene with the heterogeneous catalyst system Et[IndH₄]₂ZrCl₂/MAO/SiO₂ combined with trialkylaluminium. / K. Soga, M. Kaminaka // *Macromol. Chem. Rapid Commun.* – **1992**. – V. 13. No 4. – P. 221 – 224
132. Chen E. Y.-X. Heptane-soluble homogeneous zirconocene catalyst: Synthesis of a single diastereomer, polymerization catalysis, and effect of silica supports. / E. Y.-X. Chen, M.D. Rausch, J.C. Chien // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – **1995**. – V. 33. – No 13. – P. 2093 – 2108
133. Andersen A. Halogen-Free Soluble Ziegler Catalysts for the Polymerization of Ethylene. Control of Molecular Weight by Choice of Temperature. / A. Andersen, H.G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merk, R. Rottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.J. Vollmer // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – **1976**. – V. 15. – No 10. – P. 630 – 632

134. Pasynkiewicz S. Alumoxanes: Synthesis, structures, complexes and reactions. / S. Pasynkiewicz // *Polyhedron*. – **1990**. – V. 9. – No 2-3. – P. 429 – 453
135. Vandenberg E.J. Organometallic catalysts for polymerizing monosubstituted epoxides. / E.J. Vandenberg // *J. Polym. Sci.* – **1960**. – V. 47 – No 149. – P. 486 – 489
136. Сахаровская Г.Б. Реакция алюминийтриалкилов с водой / Г.Б. Сахаровская, Н.Н. Корнеев, А.Ф. Попов, Е.И. Ларионов, А.Ф. Жигач // *Журн. общей химии*. – **1964**. – Т. 34. – № 10. – С. 3435 – 3438
137. Kaminsky W. Process for the preparation of oligomeric aluminosiloxanes. / W. Kaminsky, H. Haehnsen // DE Patent 3240383, **1982**
138. Kosinska W. The reactions of methoxyaluminium compounds with organoaluminium compounds. / W. Kosinska, A. Kunicki, M. Boleslawski, S. Pasynkiewicz // *J. Organomet. Chem.* – **1978**. – V. 161. – No 3. – P. 289 – 297
139. Boleslawski M. Reaction of trimethylaluminium with lead monoxide. / M. Boleslawski, S. Pasynkiewicz // *J. Organomet. Chem.* – **1972**. – V. 43. – No 1. – P. 75 – 80
140. Charpentier P.A. Effect of aluminosiloxane on semi-batch polymerization of ethylene using zirconocene dichloride. / P.A. Charpentier, S. Zhu, A.E. Hamielec, M.A. Brook // *Polymer*. – **1998**. – V.39. – No 25. – P. 6501 – 6511
141. Zakharov I.I. A density functional theory (DFT) quantum-chemical approach to the real structure of poly(methylaluminosiloxane). / I.I. Zakharov, V.A. Zakharov // *Macromol. Theory Simul.* – **2001**. – V. 10. – P. 108 – 116
142. Babushkin D.E. Multinuclear NMR investigation of methylaluminosiloxane. / D.E. Babushkin, N.V. Semikolenova, V.N. Panchenko, A.P. Sobolev, V.A. Zakharov, E.P. Talsi // *Macromol. Chem. Phys.* – **1997**. – V. 198. – No 12. – P. 3845 – 3854
143. Zurek E. A theoretical study of the insertion barrier of MAO (methylaluminosiloxane)-activated, Cp_2ZrMe_2 -catalyzed ethylene polymerization: further evidence for the structural assignment of active and dormant species. / E. Zurek, T. Ziegler // *Faraday Discuss.* – **2003**. – V. 124. – P. 93 – 109
144. Kaminsky W. Stereospecific polymerization by metallocene/aluminosiloxane catalysts. / W. Kaminsky, A. Bark, R. Steiger // *J. Mol. Catal.* – **1992**. – V. 74. – No 1-3. – P. 109 – 119

145. Cam D. Concerning the Reaction of Zirconocene Dichloride and Methylalumoxane - Homogeneous Ziegler-Natta Catalytic-System for Olefin Polymerization. / D. Cam, U. Giannini // *Makromol. Chem.* – **1992**. – V. 193. – No 5. – P. 1049 – 1055
146. Chien J.C.W. Metallocene–methylaluminoxane catalysts for olefin polymerization. I. Trimethylaluminum as coactivator. / J.C.W. Chien, B.-P. Wang // *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* – **1988**. – V. 26. – No 11. – P. 3089 – 3102
