

УДК 541(64+127):547.313

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА–НАТТА: НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

© 2008 г. Yu. V. Kissin*, Л. А. Ришина**

*Rutgers, the State University of New Jersey

Department of Chemistry and Chemical Biology

610 Taylor Road, Piscataway, New Jersey 08854–8087, USA

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Представлены результаты кинетического анализа реакций полимеризации пропилена и этилена в присутствии различных катализаторов на основе Ti. Все катализаторы после активации алюминий-органическими соединениями содержат два–четыре типа высокоизоспецифических центров, на которых образуется кристаллическая фракция ПП, а также несколько типов центров пониженной изоспецифичности. Обсуждаются причины распределения центров по изоспецифичности, влияние водорода на скорость полимеризации пропилена и этилена, общие черты и различия в поведении активных центров одних и тех же катализаторов при полимеризации этих мономеров. Показано, что катализаторы на основе Ti содержат две группы активных центров, различающиеся по реакционной способности. Центры первой группы способны полимеризовать и сополимеризовать все α -олефины и этилен, в то время как центры второй группы эффективно полимеризуют только этилен. Различие в кинетических эффектах водорода в реакциях полимеризации этилена и пропилена, а также других α -олефинов объясняется, исходя из предположения, что активный центр с алкильной группой, содержащей метильную группу в β - положении по отношению к атому Ti, $Ti–CH(CH_3)R$, является малореакционноспособным в реакции внедрения олефинов. В случае полимеризации этилена такой алкильной группой является этильная группа ($Ti–C_2H_5$), а при полимеризации пропилена это преимущественно изопропильная группа $Ti–CH(CH_3)_2$.

ВВЕДЕНИЕ

Профессор Николай Михайлович Чирков был пионером кинетических исследований полимеризации олефинов на комплексных металлоорганических катализаторах. Эта статья является логическим продолжением его работ. В ней представлены недавние результаты кинетического анализа реакций полимеризации пропилена и этилена в присутствии катализаторов на основе Ti: классического твердого катализатора δ - $TiCl_3$ и нанесенных катализаторов $TiCl_4$ /диалкилфталат/ $MgCl_2$. Все гетерогенные катализаторы Циглера–Натта, как ранние, так и современные нанесенные, содержат несколько типов активных центров. Многоцентровая природа гетерогенных катализаторов подтверждается следующими фактами.

E-mail: rushina@polymer.chph.ras.ru (Ришина Лаура Абрамовна).

1. Все полимеры и сополимеры, полученные на таких катализаторах, имеют широкое ММР [1–4] в отличие от полимеров, синтезированных на одноцентровых металлоценовых катализаторах [3, 4]. ММР полимера, образующегося на любом гетерогенном катализаторе при стационарных условиях реакции (постоянная концентрация мономера, постоянная температура и т.п.), может быть описано комбинацией нескольких экспоненциальных функций Флори [5, 6]. Полимеры, полученные на одном типе активных центров такого многоцентрового катализатора (компоненты Флори), имеют характерные асимметричные профили на гель-хроматограммах; их ММР равно двум [1, 3–5]. Полимеры, синтезированные на гетерогенных катализаторах, состоят по меньшей мере из четырех–пяти компонентов Флори. Несколько примеров, приведенных ниже, подтверждают многоцентровую природу твердых катализаторов Циглера–Натта.

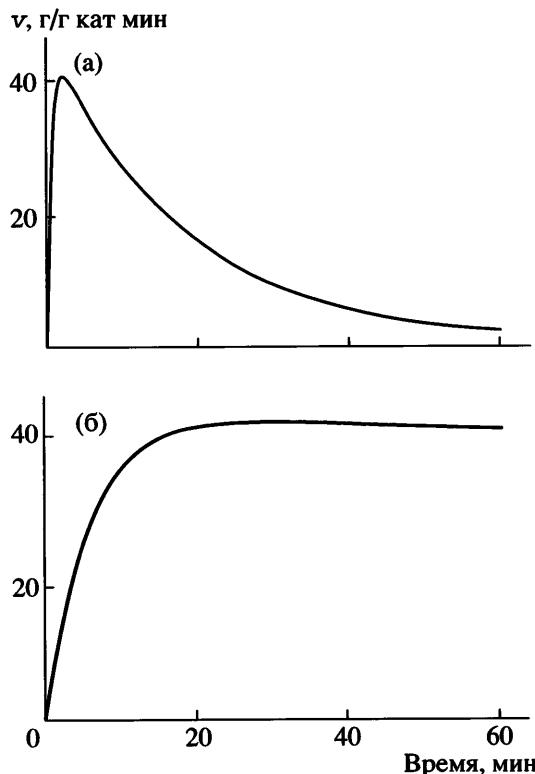


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации пропилена (а) и этилена (б) на катализитической системе $\delta\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ при 80°C . $p_{\text{П}} = 0.62 \text{ МПа}$, $c_{\text{П}} = 1.68 \text{ моль/л}$; $p_{\text{Э}} = 0.45 \text{ МПа}$, $c_{\text{Э}} = 0.32 \text{ моль/л}$.

