

ВЫСОКОАКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ САЛИЦИЛАЛЬДАРИЛИМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИХЛОРИДА ТИТАНА(IV) ДЛЯ СИНТЕЗА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С НЕЗАЦЕПЛЕННЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ

© 2023 г. И. В. Олейник^а, И. К. Шундрин^а, И. И. Олейник^{а,*}

^аНовосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 9, Россия

*e-mail: oleynik@nioch.nsc.ru

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

После доработки 27.06.2023 г.

Принята к публикации 30.07.2023 г.

Изучены особенности полимеризации этилена в присутствии салицилальдарилиминовых комплексов дихлорида титана(IV), содержащих 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилиминогруппу, а именно $\{2-[(4-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O})\text{C}_6\text{F}_4\text{N}=\text{CH}]-6-\text{R}^1-4-\text{R}^2-\text{C}_6\text{H}_2\text{O}\}_2\text{TiCl}_2$ ($\text{R}^1 = t\text{-Bu}$, $\text{CMe}_2(\text{Ph})$; $\text{R}^2 = \text{H}$, Me , OMe , $t\text{-Bu}$, $\text{CMe}_2(\text{Ph})$, Cl , Br) в присутствии метилалюмоксана. Все комплексы являются высокоактивными (до $27.8 \times 10^6 \text{ г}_{\text{ПЭ}} \text{ моль}^{-1} \text{ МПа}_{\text{C}_2\text{H}_4}^{-1} \text{ ч}^{-1}$) в температурном интервале 10–60°C и образуют порошкообразный сверхвысокомолекулярный полиэтилен ($M = (4.4\text{--}16.0) \times 10^6 \text{ г/моль}$) с низким числом межмолекулярных зацеплений. Показано, что в процессе полимеризации комплексы иммобилизируются на макромолекулах сверхвысокомолекулярного ПЭ.

DOI: 10.31857/S2308113923700560, EDN: VAIYCY

ВВЕДЕНИЕ

Линейный полиэтилен с величиной молекулярной массы M_n , находящейся в диапазоне $10^6\text{--}10^7$ (сверхвысокомолекулярный полиэтилен), обладает комплексом физико-химических характеристик, делающих его ценным конструкционным материалом [1–7]. Промышленное производство сверхвысокомолекулярного ПЭ осуществляется полимеризацией этилена на гетерогенных мультицентровых катализаторах (классические катализаторы Циглера–Натта и титан-магниевые катализаторы), оптимум производительности которых достигается при повышенной температуре. Близкое расположение активных центров на поверхности и в порах частиц гетерогенных катализаторов и затрудненность кристаллизации макромолекулы при повышенной температуре благоприятствует образованию межмолекулярных зацеплений. В связи с этим промышленный сверхвысокомолекулярный ПЭ характеризуется высокой степенью взаимного переплетения макромолекул. Наличие большого количества межмолекулярных зацеплений является причиной высокой вязкости расплава, из-за которой ком-

мерческий сверхвысокомолекулярный ПЭ не может быть переработан традиционными методами (например, литьем под давлением, выдувным формованием, экструзией и т.д.), поэтому используют специальные методы, например переработку сверхвысокомолекулярного ПЭ в высокомолекулярное высокопрочное волокно осуществляют методом гель-прядения низкопроцентных растворов сверхвысокомолекулярного ПЭ в подходящем растворителе при высокой температуре [8–13]. Сложность и высокая стоимость практического осуществления технологии – причины, по которым в России отсутствует производство волокна сверхвысокомолекулярного ПЭ гель-прядением.

Технологически более совершенным и экологичным способом получения высокомолекулярных высокопрочных волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ из реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ с низким количеством межмолекулярных зацеплений (незацепленный сверхвысокомолекулярный ПЭ) является метод холодного формования [14–18]. Метод основан на твердотельной деформационной обработке реакторных порошков при температурах ниже

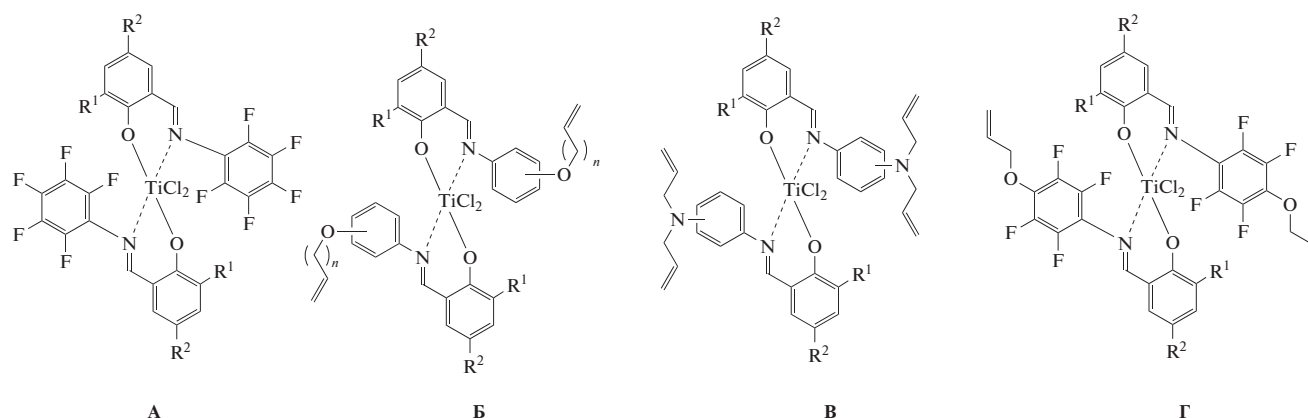


Схема 1

плавления кристаллической фазы сверхвысокомолекулярного ПЭ, в результате которой получают монолитную ленту для последующей многократной вытяжки волокна. Высококristаллический сверхвысокомолекулярный ПЭ с незацепленными макромолекулами обладает удивительной способностью течь под нагрузкой при температуре ниже точки плавления легче, чем при температуре выше точки плавления из-за того, что выше температуры плавления макромолекулы быстро запутываются [17, 18].

Для получения порошков незацепленного сверхвысокомолекулярного ПЭ путем прямого контролируемого синтеза следует использовать гомогенный одноцентровый катализатор при высоком разбавлении. При выбранных оптимальных экспериментальных условиях насцентные полимеры почти не содержат межмолекулярных зацеплений и характеризуются очень высокой кристаллическостью, высокой температурой плавления и пригодностью к твердотельной обработке [19–25].

При полимеризации этилена в присутствии гомогенных катализаторов на основе салицилальдарилиминных комплексов дихлорида титана(IV), содержащих пентафторфенилиминогруппу (схема 1, структура А), образуется сверхвысокомолекулярный ПЭ с незацепленными макромолекулами, если полимеризация проводится при низкой температуре [20, 26]. Низкая концентрация комплекса уменьшает вероятность взаимного переплетения растущих макромолекул, а поддержание температуры полимеризации ниже температуры кристаллизации облегчает образование кристаллитов, что благоприятствует образованию сверхвысокомолекулярного ПЭ с незацепленными макромолекулами. Такой сверхвысокомолекулярный ПЭ может быть переработан в волокна ниже температуры плавления методом холодного формования [20, 22].