147. Chen M.C. Marked Counteranion Effects on Single-Site Olefin Polymerization Processes. Correlations of Ion Pair Structure and Dynamics with Polymerization Activity, Chain Transfer, and Syndioselectivity. / M.C. Chen, J.A.S. Roberts, T.J. Marks // *J. Am. Chem. Soc.* – **2004**. – V. 126. – No 14. – P. 4605 – 4625
148. Jia L. Protected (Fluoroaryl)borates as Effective Counteranions for Cationic Metallocene Polymerization Catalysts. / L. Jia, X. Yang, A. Ishihara, T.J. Marks // *Organometallics*. – **1995**. – V. 14. – No 7. – P. 3135 – 3137
149. Panin A.N. Triisobutylaluminum as cocatalyst for zirconocenes. II. Triisobutylaluminum as a component of a cocatalyst system and as an effective cocatalyst for olefin polymerization derived from dimethylated zirconocenes. / A.N. Panin, Z.M. Dzhabieva, P.M. Nedorezova, V.I. Tsvetkova, S.L. Saratovskikh, O.N. Babkina, N.M. Bravaya // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – **2001**. – V. 39. – P. 1915 – 1930
150. 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
151. Yu Z. Molecular mechanics study of zirconocenium catalyzed isospecific polymerization of propylene. / Z. Yu, J.C.W. Chien // *J. Polym. Sci. A*. – **1995**. – V. 33. – No 1. – P. 125 – 135
152. Grubbs R.H. Handbook of Metathesis. Vol. 3 / R.H. Grubbs // Weinheim: Wiley-VCH. – **2003**. – 442 P.
153. Ivin K.J. Mechanism for the stereospecific polymerization of olefins by Ziegler-Natta catalysts. / K.J. Ivin, J.J. Rooney, C.D. Stewart, M.L.H. Green, R. Mahtab // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* – **1978**. – No 14. – P. 604 – 606
154. Piers W.E. α -Agostic assistance in Ziegler-Natta polymerization of olefins. Deuterium isotopic perturbation of stereochemistry indicating coordination of an α -

- carbon-hydrogen bond in chain propagation. / W.E. Piers; J.E. Bercaw // *J. Am. Chem. Soc.* – **1990**. – V. 112. – No 25. – P. 9406 – 9407
155. Weiss H. Ethylene insertion in the homogeneous Ziegler-Natta catalysis: an ab initio investigation on a correlated level. / H. Weiss, M. Ehrig, R. Ahlrichs // *J. Am. Chem. Soc.* – **1994**. – V. 116. – No 11. – P. 4919 – 4928
156. Friedlander H.N. Organometallics in Ethylene Polymerization. / H.N. Friedlander, K. Oita // *Ind. Eng. Chem.* – **1957**. – V. 49. – No 11. – P. 1885 – 1890
157. Nenitzescu C.D. Über die Normaldruck-Polymerisierung des Äthylens durch Zink- und Natrium-Alkyle. / C.D. Nenitzescu, C. Huch, A. Huch // *Angew. Chem.* – **1956**. – V. 68. – No 13. – P. 438 – 438
158. Топчиев А.В. Металлоорганические комплексные соединения — катализаторы полимеризации олефинов / А.В. Топчиев, Б.А. Кренцель, Л.Л. Стоцкая // *Усп. хим.* – **1961**. – Т. 30. № 4. – С. 462 – 492
159. Davidson P.J. Metal σ -hydrocarbyls, MR_n . Stoichiometry, structures, stabilities, and thermal decomposition pathways. / P.J. Davidson, M.F. Lappert, R. Pearce // *Chem. Rev.* – **1976**. – V. 76. – No 2. – P. 219 – 242
160. Хенриси-Оливе Г. Координация и катализ / Г. Хенриси-Оливе, С. Оливе // Москва: Мир. – **1980**. – 421 С.
161. Чирков Н.М. Механизм и кинетика полимеризации олефинов на комплексных катализаторах / Н. М. Чирков // *Кинетика и катализ.* – **1970**. – Т. 11. – №2. – С.321 – 332
162. Матковский П.Е. Радикальные стадии в реакциях комплексных металлоорганических и металлоценовых катализаторов и их роль в полимеризации / П.Е. Матковский // РИО ИПХФ РАН: Черноголовка. – **2003**. – 152 С.
163. Садыков Р.А. Химически индуцированная динамическая поляризация ядер в реакции дегалоидирования гем-дигалогенциклопропанов под действием $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ в присутствии $\text{Zr}(\text{асас})_4$ / Р.А. Садыков, П.Н. Петров, М.Г. Шайбакова, У.М. Джемилев // *Кинетика и катализ.* – **2007**. – Т. 48. – № 5. – С. 701 – 705
164. Hirai H. Electron spin resonance study on polymerization of conjugated dienes by homogeneous catalyst derived from n-butyl titanate and triethylaluminum. / H. Hirai, K. Hiraki, I. Noguchi, T. Inoue, S. Makishima // *J. Pol. Sci. A.* – **1970**. – V. 8. – No 9. – P. 2393 – 2405

165. Volkis V. Unusual Synergetic Effect of Cocatalysts in the Polymerization of Propylene by a Zirconium Bis(benzamidinate) Dimethyl Complex. / V. Volkis, B. Tumanskii, M.S. Eisen // *Organometallics*. – **2006**. – V. 25. – No 11. – P. 2722 – 2724
166. Clark T. Radical addition to alkene-metal cation complexes. / T. Clark // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – **1986**. – No 24. – P. 1774 – 1776
167. Horn A.H.C. Does Metal Ion Complexation Make Radical Clocks Run Fast? / A.H.C. Horn, T. Clark // *J. Am. Chem. Soc.* – **2003**. – V. 125. – No 9. – P. 2809 – 2816
168. Vyakaranam K. Li⁺-Catalyzed Radical Polymerization of Simple Terminal Alkenes. / K. Vyakaranam, J.B. Barbour, J. Michl // *J. Am. Chem. Soc.* – **2006**. – V. 128. – No 17. – P. 5610 – 5611
169. Jin J. Monoalkyl, chiral-at-metal 'constrained geometry' complexes as efficient α -olefin and methyl methacrylate polymerisation catalysts. / J. Jin, D.R. Wilson, E.Y.X. Chen // *Chem. Commun.* – **2002**. – No 7. – P. 708 – 709
170. Wang C. The amido-bridged zirconocene's reactivity and catalytic behavior for ethylene polymerization. / C. Wang, M. van Meurs, L.P. Stubbs, B.Y. Tay, X.J. Tan, S. Aitipamula, J. Chacko, H.K. Luo, P.K. Wang, S. Ye // *Dalton Trans.* – **2010**. – P. 807 – 814
171. Kissin Y.V. Alkene polymerization reactions with transition metal catalysts. / Y.V. Kissin // Amsterdam: Elsevier. – **2008**. – P. 86 – 203
172. Kissin Y.V. Alkene polymerization reactions with transition metal catalysts. / Y.V. Kissin // Amsterdam: Elsevier. – **2008**. – P. 138
173. Rappe A.K. Modeling Metal-Catalyzed Olefin Polymerization. / A.K. Rappe, W.M. Skiff, C.J. Casewit // *Chem. Rev.* – **2000**. – V. 100. – No 4. – P. 1435 – 1456
174. Stehling U. ansa-Zirconocene Polymerization Catalysts with Anelated Ring Ligands - Effects on Catalytic Activity and Polymer Chain Length. / U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Roll, H.-H. Brintzinger, S. Jungling, R. Mulhaupt, F. Langhauser // *Organometallics*. – **1994**. – V. 13. – No 3. – P. 964 – 970
175. Sita L.R. Ex Uno Plures (“Out of One, Many”): New Paradigms for Expanding the Range of Polyolefins through Reversible Group Transfers. / L.R. Sita // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2009**. – V. 48. – No 14. – P. 2464 – 2472
176. van Meurs M. Polyethylene chain growth on zinc catalyzed by olefin polymerization catalysts: A comparative investigation of highly active catalyst systems across the

- transition series. / M. van Meurs, G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, S.A. Cohen // *J. Am. Chem. Soc.* – **2005**. – V. 127. – No 27. – P. 9913 – 9923
177. Arriola D.J. Catalytic production of olefin block copolymers via chain shuttling polymerization. / D.J. Arriola, E.M. Carnahan, P.D. Hustad, R.L. Kuhlman, T.T. Wenzel // *Science*. – **2006**. – V. 312. – P. 714 – 719
178. Natta G. The kinetics of the stereospecific polymerization of α -olefins / G. Natta, I. Pasquon // *Advances in catalysis*. – **1959**. – V. 11. – P. 1 – 67
179. Бравая Н.М. Формирование и каталитические свойства металлоценовых систем с комбинированным сокатализатором $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ /перфторфенилборат / Н.М. Бравая, Н.Е. Хрущ, О.Н. Бабкина, А.Н. Панин // *Рос. хим. журн.* – **2001**. – Т. 45. – № 4. – С. 56 – 67
180. Vasilenko I.V. Effect of different aluminum alkyls on the metallocene / methylaluminoxane catalyzed polymerization of higher α -olefins and styrene. / I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk, F.N. Kaputsky, P.M. Nedorezova, A.M. Aladyshev // *Macromol. Chem. Phys.* – **2008**. – V. 209. – P. 1255 – 1265.