Барьером для практического применения каталитических систем на основе комплексов типа А является склонность образующегося полимера сильно налипать на внутренние стенки, мешалку и терморегулирующее оборудование промышленного реактора. Налипание полимера нарушает отвод тепла и делает невозможным управление процессом полимеризации [20, 22, 26, 27].

Таким образом, проблема заключается в том, что гомогенные одноцентровые катализаторы не могут быть использованы в промышленной технологии, а гетерогенные мультицентровые катализаторы формируют только высокозацепленный сверхвысокомолекулярный ПЭ. Решение проблемы получения порошков незацепленных полимеров заключается в создании и использовании “одноцентровых гетерогенных катализаторов”, в которых на частице носителя присутствует единственный активный центр. Такую форму катализатора на носителе нельзя получить обычными методами нанесения или закрепления.

Нами было показано, что формирование “одноцентровых гетерогенных катализаторов” происходит во время полимеризации этилена на гомогенных салицилальдарилиминных комплексах дихлорида титана(IV), содержащих ω -алкенилокси- или диаллиламинофенилиминогруппы (схема 1, структуры Б и В) [28–33]. Такие комплексы, выполняя роль сомономера, самоиммобилизируются (ковалентно закрепляются) на растущей макромолекуле полиэтилена в процессе полимеризации; в результате гомогенная каталитическая система переходит в гетерогенное состояние. При этом макромолекула полимера несет только одну молекулу комплекса. Описанные каталитические системы продуцируют сверхвысокомолекулярный ПЭ с низкой степенью зацеплений макромолекул в форме порошка с мелкими частицами и низкой насыпной плотностью без налипания на поверхности реактора. Удивительно, что аналоги таких комплексов, не содержащие ω -алкенилокси-

си- или диаллиламиногруппу, вообще не способные продуцировать сверхвысокомолекулярный ПЭ.

Дальнейшее совершенствование каталитической системы видится в использовании гибридных комплексов, получающихся введением атомов фтора в аллилоксифенилиминогруппу салицилальдарилиминных комплексов дихлорида титана(IV) (структура Г). Поскольку в таких комплексах объединены структуры комплексов А и Б, следует ожидать проявления у комплексов типа Г синергического эффекта – способности продуцировать сверхвысокомолекулярный ПЭ с низкой степенью переплетения макромолекул с большей молекулярной массой и большей производительностью при повышенных температурах.

В настоящей работе изучены каталитическая активность систем на основе салицилальдарилиминных комплексов дихлорида(IV), содержащих 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилиминогруппу, при полимеризации этилена и свойства образующегося полиэтилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все манипуляции с использованием чувствительных к воздуху и влаге соединений выполняли в атмосфере аргона с помощью стандартных методов Шленка.

Толуол (Laboratory reagent $\geq 99.3\%$, “Sigma-Aldrich”) и гексан (безводный, 95% , “Sigma-Aldrich”) кипятили с натрий-калиевым сплавом 50 : 50 и перегоняли под аргоном. Дихлорметан (ACS reagent $\geq 99.5\%$, “Sigma-Aldrich”) кипятили с порошком гидрида кальция (reagent grade 90–95%, “Sigma-Aldrich”) и перегоняли под аргоном. Метилалюмоксан (МАО, 10 мас.% раствор в толуоле) был приобретен у компании “Sigma-Aldrich”. Этилен высокой чистоты (марка 4.0, 99.99%) и аргон особой чистоты (марка 6.0, 99.9999%) были закуплены у “Voessen MIE” (Москва), их применяли без дополнительной очистки.

Синтез использованных в настоящей работе комплексов дихлорида титана(IV) 3 (см. ниже) проводили как описано в работе [34].

Характеристическую вязкость $[\eta]$ полимеров определяли с помощью вискозиметрии в декалине (содержащем 0.5 мас.% стабилизатора Irganox 1010) при 135°C с использованием вискозиметра Уббеллоде.

Среднюю молекулярную массу полимеров M_n рассчитывали с помощью уравнения Марголиса [35]:

$$M_n = 5.37 \times 10^4 \times [\eta]^{1.49}$$

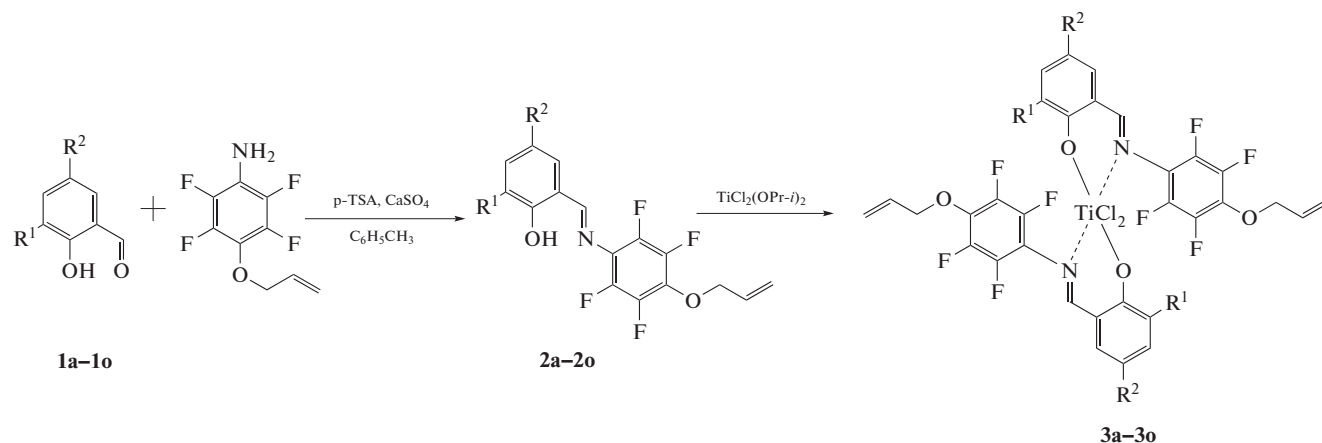
Температуру плавления T_m и степень кристалличности χ полученных полимеров определяли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием прибора

“NETZSCH STA 409” при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и массе образца 2–3 мг в соответствии с процедурами ASTM D 3418-82 и ASTM D 3417-83 в атмосфере гелия. Для расчета степени кристалличности χ образцов использовали энтальпию плавления $\Delta H = 293 \text{ Дж/г}$ для 100% кристаллического ПЭ [36]. Температурный и тепловой поток калибровали в соответствии со стандартом ISO 11357-1 по температурам и энтальпиям фазовых переходов стандартных веществ из калибровочного набора от NETZSCH [$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (99.5%), RbNO_3 (99.99%), In (99.99+%), Sn (99.99%), Bi (99.9995%), Zn (99.999%)]. Эксперименты по отжигу реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ проводили по протоколу [37].

Морфологию порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа “FlexSEM1000 II” (“Hitachi High-Technologies”, Япония). Образцы помещали на токопроводящий скотч и покрывали золотом на установке напыления металлов “Leica EM ACE200”.