181. Britovsek G.J.P. Iron catalyzed polyethylene chain growth on zinc: A study of the factors delineating chain transfer versus catalyzed chain growth in zinc and related metal alkyl systems. / G.J.P. Britovsek, S.A. Cohen, V.C. Gibson, M. van Meurs // *J. Am. Chem. Soc.* – **2004**. – V. 126. – No 34. – P. 10701 – 10712.
182. Song F. Zirconocene-Catalyzed Propene Polymerization: A Quenched-Flow Kinetic Study. / F. Song, R.D. Cannon, M. Bochmann // *J. Am. Chem. Soc.* – **2003**. – V. 125. – P. 7641 – 7653.
183. Jiang S. New kinetic model of ethene polymerization with $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ catalyst. / S. Jiang, L. Wang, P. Zhang, L. Feng // *Macromol. Theory Simul.* – **2002**. – V. 11. – P. 77 – 83.
184. Peacock A.J. Handbook of polyethylene / A.J. Peacock // New-York: Marcel Dekker. – **2000**. – 534 P.
185. Kempe R. How to Polymerize Ethylene in a Highly Controlled Fashion? / R. Kempe // *Chem. Eur. J.* – **2007**. – V. 13. – No 10. – P. 2764 – 2773
186. de Souza R.F. Recent advances in olefin polymerization using binary catalyst systems. / R.F. de Souza, O.L. Casagrande. // *Macromol. Rapid Commun.* – **2001**. – V. 22. – P. 1293 – 1301.

187. Hotta A. Semicrystalline thermoplastic elastomeric polyolefins: Advances through catalyst development and macromolecular design. / A. Hotta, E. Cochran, J. Ruokolainen, V. Khanna, G.H. Fredrickson, E.J. Kramer, Y.-W. Shin, F. Shimizu, A.E. Cherian, P.D. Hustad, J.M. Rose, J.W. Coates // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – **2006**. – V. 103. – P. 15327 – 15332
188. Cho H.S. Characteristics of ethylene polymerization over Ziegler-Natta/metallocene catalysts - Comparison between hybrid and mixed catalysts. / H.S. Cho, Y.H. Choi, W.Y. Lee. // *Catal. Today*. – **2000** – V. 63. – P. 523 – 530.
189. Margues M.F.W. Binary metallocene supported catalyst for propylene polymerization. / M.F.W. Margues, C.C. Pombo, R.A. Silva, A. Conte. // *Eur. Polymer J.* – **2003**. – V. 39. – P. 561 – 567.
190. Wang Y.J. Investigation on chain structure of LLDPE obtained by ethylene in-situ copolymerization with DSC and XRD. / Y.J. Wang, W.D. Yan. // *Chinese Science Bulletin*. – **2007**. – V. 52. – P. 736 – 742.
191. Vasile C. Practical Guide to Polyethylene / C. Vasile, M. Pascu // Shawbury: Rapra technology. – **2005**. – P 125 – 358
192. Beach D.L. Dual functional catalysis for ethylene polymerization to branched polyethylene. I. Evaluation of catalytic systems. / D.L. Beach, Yu.V. Kissin. // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* – **1984**. – V. 22. – No 11. – P. 3027 – 3042
193. Wasilke J.-C. Concurrent Tandem Catalysis. / J.-C. Wasilke, S.J. Obrey, R.T. Baker, G.C. Bazan. // *Chem. Rev.* – **2005**. – V. 105. – No 3. – P. 1001 – 1020
194. Ениколопан Н.С. Молекулярно-массовое распределение продуктов регулируемой полимеризации на катализаторах, включающих два типа взаимопревращающихся активных центров / Н.С. Ениколопан, Ф.С. Дьячковский, П.Е. Матковский, Е.Л. Печатников, Х.-М.А. Брикенштейн, Г.А. Фурман, С.П. Давтян // *Высокомолек. Соед. А.* – **1983**. – Т. 25. – № 2. – С. 265 – 271
195. Kissin Yu.V. Dual-functional catalysis for ethylene polymerization to branched polyethylene. II. Kinetics of ethylene polymerization with a mixed homogeneous–heterogeneous Ziegler–Natta catalyst system. / Yu.V. Kissin, D.L. Beach // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – **1986**. – V. 24. – No 6. – P. 1069 – 1084

196. Komon Z.L.A. Synthesis of branched polyethylene by tandem catalysis. / Z.L.A. Komon, G.C. Bazan // *Macromol. Rapid Commun.* – **2001**. – V. 22. – No. 7. – P. 467 – 478.
197. Yang M. Tandem Catalytic Systems: One Catalyst Combined with Two Different Activators for Preparing Branched Polyethylene with Ethylene as Single Monomer. / M. Yang, W. Yan, X. Hao, B. Liu, L. Wen, P. Liu // *Macromolecules.* – **2009**. – V. 42. – No. 4. – P. 905 – 907.
198. Xiao A. A Novel Linear-Hyperbranched Multiblock Polyethylene Produced from Ethylene Monomer Alone via Chain Walking and Chain Shuttling Polymerization. / A. Xiao, L. Wang, Q. Liu, H. Yu, J. Wang, J. Huo, Q. Tan, J. Ding, W. Ding, A.M. Amin // *Macromolecules.* – **2009**. – V. 42. – No. 6. – P. 1834 – 1837.
199. Ewans W.J. Activity of $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$ in Ethylene Polymerization and Synthesis of $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$, the First Tris(pentamethyl cyclopentadienyl) 5f-Element Complex. / W.J. Evans, K.J. Forrestal, J.W. Ziller // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – **1997**. – V. 36. – P. 774 – 776.
200. Armarego W.L.E. Purification of laboratory chemicals / W.L.E. Armarego, C.L.L. Chai // Amsterdam: Elsevier. – **2003**. – 675 P.
201. Борисов А.П. Получение цикlopentадиеидов калия и натрия взаимодействием цикlopentадиеина со щелочами / А.П. Борисов, В.Д. Махаев // *Металлоорганическая химия.* – **1989**. – Т. 2. – № 3. – С. 680 – 681
202. Nowlin T.E. High activity Ziegler–Natta catalysts for the preparation of ethylene copolymers. / T.E. Nowlin, Y.V. Kissin, K.P. Wagner // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – **1988**. – V. 26. – No 3. – P. 755 – 764 .
203. Molecular characterization and analysis of polymers Eds. J.M. Chalmers, R.J. Meier // Amsterdam: Elsevier. – **2008**. – 754 P.
204. Flory P.J. Melting Points of Linear-Chain Homologs. The Normal Paraffin Hydrocarbons. / P.J. Flory, A. Vrij // *J. Am. Chem. Soc.* – **1963**. – V. 85. – No 22. – P. 3548 – 3553
205. Sahgal A. Solubility of ethylene in several polar and non-polar solvents. / A. Sahgal, H.M. La, W. Hayduk // *Canad. J. Chem. Eng.* – **1978**. – V. 56. – No 3. – P. 354 – 357
206. Матковский П.Е. Полимеризация этилена под действием системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ - $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ в условиях классического металлоценового катализа / П.Е.

- Матковский, Л.Н. Руссиян, В.Д. Махаев, Ahn Ki Lee, Bo Geung Song // *Высокомолек. соед. сер. А.* – **1998**. – Т. 40. – №9. – С. 1413 – 1415
207. Жузе Т.П. Растворимость этилена в гексане, циклогексане и бензоле под давлением / Т.П. Жузе, А.С. Журба // *Изв. АН СССР.* – **1960**. – № 2. – С.364 – 366
208. Shiraki Y. ZrCl₄-TEA-EASC three-component catalyst for the oligomerization of ethylene: the role of organoaluminum co-catalysts and additives. / Y. Shiraki, Y. Nakamoto, Y. Souma // *J. Mol. Catal. A.* – **2002**. – V. 187. – P. 283 – 294.
209. Eisch J.J. Role of Ion-Pair Equilibria in Homogeneous Ziegler-Natta Olefin Polymerization Catalysis. / J.J. Eisch, S.I. Pombrik, G.X. Zheng // *Macromol. Symp.* **1993**. – V. 66. – P. 109 – 120
210. Mazzolini J. Catalyzed chain growth (CCG) on a main group metal: an efficient tool to functionalize polyethylene. / J. Mazzolini, E. Espinosa, F. D'Agosto, C. Boisson // *Polym. Chem.* – **2010**. – V. 1. – No 6. – P. 793 – 800
211. Long L.H. Dissociation energies of metal-carbon bonds and the excitation energies of metal atoms in combination / L.H. Long // *Pure Appl. Chem.* – **1961**. – V. 2. – No 1-2. – P. 61 – 70 .
212. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by D.R. Lide. Boca Raton: Taylor and Francis. – **2007**. – 850 P.
213. Long L.H. The Strengths of Certain Covalent Metal Bonds / L.H. Long, R.G.W. Norrish // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* – **1949**. – V. 241. – No 838. – P. 587 – 617 .
214. 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.
215. Briain N.N. Polymeryl exchange between ansa-zirconocene catalysts for norbornene-ethylene copolymerization and aluminum or zinc alkyls. / N.N. Briain, H.-H. Brintzinger, D. Ruchatz, G. Fink // *Macromolecules.* – **2005**. – V. 38. – No 6. – P. 2056 - 2063
216. Mehrkhodavandi P. A Comparison of Cationic Zirconium Methyl and Isobutyl Initiators that Contain an Arylated Diamido-Pyridine Ligand for Polymerization of 1-Hexene. Elucidation of a Dramatic “Initiator Effect”. / P. Mehrkhodavandi, P.J. Bonitatebus, R.R. Schrock // *J. Am. Chem. Soc.* – **2000**. – V. 122. – No 32. – P. 7841 – 7842

217. Г.А. Толстиков Аллюминийорганические соединения в органическом синтезе / Г.А. Толстиков, У.М. Джемилев, А.Г. Толстиков // Новосибирск: Гео. – **2009**. – С. 11
218. Г.А. Толстиков Аллюминийорганические соединения в органическом синтезе / Г.А. Толстиков, У.М. Джемилев, А.Г. Толстиков // Новосибирск: Гео. – **2009**. – С. 86
219. Smit M. Effect of 1-hexene comonomer on polyethylene particle growth and copolymer chemical composition distribution. / M. Smit, X. Zheng, R. Brull, J. Loos, J.C. Chadwick // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – **2006**. – V. 44. – P. 2883 – 2890.
220. Kim J.D. Copolymerization of ethylene and 1-hexene with supported metallocene catalysts: Effect of support treatment. / J.D. Kim, J.B.P. Soares // *Macromol. Rapid Commun.* – **1999**. – V. 20. – No 6. P. 347 – 350
221. Przbyla C. Ethylene/hexene copolymerization with the heterogeneous catalyst system SiO₂/MAO/rac-Me₂Si[2-Me-4-Ph-Ind]₂ZrCl₂: The filter effect. / C. Przbyla, B. Tesche, G. Fink // *Macromol. Rapid Commun.* – **1999**. – V. 20. – No 6. – P. 328 – 332
222. Soga K. Effect of monomer diffusion in the polymerization of olefins over Ziegler-Natta catalysts. / K. Soga, H. Yanagihara, P. Lee // *Makromol. Chem.* – **1989**. – V.190. – No 5. – P.995 – 1006 .
223. Ushakova T.M. Random and block copolymerization of ethylene and α -olefins with Ziegler-Natta catalysts / T.M. Ushakova, N.M. Gultseva, I.N. Meshkova, Ju.A. Gavrilov // *Polimery*. – **1994**. – V. 39. – No 10. – P. 102 - 109.
224. Fink G. Propane polymerization with silica-supported metallocene/MAO catalysts. / G. Fink, B. Stenmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche // *Chem. Rev.* – **2000**. – V. 100. – P. 1377 – 1390.
225. Фурман Д.Б. Комплексы металлов в каталитических превращениях олефинов. Сообщение 6. Механизм формирования и природа предшественников активных центров димеризации этилена в бутен-1 в системе Ti(O-n-Bu)₄ – AlEt₃ 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
226. Bochmann M. The use of spectroscopy in metallocene-based polymerisation catalysis / M. Bochmann // in *Mechanisms in Homogeneous Catalysis. A Spectroscopic Approach*. Ed. B. Heaton, Weinheim: Wiley-VCH. – **2005**. – P. 311 – 357

227. Peddeutor J.-N. Elementary mechanisms of metallocene activation by methylaluminoxane cocatalysts for olefin polymerization. / J.-N. Peddeutor, K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux // *Polym. Int.* – **2002**. – V. 51. – P. 973 – 977.