Полимеризацию этилена проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 200 мл, снабженном рубашкой, термопарой в донной части и крышкой с установленным магнитным приводом Büchi Cyclone 075 лопастной мешалки, управляемым выносным контроллером, и штуцерами, соединяющими реактор с датчиком давления газового контроллера, вакуумно-газовой линией и бюретками (мерниками) толуола и раствора МАО.

Реактор вакуумировали до остаточного давления ниже 3.0×10^{-2} мм рт. ст. и заполняли аргоном. Вакуумирование и заполнение реактора аргоном повторяли ещё 2 раза, и вновь в реакторе создавали вакуум ниже 3.0×10^{-2} мм рт. ст. В реактор из бюреток подавали раствор МАО в толуоле (концентрация алюминия 400 мкмоль/мл) и толуол до суммарного объема 95 мл. Из газовой линии в реактор подавали этилен до установления постоянного давления в диапазоне 2–3 ати. Реактор с включенным приводом лопастной мешалки термостатировали при требуемой температуре 30–40 мин, и, не останавливая перемешивание, в реактор вводили раствор 1.20 мкмоль комплекса 3а–3о в 5 мл толуола, приготовленный в атмосфере аргона. Давление автоматически поднималось до заданного значения и поддерживалось постоянным на протяжении заданного времени. По окончании выдержки подача этилена в реактор автоматически прекращалась, этилен стравливался в вентиляционный канал. Дезактивацию каталитической системы осуществляли введением смеси 50 мл этанола с 5 мл концентрированной соляной кислоты. Полимер отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реак-



$R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{H}$ (а); $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{Br}$ (б); $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{Cl}$ (в); $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{Me}$ (г);
 $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{OMe}$ (д); $R^1 = R^2 = t\text{-Bu}$ (е); $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$ (ж); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$,
 $R^2 = \text{H}$ (з); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $R^2 = \text{Br}$ (и); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $R^2 = \text{Cl}$ (к); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $R^2 = \text{Me}$ (л);
 $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $R^2 = \text{OMe}$ (м); $R^1 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$, $R^2 = t\text{-Bu}$ (н); $R^1 = R^2 = \text{CMe}_2(\text{Ph})$ (о).

Схема 2

ции и отсутствия хлорид-иона в фильтрате. Влажный полимер промывали этанолом (дважды порциями по 50 мл) и высушивали при 60–70°C в вакууме ниже 1.0×10^{-1} мм рт. ст. до постоянной массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов осуществляли по схеме 2. Взаимодействием 3,5-дизамещенных салициловых альдегидов 1 с 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторанилином с выходом 70–75% получали салицилальдарилимины 2, из которых действием эквимольных количеств раствора $\text{TiCl}_2(\text{OPr-}i)_2$ в толуоле при комнатной температуре с высоким выходом синтезировали комплексы дихлорида титана(IV) 3 [34].

Для активации комплексов 3a–3o брали метилалюмоксан в качестве сокатализатора. Комплексы 3г и 3д использовали для выявления оптимальных условий полимеризации, включая молярное соотношение Al : Ti, температуру, давление этилена и продолжительность полимеризации (табл. 1).

При изменении молярного соотношения Al : Ti с 250 до 1500 при 20°C (табл. 1, опыты 1–4) и 40°C (опыты 5–8) наибольшая активность наблюдалась при молярном соотношении 1000 ($18.02 \times 10^6 \text{ г}_{\text{ПЭ}} \text{ моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{ МПа}_{\text{C}_2\text{H}_4}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ и $25.18 \text{ г}_{\text{ПЭ}} \text{ моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{ МПа}_{\text{C}_2\text{H}_4}^{-1} \text{ ч}^{-1}$) (опыты 3 и 7). С увеличением соотношения Al : Ti молекулярная масса полученного полиэтилена повышается с $5.00 \times 10^6 \text{ г/моль}$ до $9.40 \times 10^6 \text{ г/моль}$ при 20°C и с $5.40 \times 10^6 \text{ г/моль}$ до $11.00 \times 10^6 \text{ г/моль}$ при 40°C (рис. 1а). По-видимому, для рассматриваемых комплексов рост кон-

центрации алюминия не усиливает перенос цепи на алюминий в отличие от других комплексов [33, 38].

При изменении температуры полимеризации этилена в интервале от 10 до 60°C (табл. 1, опыты 3, 7, 9 и 10) максимальная активность наблюдалась при 40°C (табл. 1, опыт 7). Согласно кривой на рис. 1б, с повышением температуры молекулярная масса полученного полиэтилена увеличивалась до максимума при 40°C до $8.40 \times 10^6 \text{ г/моль}$ и снижалась до $6.30 \times 10^6 \text{ г/моль}$ при 60°C. Уменьшение молекулярной массы полиэтилена с ростом температуры полимеризации более 40°C принято интерпретировать как усиление дезактивации активных центров и как ускорение переноса цепи при повышенной температуре [28, 33, 38].

При изменении давления этилена с 0.20 до 0.50 МПа (опыты 7 и 11–13) наибольшая активность ($27.15 \times 10^6 \text{ г}_{\text{ПЭ}} \text{ моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{ МПа}_{\text{C}_2\text{H}_4}^{-1} \text{ ч}^{-1}$) наблюдалась при давлении 0.50 МПа (рис. 1в). С повышением давления этилена молекулярная масса полученного полиэтилена увеличивалась с 5.20×10^6 при 0.20 МПа до $11.10 \times 10^6 \text{ г/моль}$ при 0.50 МПа.

Для изучения времени жизни каталитической системы продолжительность полимеризации варьировали от 5 до 60 мин (табл. 1, опыты 14–20; рис. 1г). На рис. 2 показаны кинетические кривые полимеризации этилена в диапазоне Al : Ti = 250–1500 (рис. 2а), в интервале температуры 10–60°C (рис. 2б) и давлений этилена 0.2–0.5 МПа (рис. 2в) в присутствии комплекса 3г. Форма кривых поглощения этилена показывает, что начальная высокая скорость полимеризации быстро уменьшается, и каталитическая система переходит в со-

Таблица 1. Полимеризация этилена с использованием каталитической системы Зг/МАО и Зд/МАО (условия: 1.2 мкмоль комплекса, МАО в качестве сокатализатора и толуол (100 мл) в качестве растворителя)

Опыт, №	Комп-лекс	T, °C	Al : Ti	P _{C₂H₄} , МПа	Время, мин	Выход, г	Актив-ность*	M _п , г/моль	T _{пл} , °C		χ ^{**} , %	
									1°	2°	1°	2°
1	Зг	20	250	0.4	60	5.03	10.48	5.000	142.8	134.7	74	35
2	Зг	20	500	0.4	60	7.31	15.23	5.100	142.3	134.7	72	34
3	Зг	20	1000	0.4	60	8.65	18.02	7.500	142.5	134.6	78	35
4	Зг	20	1500	0.4	60	5.26	10.96	9.400	142.4	139.7	67	33
5	Зг	40	250	0.4	60	2.86	5.96	5.400	143.4	135.5	80	37
6	Зг	40	500	0.4	60	6.52	13.58	5.500	143.0	135.0	85	35
7	Зг	40	1000	0.4	60	12.09	25.18	8.400	142.0	135.1	73	33
8	Зг	40	1500	0.4	60	6.20	12.91	11.00	142.6	134.7	71	34
9	Зг	10	1000	0.4	60	6.96	14.50	6.00	142.0	134.9	75	33
10	Зг	60	1000	0.4	60	7.37	15.35	6.300	142.2	134.7	76	36
11	Зг	40	1000	0.2	60	5.36	22.34	5.200	141.4	134.6	77	35
12	Зг	40	1000	0.3	60	8.32	23.11	5.900	141.6	134.5	71	31
13	Зг	40	1000	0.5	60	16.29	27.15	11.10	141.9	134.6	75	37
14	Зд	40	1000	0.4	5	3.92	98.10	6.500	142.1	134.9	67	33
15	Зд	40	1000	0.4	10	4.40	55.01	6.600	142.7	135.4	75	37
16	Зд	40	1000	0.4	15	4.47	37.22	6.750	141.6	134.6	65	31
17	Зд	40	1000	0.4	20	4.96	30.99	6.900	141.5	134.6	65	33
18	Зд	40	1000	0.4	30	6.99	29.13	7.200	141.5	134.7	75	35
19	Зд	40	1000	0.4	45	10.22	28.40	7.500	141.9	135.2	71	36
20	Зд	40	1000	0.4	60	13.36	27.83	7.600	142.1	135.0	67	32

*Активность: 10⁶ г_{ПЭ} моль⁻¹_{Ti} МПа⁻¹_{C₂H₄} ч⁻¹.

**Кристалличность полимера.

стояние, характеризующееся постоянной, но более низкой скоростью полимеризации. Такая же форма кривых скорости поглощения этилена характерна для его полимеризации в присутствии комплексов типа Б и В и соответствует представлениям о самоиммобилизации комплексов при полимеризации. Гомогенный режим полимеризации в течение короткого времени сменяется гетерогенным режимом, при этом начальная высокая скорость уменьшается и с завершением иммобилизации комплекса она становится практически постоянной [28–32]. Известно, что для гомогенных салицилалдарилиминных катализаторов характерно понижение активности на протяжении всего процесса полимеризации, в то время как иммобилизованные катализаторы рассматриваемого типа ведут себя по-другому: после уменьшения активности в начале полимеризации наблюдается период почти постоянной активности [29–31]. Дополнительное свидетельство осуществления самоиммобилизации комплексов Зг и Зд в процессе полимеризации получено при наблюдении визуальных изменений каталитической системы. На начальной стадии полимеризации

интенсивность цвета растворной части каталитической системы снижается. За 5 мин преполимеризации образуется осадок полиэтилена, окрашенный в желтоватый оттенок, растворитель над осадком становится бесцветным, содержание титана в растворителе в этот момент не превышает 1% от первоначального количества. В то же время при использовании гомогенных аналогов, в которых фенилиминогруппа не содержит полимеризуемой группы, цвет растворителя над осадком во время полимеризации сохраняется не менее 1 ч, а полученный осадок полимера бесцветен [29]. Содержание титана в растворителе супернатанта в конце полимеризации составляет не менее 95% от исходного количества. Все это подтверждает предположение о быстрой самоиммобилизации комплекса [39].

Таким образом, понижение скорости полимеризации в начальном периоде можно отнести к модификации реакционной способности активных центров, вызванной самоиммобилизацией комплексов Зг и Зд, зависящей от условий полимеризации (температура, давление этилена и т.д.).

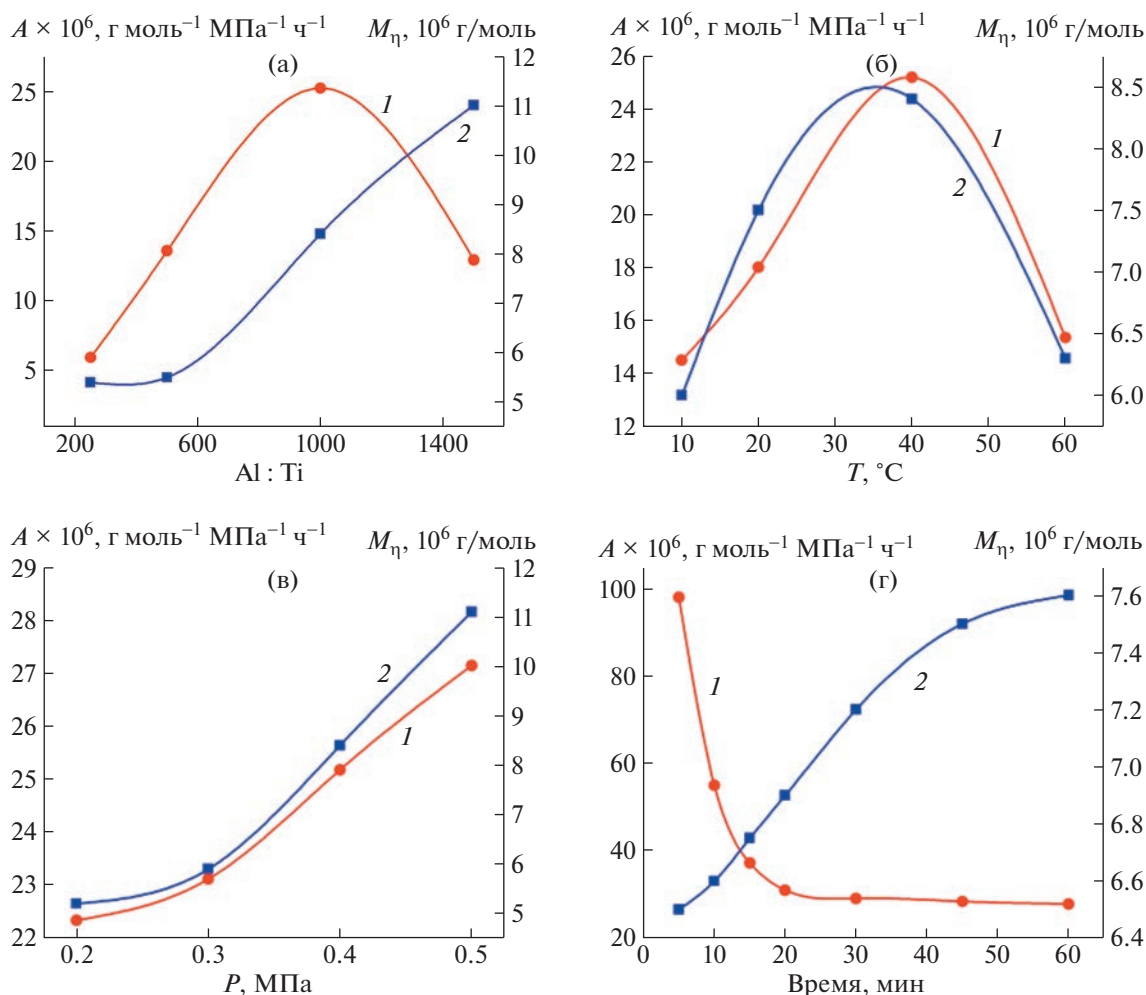


Рис. 1. Зависимости каталитической активности A (1) и молекулярной массы образующегося полимера M_n (2) от отношения Al : Ti (а), температуры полимеризации (б), давления этилена (в) для комплекса 3г и времени полимеризации (г) для комплекса 3д. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

В процессе полимеризации наблюдается быстрое линейное увеличение молекулярной массы полиэтилена с 6.50×10^6 до 7.60×10^6 г/моль в интервале 5–60 мин (табл. 1, опыты 14–20; рис. 1г). Такое поведение каталитической системы, а именно: образование полимера с молекулярной массой 6.50×10^6 г/моль через 5 мин от начала полимеризации и дальнейшее повышение молекулярной массы, свидетельствует в пользу представлений о реализации если не живой, то, по меньшей мере, псевдоживой полимеризации. По ее ходу меняется морфология частиц реакторного порошка: наблюдается линейное увеличение насыпной плотности с 0.030 до 0.111 г/см³ с ростом продолжительности полимеризации от 5 до 60 мин. Реакторные порошки получали в виде сыпучей массы, состоящей из агрегированных микрогранул, имеющих характерную фибриллярную текстуру (рис. 3).