228. Фушман Э.А. Структура и спектральные свойства аддуктов, образующихся в системе $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ -полиметилалюмоксан / Э.А. Фушман, С.С. Лалаян, Л.Ю. Устынчук, А.Д. Марголин // *Высокомолек. Соед. сер. А.* – **2005**. – Т. 47. – № 1. – С. 5 – 21
229. Eilersten J.L. Activation of Metallocenes for Olefin Polymerization As Monitored by IR Spectroscopy. / J.L. Eilersten, J.A. Stovneng, M. Ystenes, E. Rytter // *Inorg. Chem.* – **2005**. – V. 44. – No 13. – P. 4843 – 4851
230. Alonso-Moreno C. UV-visible spectroscopy for zirconocene activation by MAO in olefin polymerization: activity versus wavenumber. / C. Alonso-Moreno, P. Carrion, F. Carrillo-Hermosilla, A. Antinolo, A. Otero // *Appl. Organomet. Chem.* – **2009**. – V. 23. – P. 241 – 244.
231. Lauher J.W. Structure and chemistry of bis(cyclopentadienyl)- ML_n complexes. / J.W. Lauher, R. Hoffman // *J. Am. Chem. Soc.* – **1976**. – V. 89. – No 7. – P. 1729 – 1742
232. Tritto I. Dimethylzirconocene-methylaluminoxane catalyst for olefin polymerization: NMR study of reaction equilibria. / I. Tritto, R. Donetti, M.C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni // *Macromolecules*. – **1997**. – V. 30. – P. 1247 – 1252.
233. Талзи Е.П. Ключевые интермедиаты металлоценовой и постметаллоценовой полимеризации / Е.П. Талзи, К.П. Брыляков, Н.В. Семиколенова, В.А. Захаров, М. Бохман // *Кинетика и катализ*. – **2007**. – Т. 48. – № 4. – С. 521 – 536
234. Heins V.E. Beispiele für die kondensation von metallalkylen unter alkanabspaltung. / V.E. Heins, H. Hinck, W. Kaminsky, G. Oppermann, P. Raulinat, H. Sinn // *Makromol. Chem.* – **1970**. – V. 134. – No 1. – P. 1 – 22
235. Cam D. Reduction of bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium dichloride in the presence of methylaluminoxane. / D. Cam, F. Sartori, A. Maldotti // *Macromol. Chem. Phys.* – **1994**. – V. 195. – No 8. – P. 2817 – 2826
236. Peddeutour J.-N. Activation of iPr(CpFluo)ZrCl_2 by methylaluminoxane, 4 UV visible spectroscopic study in hydrocarbon and chlorinated media. / J.-N. Peddeutour, D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux // *Macromol. Chem. Phys.* – **1999**. – V. 200. – No 5. – P. 1215 – 1221.

237. Bruce M.R.M. Electronic structures of the $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiL}_2$ complexes (L = fluorine, chlorine, bromine, iodine, and methyl). / M.R.M. Bruce, A. Kenter, D.R. Tyler // *J. Am. Chem. Soc.* – **1984**. – V. 106. – P. 639 – 644.
238. Kenney J.W. Electronic luminescence spectra of charge transfer states of titanium(IV) metallocenes. / J.W. Kenney, D.R. Boone, D.R. Striplin, Y.H. Chen, K.B. Hamar // *Organometallics*. – **1993**. – V. 12. – P. 3671 – 3676.
239. E. E.-X. Chen “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.
240. J.L. Eilersten, J.A. Stovneng, M. Ystenes, E. Rytter // Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization / Ed. By M. Terano, T. Shiono. Tokyo: Technol. Ed. Publ. – **2002**. – P. 111
241. Landis C.R. Direct Observation of Insertion Events at $\text{rac-(C}_2\text{H}_4(1\text{-indenyl})_2\text{)Zr(MeB(C}_6\text{F}_5)_3\text{)-Polymeryl}$ Intermediates: Distinction between Continuous and Intermittent Propagation Modes. / C.R. Landis, K.A. Rosaaen, D.R. Sillars // *J. Am. Chem. Soc.* – **2003**. – V. 125. – P. 1710 – 1711.
242. Фушман Э.А. Кинетика полимеризации этилена и проблема формирования активных центров гомогенных Циглеровских каталитических систем. Системы на основе соединений циркония и полиметилалюмоксана / Э.А. Фушман, А.Д. Марголин, С.С. Лалаян, В.Э. Львовский // *Высокомолек. Соед. Сер. Б.* – **1995**. – Т. 37. – №9. – С. 1589 – 1616
243. Львовский В.Э. Параметры электронных спектров как инструмент исследования структуры каталитического центра и механизма активации комплексов d^0 -переходных металлов в реакциях полимеризации олефинов / В.Э. Львовский, Э.А. Фушман, С.С. Лалаян // *Высокомолек. Соед. Сер. А.* – **2008**. – Т. 50. № 11. – С. 1935 – 1952
244. Babushkin D.E. Reactive Intermediates Formed During Olefin Polymerization by Methylalumoxane-Activated ansa-Zirconocene Catalysts: Identification of a Chain-Carrying Intermediate by NMR Methods. / D.E. Babushkin, H.-H. Brintzinger // *J. Am. Chem. Soc.* – **2010**. – V. 132. – P. 452 – 453.