Независимо от условий во всех случаях образующиеся ПЭ имеют сверхвысокую молекулярную массу, варьирующуюся в диапазоне от 5.00 до 11.1×10^6 г/моль. Высокие температура плавления и кристалличность полученных образцов были подтверждены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Высокая температура плавления характерна для линейного полиэтилена с низким количеством разветвлений.

Для исследования влияния структурных вариаций исследуемых комплексов 3а–3о на производительность каталитической системы полимеризации этилена и свойства полимера были использованы оптимальные условия, выявленные на примере комплексов 3г и 3д (соотношение Al : Ti = 1000, температура 40°C, давление этилена 0.4 МПа, продолжительность полимеризации 60 мин; табл. 2, опыты 1–14).

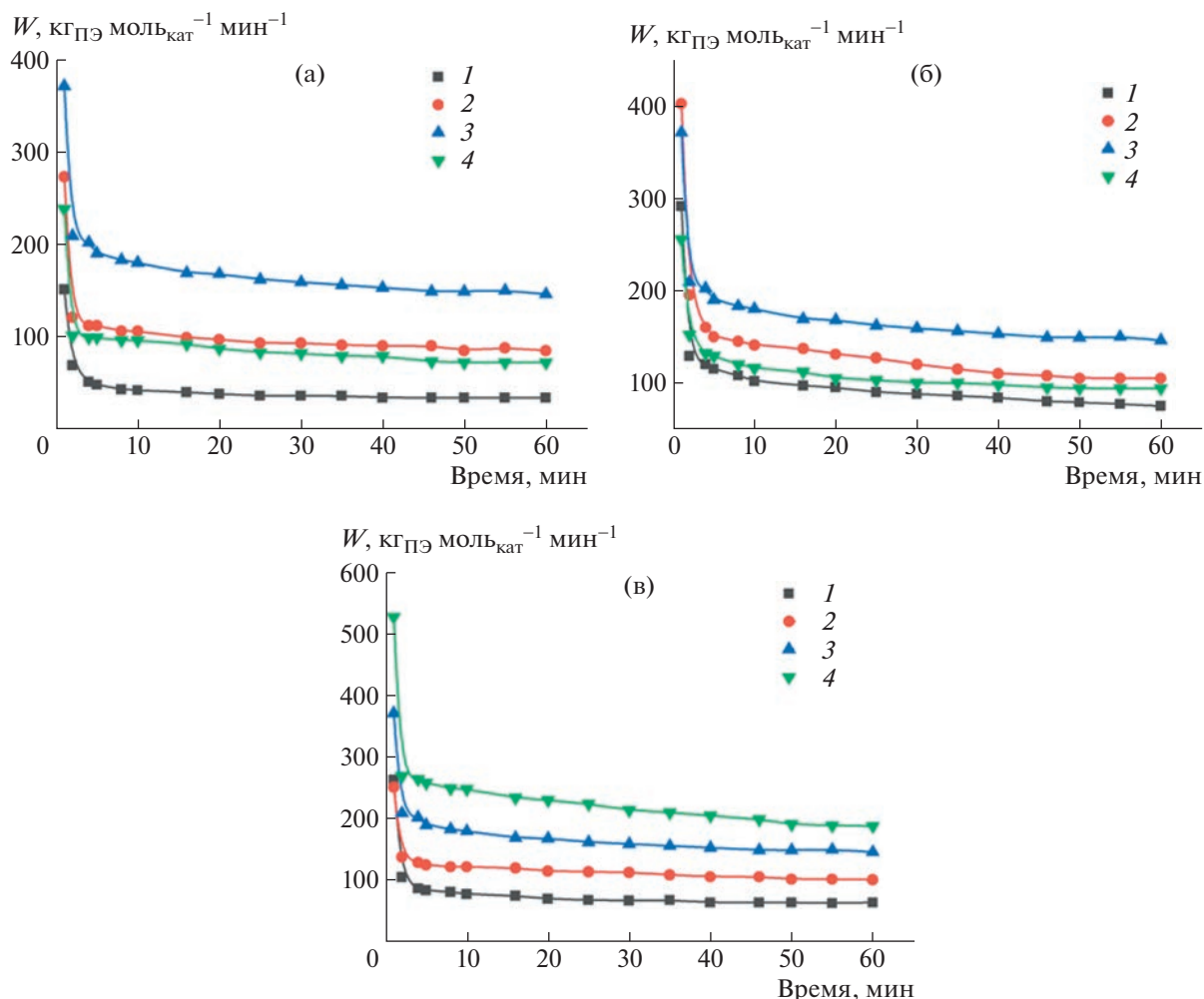


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации этилена, катализируемой комплексом 3г при 40°C и 0.4 МПа (а), при Al : Ti = 1000 и 0.4 МПа (б) и при 40°C и Al : Ti = 1000 (в). а: Al : Ti = 250 (1), 500 (2), 1000 (3) и 1500 (4); б: T = 10 (1), 20 (2), 40 (3) и 60°C (4); в: давление этилена 0.2 (1), 0.3 (2), 0.4 (3) и 0.5 МПа (4).

Во всех случаях исследуемые комплексы при активации MAO проявляли высокую активность, продуцируя полиэтилены со сверхвысокими молекулярными массами. Наибольшую активность демонстрирует комплекс 3д ($27.8 \times 10^6 \text{ г}_{\text{ПЭ}} \text{ моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{ МПа}_{\text{C}_2\text{H}_4}^{-1} \text{ ч}^{-1}$), а наибольшая молекулярная масса получена при использовании комплекса 3б ($16.0 \times 10^6 \text{ г/моль}$). Реакторные порошки были сыпучими, обрастания поверхности реактора не наблюдалось.

Влияние заместителей R¹ и R² приводит к тому, что активность каталитической системы изменяется от 4.42×10^6 до $27.83 \times 10^6 \text{ г}_{\text{ПЭ}} \text{ моль}_{\text{Ti}}^{-1} \text{ МПа}_{\text{C}_2\text{H}_4}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ в следующем ряду:

$$3\text{к} < 3\text{м} < 3\text{и} < 3\text{з} < 3\text{л} < 3\text{н} < 3\text{о} < 3\text{б} < 3\text{в} < 3\text{е} < 3\text{а} < 3\text{ж} < 3\text{г} < 3\text{д}.$$

M_n полимера возрастает от 4.40×10^6 до $16.0 \times 10^6 \text{ г/моль}$:

$$3\text{а} < 3\text{з} < 3\text{м} < 3\text{н} < 3\text{о} < 3\text{в} < 3\text{к} < 3\text{е} < 3\text{д} < 3\text{л} < 3\text{г} < 3\text{ж} < 3\text{и} < 3\text{б};$$

кристалличность растёт от 67 до 97%:

$$3\text{д} < 3\text{ж} < 3\text{в} < 3\text{н} < 3\text{м} < 3\text{г} < 3\text{з} < 3\text{б} < 3\text{е} < 3\text{к} < 3\text{о} < 3\text{и} < 3\text{л} < 3\text{а}.$$

При этом влияние структуры комплекса сказывается на активности, молекулярной массе и кристалличности полимера по-разному. Комплексы с R¹ = *t*-Bu по сравнению с R¹ = CMe₂(Ph) проявляют большую активность при любом R² из изученного набора. Что касается влияния R², то наибольшая ММ наблюдается при R² = Br (комплексы 3б и 3и), а максимальная и кристалличность — при R² = H (комплекс 3а).

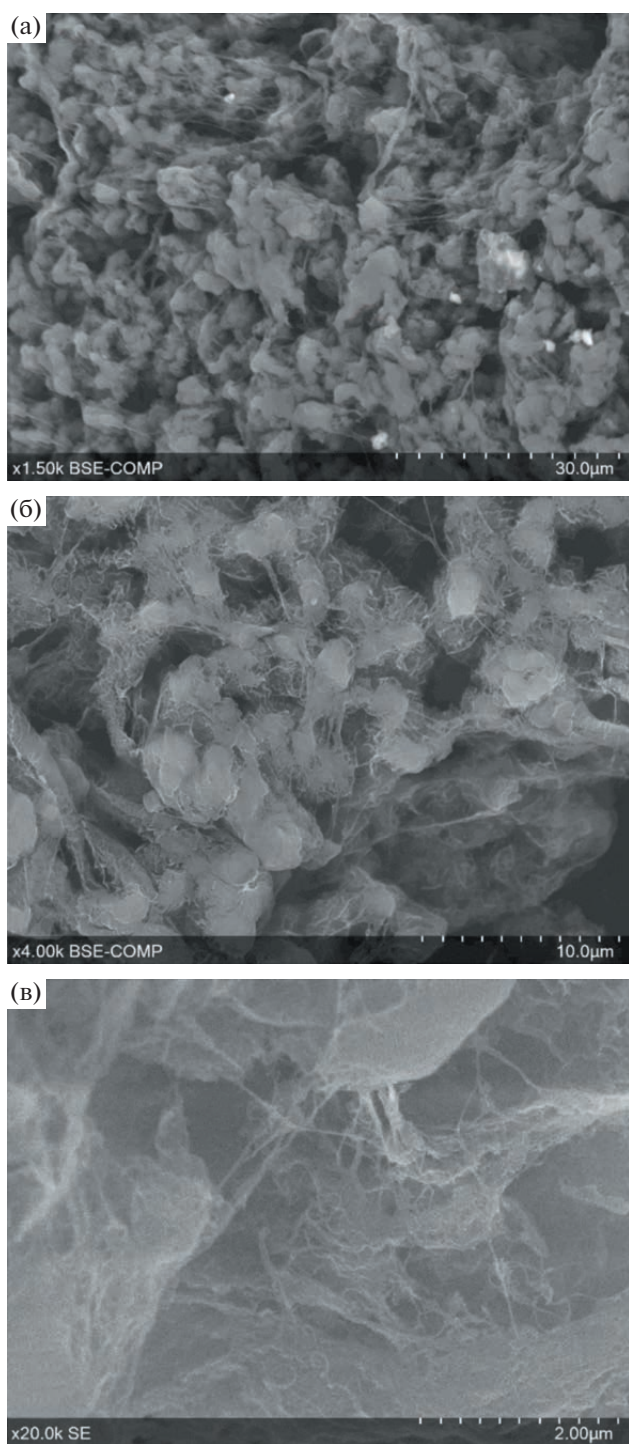


Рис. 3. Микрофотографии реакторного порошка сверхмолекулярного ПЭ, полученного на 3д (табл. 1, опыт 20), увеличение 1500 (а), 4000 (б), 20000 (в).

Как следует из табл. 2, порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ, синтезированные с использованием катализатора на основе комплексов 3, имеют первичную температуру плавления в диапазоне 140.0–143.4°C и высокое значение кри-

сталличности (67 ~ 97%). После плавления и рекристаллизации все образцы имеют более низкую температуру плавления (131.4–136.4°C). Степень кристалличности этих образцов составила 31–48%, что значительно меньше по сравнению с насцентными порошками. Такое поведение характерно для реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ [33].

Реакторные порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ, синтезированные в настоящей работе, легко превращаются в гибкие, прочные и прозрачные пленки прессованием под давлением 100–150 МПа при комнатной температуре. Как уже было отмечено, одним из наиболее примечательных свойств порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ с низкой плотностью межмолекулярных зацеплений является их способность течь под нагрузкой ниже температуры плавления [17, 18]. Наблюдаемая легкость превращения полученных порошков в сплошную гомогенную пленку подтверждает образование незацепленного сверхвысокомолекулярного ПЭ в процессе синтеза на комплексах 3.

Дополнительно к этому для подтверждения незацепленного состояния макромолекул сверхвысокомолекулярного ПЭ использовали ДСК-термограммы реакторных порошков, отожженных при температуре чуть ниже температуры плавления насцентного полимера, с варьируемой продолжительностью отжига по методу [37, 40]. При плавлении отожженных образцов на ДСК-диаграмме появляются два эндотермических пика плавления, отвечающие плавлению кристаллов расплава, сформированного при отжиге (≈ 135 – 136°C , низкотемпературный пик), и плавлению насцентной фазы, нерасплавленной на стадии отжига (≈ 141 – 142°C , высокотемпературный пик). При увеличении времени отжига площадь высокотемпературного пика уменьшается, а низкотемпературного растет. Известно, что чем больше межмолекулярных зацеплений в аморфной фазе насцентных порошков, тем медленнее протекает плавление в процессе отжига [40]. Следовательно, для сверхвысокомолекулярного ПЭ с большим числом межмолекулярных зацеплений продолжительность отжига, при которой достигается максимум площади низкотемпературного пика, может составлять несколько суток, в то время как для порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ с низким числом зацеплений продолжительность отжига составляет несколько часов.