245. Holton J. Alkyl-bridged complexes of the d- and f-block elements. Part 1. Di- μ -alkyl-bis(η -cyclopentadienyl)metal(III)dialkylaluminium(III) complexes and the crystal and molecular structure of the ytterbium methyl species. / J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood, W.E. Hunter // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – **1979**. – P. 45 – 53.
246. Henrici-Olive G. Koordinative Polymerisation an löslichen Übergangsmetall-Katalysatoren. / G. Henrici-Olive, S. Olive // *Adv. Polym. Sci.* – **1969**. – V. 6. – P. 421 – 472
247. Bryliakov K.P. ansa-Titanocene Catalysts for α -Olefin Polymerization. Syntheses, Structures, and Reactions with Methylaluminoxane and Boron-Based Activators. / K.P. Bryliakov, D.E. Babushkin, E.P. Talsi, A.Z. Voskoboynikov, H. Gritzo, L. Schroder, H.-R.H. Damrau, U. Weiser, F. Schaper, H.-H. Brintzinger // *Organometallics*. – **2005**. – V. 24. – P. 894 – 904.
248. 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.
249. Lyakin O.Y. EPR identification of Zr(III) complexes formed upon interaction of (2-PhInd) $_2$ ZrCl $_2$ and rac-Me $_2$ Si(1-Ind) $_2$ ZrCl $_2$ with MAO and MMAO. / O.Y. Lyakin, K.P. Bryliakov, V.N. Panchenko, N.V. Semikolenova, V.A. Zakharov, E.P. Talsi // *Macromol. Chem. Phys.* – **2007**. – V. 208. – P. 1168 – 1175.
250. Tebbe F. Olefin homologation with titanium methylene compounds. / F. Tebbe, G. Parshall, G. Reddy // *J. Am. Chem. Soc.* – **1978**. – V. 100. – No 11. – P. 3611 – 3613
251. Tebbe F. Titanium-catalyzed olefin metathesis. / F. Tebbe, G. Parshall, D. Ovenall // *J. Am. Chem. Soc.* – **1979**. – V. 101. – No 17. – P. 5074 – 5075
252. Mikami K. Regiochemical and Stereochemical Control in Polymerization of Propylene or Styrene Catalyzed by Kaminsky-Sinn-Type Titanocene, Zirconocene and Hafnocene Complexes. / K. Mikami, Y. Motoyama // *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* – **1994**. – V. 52. – No 9. – P. 716 – 721
253. Dudchenko V.K. Comparison of properties of supported organozirconium catalysts containing zirconium ions in different valence states. / V.K. Dudchenko, V.A. Zakharov, N.G. Maksimov, Yu.I. Yermakov // *React. Kinet. Catal. Lett.* – **1977**. – V. 7. – № 4. – P. 419 – 424

254. Максимов Н.Г. Образование соединений Zr^{3+} в цирконийорганических катализаторах и их роль в полимеризации этилена / Н.Г. Максимов, В.К. Дудченко, В.Ф. Ануфриенко, В.А. Захаров, Ю.И. Ермаков // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – **1978**. – Т. 14. – №1. – С. 53 – 58
255. Ray B. Synthesis, characterization, and catalytic activities for the polymerization of olefins promoted by zirconium(III) and titanium(III) allyl complexes. / B. Ray, T.G. Neyroud, M. Kapon, Y. Eichen, M.S. Eisen // *Organometallics*. – **2001**. – V. 20. – No 14. – P. 3044 – 3055.
256. Hagihara H. Polymerization of olefins by Tebbe-type Ti(III) complex/methylaluminoxane catalyst. / H. Hagihara, K. Tsuchihara, K. Takeuchi, M. Murata, H. Ozaki // *Kobunshi Ronbunshu*. – **2002**. – V. 59. – P. 250 – 252.
257. Матковский П.Е. Разветвлено-цепной механизм распада метильных производных переходных металлов / П.Е. Матковский // *Кинетика и катализ*. – **1997**. – Т. 38. – №2. – С. 186 - 196