Реакторные порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ, получаемые на изученной в настоящей работе каталитической системе, показывают быстрое увеличение нормализованной площади низкотемпературного пика (отношение энтальпии плавления низкотемпературного пика к суммарной энтальпии плавления) при увеличении

Таблица 2. Полимеризация этилена с использованием каталитической системы 3а–3о/MAO (условия: 1.2 мкмоль комплекса, MAO в качестве сокатализатора и толуол (100 мл) в качестве растворителя, Al : Ti = 1000, 40°C, 60 мин, 0.4 МПа этилена)

Опыт, №	Комп-лекс	Выход, г	Актив-ность*	M _n , г/моль	T _{пл} , °C		χ**, %		Насыпная плотность, г/см ³
					1°	2°	1°	2°	
1	3а	7.41	15.43	4.40	143.4	131.4	97	47	0.094
2	3б	3.40	7.09	16.0	140.9	134.5	75	36	0.085
3	3в	4.44	9.25	7.00	141.0	134.0	72	34	0.093
4	3г	12.09	25.18	8.40	142.0	135.1	73	33	0.117
5	3д	13.36	27.83	7.60	142.1	135.0	67	32	0.111
6	3е	5.72	11.92	7.50	142.8	135.0	75	34	0.096
7	3ж	10.13	21.10	8.50	141.0	134.6	71	33	0.106
8	3з	2.70	5.62	4.50	140.2	135.4	73	47	0.105
9	3и	2.68	5.58	10.0	140.0	135.2	82	48	0.098
10	3к	2.60	5.42	7.10	141.1	135.4	77	39	0.098
11	3л	2.78	5.79	7.80	141.9	136.1	90	39	0.107
12	3м	2.60	5.42	4.60	140.0	136.4	72	48	0.104
13	3н	2.78	5.79	5.20	141.5	134.7	72	35	0.095
14	3о	3.09	6.43	5.90	142.1	134.1	81	39	0.068

*Активность: 10⁶ г_{ПЭ} моль⁻¹_{Ti} МПа_{C₂H₄}⁻¹ ч⁻¹.

**Кристалличность полимера.

продолжительности отжига (рис. 4), достигающей максимума при отжиге в течение 6 ч, что характерно для сверхвысокомолекулярного ПЭ с низкой степенью зацепления макромолекул в аморфной области [37].

Все это подтверждает предположение о том, что в настоящей работе получены реакторные порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ с незацепленными макромолекулами, которые могут быть переработаны в изделия по технологии холодного формования.

В заключение можно сформулировать некоторые предположения, позволяющие лучше понять особенности механизма полимеризации с использованием рассмотренных катализаторов на основе комплексов 3. Сходство катализаторов типов А, Б, В и 3а–3о заключается в том, что они способны производить незацепленный сверхвысокомолекулярный ПЭ в условиях “живой” или псевдоживой полимеризации. По-видимому, в активных центрах этих катализаторов эффективно подавлен β-Н-перенос. Когда оба атома фтора в *орто*-положении фенилиминогруппы для катализатора А или алкенилоксигруппа для катализаторов Б, или диаллиламиногруппа для катализатора В заменяются атомом водорода, эта способность к “живой” полимеризации утрачивается.

Причина способности катализаторов А к “живой” полимеризации заключается в том, что при-

тягивающее электростатическое взаимодействие между атомом фтора в лиганде и β-атомом водорода растущей полимерной цепи может стабилизировать β-агостическое состояние активного центра, что приводит к предотвращению β-Н-переноса и торможению процесса переноса цепи от

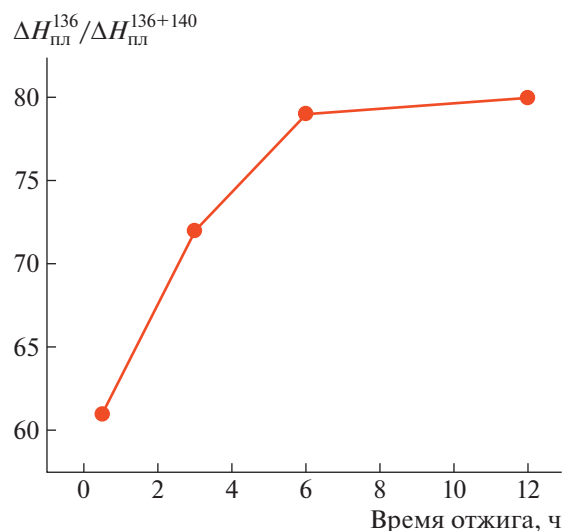


Рис. 4. Зависимость нормализованной энтальпии плавления низкотемпературного пика от продолжительности отжига при 139°C реакторного порошка, полученного на 3д (табл. 1, опыт 20).

активного центра [41–43]. Незацепленный сверхвысокомолекулярный ПЭ образуется только в условиях низкой концентрации катализатора и низкой температуре полимеризации, когда скорость кристаллизации макромолекулы превышает скорость роста цепи — чем ниже температура, тем ниже скорость полимеризации и тем сильнее стимулируется начало кристаллизации [22, 23].

В отличие от гомогенных катализаторов А катализаторы Б и В в процессе полимеризации ковалентно закрепляются на растущей макромолекуле полиэтилена, и в результате этого гомогенная каталитическая система самопроизвольно переходит в гетерогенное состояние [28–33]. В настоящей работе показано, что гибридные комплексы За–Зо в процессе полимеризации, как и комплексы Б и В, формируют гетерогенный катализатор, продуцирующий сверхвысокомолекулярный ПЭ с низкой степенью зацепления макромолекул в форме мелкого порошка. По-видимому, эффективная иммобилизация на носителе способна подавлять β -H-перенос на атом титана и перенос цепи на алкилалюминий, поскольку известны случаи, когда гомогенный катализатор после иммобилизации на носителе приобретает способность производить сверхвысокомолекулярный ПЭ [44–46]. Очевидно, что поверхность носителя служит нуклеирующим агентом (затравкой) для кристаллизации сверхвысокомолекулярного ПЭ, и можно представить, что вандер-ваальсовы силы удерживают растущую макромолекулу на поверхности носителя, затрудняя β -H-перенос на атом титана и перенос цепи на алкилалюминий, аналогично тому, как взаимодействие между атомом фтора в катализаторе А и атомом водорода в β -положении полимерной цепи подавляет указанные процессы обрыва цепи что индуцирует “живую” полимеризацию [33].

По нашему мнению, после самоиммобилизации комплексов Б, В и За–Зо на макромолекуле полиэтилена и кристаллизации молекулы-носителя активный центр катализатора находится в непосредственной близости от поверхности кристалла-носителя, идеально подходящей для нуклеации, поскольку в этом случае кристаллическая структура кристалла-носителя и кристаллизующейся растущей молекулы полимера одинаковы. Новая молекула ПЭ, растущая из иммобилизованного активного центра, имеет низкий нуклеационный барьер, и способна быстро кристаллизоваться на поверхности ПЭ кристалла-носителя даже при повышенной температуре. Чем сильнее снижен нуклеационный барьер, тем выше температура начала кристаллизации и тем сильнее может быть повышена температура полимеризации. В результате образуется незацепленный композитный сверхвысокомолекулярный ПЭ. Таким образом, представляется, что для получения незацепленного сверхвысокомолекулярного ПЭ с ис-

пользованием салицилальдарилминных комплексов дихлорида титана (IV) низкая температура полимеризации больше не является жизненно важной. В структуре комплекса 3 совмещены структуры комплексов А и Б, поэтому неудивительно, что комплексы с такой гибридной структурой демонстрируют синергический эффект — способность продуцировать сверхвысокомолекулярный ПЭ с низкой степенью переплетения макромолекул с большей молекулярной массой и большей производительностью при повышенных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложены новые высокоэффективные катализаторы полимеризации этилена на основе салицилальдарилминных комплексов дихлорида титана(IV), содержащих 4-аллилокси-2,3,5,6-тетрафторфенилиминогруппу, продуцирующие сверхвысокомолекулярный ПЭ с низким количеством межмолекулярных зацеплений (незацепленный сверхвысокомолекулярный ПЭ). Изучены кинетические особенности полимеризации этилена в присутствии комплексов, влияние заместителей лиганда и условий полимеризации на активность каталитической системы и термические свойства полученных реакторных порошков полиэтилена. При активации метилалюмоксаном комплексы показывают высокую активность (до 27.8×10^6 г_{ПЭ} моль⁻¹ МПа_{C₂H₄} ч⁻¹). ММ полиэтилена растет с увеличением отношения Al : Ti, давления этилена и продолжительности полимеризации. Во всех случаях реакторные порошки характеризуются сверхвысокими молекулярными массами и высокими температурами плавления, высокой кристаллическостью и низкой степенью межмолекулярных зацеплений. В связи с этим катализаторы на основе изученных комплексов обладают потенциалом промышленного применения.

Авторы благодарят Химический исследовательский центр коллективного пользования Сибирского отделения Российской академии наук за проведение спектральных и аналитических измерений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Новосибирского института органической химии Сибирского отделения Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 1398.

2. Kurtz S.M. The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement. London: Elsevier, 2004.
3. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz. New York: Wiley Interscience, 1985. V. 6. P. 490.
4. Sun Y., Wang Q., Li X., Chen X., Ma Y., Zhang Q., Jin X., Jiang Y., Sun L., Luo Q. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 98. P. 474.
5. Brach del Prever E.M., Bistolfi A., Bracco P., Costa L. // J. Orthopaed. Traumatol. 2009. V. 10. P. 1.
6. Shen S., Henry A., Tong J., Zheng R., Chen G. // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. P. 251.
7. Peacock A.J. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications. New York: Marcel Dekker, 2000.
8. Santoro M., Gorelli F.A., Bini R., Haines J., van der Lee A. // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 1557.
9. Smith P., Lemstra P.J., Pijpers J.P.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1982. V. 20. P. 2229.
10. Rastogi S., Spoelstra A.B., Goossens J.G.P., Lemstra P.J. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 7880.
11. Smith P., Lemstra P.J., Kirschbaum R., Pijpers J.P.L. Pat. 4436689 USA. 1984.
12. Shiraki T., Yoshimura Y., Nakashima K. Pat. 0190878 EP. 1986.
13. Soares J.B.P., Kim J.D., Rempel G.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 1144.
14. Smith P., Lemstra P.J., Booij H.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 877.
15. Chanzy H.D., Rotzinger B., Smith P. Pat. 4769433 USA. 1988.
16. Ozerin A.N., Ivanchev S.S., Chvalun S.N., Aulov V.A., Ivancheva N.I., Bakeev N.F. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 12. P. 950.
17. Rotzinger B.P., Chanzy H.D., Smith P. // Polymer. 1989. V. 30. P. 1814.
18. Smith P., Lemstra P.J. // Colloid Polym. Sci. 1980. V. 258. P. 891.
19. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 523.
20. Rastogi S., Yao Y., Ronca S., Bos J., van der Eem J. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 5558.
21. Yao Y., Jiang S., Rastogi S. // Macromolecules. 2014. V. 47. P. 1371.
22. Forte G., Ronca S. // Int. J. Polym. Sci. 2017. ID 7431419.
23. Romano D., Tops N., Bos J., Rastogi S. // Macromolecules. 2017. V. 50. P. 2033.
24. Baier M.C., Zuideveld M.A., Mecking S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 9722.
25. Tuskaev V.A., Gagieva S.C., Kurmaev D.A., Vasil'ev V.G., Kolosov N.A., Zubkevich S.V., Mikhaylik E.S., Golubev E.K., Nikiforova G.G., Zhizhko P.A., Serenko O.A., Bulychev B.M. // Chin. J. Polym. Sci. (Engl. Ed.). 2019. V. 37. P. 471.
26. Makio H., Terao H., Iwashita A., Fujita T. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 2363.
27. Smith P., Lemstra P.J. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. P. 505.
28. Ivancheva N.I., Malinskaya M.Yu., Oleinik I.I., Khaikin S.Ya., Ivanchev S.S., Tolstikov G.A. // Dokl. Phys. Chem. 2007. V. 417. P. 301.
29. Ivanchev S.S., Vasil'eva M.Yu., Ivancheva N.I., Badaev V.K., Oleinik I.I., Sviridova E.V., Tolstikov G.A. // Polymer Science B. 2009. V. 51. № 7–8. P. 276.
30. Ivancheva N.I., Badaev V.K., Sviridova E.V., Nikolaev D.A., Oleinik I.V., Ivanchev S.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. P. 118.
31. Ivancheva N.I., Sanieva D.V., Fedorov S.P., Oleinik I.V., Oleinik I.I., Tolstikov G.A., Ivanchev S.S. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. P. 836.
32. Ivancheva N.I., Khaikin S.Ya., Sviridova E.V., Fedorov S.P., Sanieva D.V., Molev O.V., Oleinik I.V., Ivanchev S.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. P. 1404.
33. Oleynik I.V., Shundrina I.K., Oleyinik I.I. // Polym. Adv. Technol. 2020. V. 31. P. 1921.
34. Oleynik I.V., Oleynik I.I. // Ru. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. P. 1457.
35. Padmanabhan S., Sarma K.R., Rupak K., Sharma S. // Mater. Sci. Eng. B. 2010. V. 168. P. 132.
36. Wunderlich B., Cormier C.M. // J. Polym. Sci. A-2. 1967. V. 5. P. 87.
37. Romano D., Tops N., Andablo-Reyes E., Ronca S., Rastogi S. // Macromolecules. 2014. V. 47. P. 4750.
38. Britovsek G.J.P., Bruce M., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., Mastroianni S., McTavish S.J., Redshaw C., Solan G.A., Strömberg S., White A.J.P., Williams D.J. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 8728.
39. Alt H.G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999. P. 1703.
40. Rastogi S., Lippits D.R., Peters G.W.M., Graf R., Yao Y., Spiess H.W. // Nat. Mater. 2005. V. 4. P. 635.
41. Mitani M., Mohri J., Yoshida Y., Saito J., Ishii S., Tsuru K., Matsui S., Furuyama R., Nakano T., Tanaka H., Kojoh S., Matsugi T., Kashiwa N., Fujita T. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 3327.
42. Furuyama R., Saito J., Ishii S., Makio H., Mitani M., Tanaka H., Fujita T. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. P. 4398.
43. Mitani M., Furuyama R., Mohri J., Saito J., Ishii S., Terao H., Nakano T., Tanaka H., Fujita T. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 4293.
44. Ronca S., Forte G., Tjaden H., Yao Y.F., Rastogi S. // Polymer. 2012. V. 53. P. 2897.
45. Stürzel M., Kempe F., Thomann Y., Mark S., Enders M., Mülhaupt R. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 6878.
46. Chen P., Yang H., Chen T., Li W. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 11024.