2. При гомополимеризации α -олефинов в присутствии гетерогенных катализаторов, содержащих несколько типов активных центров, получаются макромолекулы различной степени изотактичности [7–13]. Некоторые из этих центров являются высокоизоспецифическими, в то время как на других образуются стерически нерегулярные (атактические) полимеры. Современные нанесенные катализаторы Циглера–Натта для полимеризации пропилена позволяют получать полимеры с очень небольшой долей атактического продукта.

3. При сополимеризации α -олефинов и этилена или двух α -олефинов на различных типах активных центров образуются сополимерные молекулы разного состава [14–18].

4. В процессе полимеризации активные центры различных типов возникают и гибнут с разными скоростями. В результате свойства полимеров (такие как ММР, стереосостав, композиционный состав сополимеров и т.п.) часто меняются в

зависимости от продолжительности времени реакции [15–18].

5. Активные центры различных типов могут быть отравлены разными химическими соединениями. Отличие в реакционной способности центров лежит в основе метода, с помощью которого получают ПП с высокой степенью изотактичности (применение специфических ядов для активных центров: внешних и внутренних электронодонорных соединений).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА НА КЛАССИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ЦИГЛЕРА–НАТТА

Общие черты и различия в поведении активных центров при полимеризации пропилена и этилена были выявлены при проведении реакций полимеризации двух мономеров в присутствии одной и той же катализитической системы, содержащей $\delta\text{-TiCl}_3$ и AlEt_3 в качестве сокатализатора. Экспериментальные детали полимеризации и аналитических процедур исследования полимеров методами ГПХ, спектроскопии ИК, ЯМР ^{13}C и другими приведены в работах [4, 14, 16, 18–21].

Кинетические кривые реакций гомополимеризации пропилена и этилена на системе $\delta\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ при 80°C представлены на рис. 1. Этот пример иллюстрирует наиболее сложный случай катализитической реакции полимеризации. Поскольку катализатор имеет низкую стереоспецифичность, полученный ПП состоит из фракций различной стереорегулярности в сравнимых количествах, а в случае сополимеризации этилена с олефинами сополимеры содержат фракции различного состава [9]. Из рис. 1 следует, что активные центры при полимеризации этилена образуются со значительно более низкой скоростью, чем при полимеризации пропилена, и являются более стабильными.

На рис. 2 и в табл. 1 приведены результаты анализа полимеров методом ГПХ. Разделение отдельных кривых ГПХ на компоненты Флори описано в работе [4]. Из полученных данных можно сделать такие выводы.

1. ПП имеет широкое ММР ($M_w/M_n = 14.6$). Требуется по меньшей мере шесть компонентов Флори, чтобы описать эту кривую ГПХ. В табл. 1

компоненты обозначены как А–F в порядке увеличения ММ. В действительности ситуация даже более сложная, поскольку полимерная смесь содержит макромолекулы разной изотактичности. Данный вопрос обсуждается в следующем разделе.

2. ПЭ имеет более узкое ММР ($M_w/M_n = 5.3$). Его можно представить пятью компонентами Флори. В табл. 1 они обозначены как I–V, также в порядке повышения ММ. Видно, что катализатор имеет как минимум пять различных активных центров. Реальное число активных центров может быть выше: ГПХ-анализ не различает активные центры, если на них получаются компоненты Флори с близкими значениями M_w , даже если другие свойства центров значительно отличаются.

В дальнейшем для краткости выражения типа “группа активных центров, создающая компонент Флори С или компонент Флори III”, заменены выражениями “центр С или центр III”.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОСПЕЦИФИЧЕСКИХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА–НАТТА

Все катализаторы Циглера–Натта для полимеризации пропилена на основе Ti, как $TiCl_3$, так и нанесенные катализаторы типа $TiCl_4$ /внутренний донор/ $MgCl_2$, содержат большое количество типов активных центров, включая высокоизоспецифические центры, центры средней изоспецифичности и почти полностью аспецифические центры. Изоспецифичность отдельных активных центров определяется как вероятность изотактического присоединения мономерных звеньев к полимерной цепи. Физическое разделение полимерных компонентов, создаваемых каждым типом активных центров, является трудной задачей. В настоящее время наиболее детальное исследование стерической неоднородности ПП, полученного на многоцентровых катализаторах, осуществляется с помощью двух способов фракционирования: элюентного фракционирования при температурном градиенте (ЭФ) [22–32] и кристаллизационного фракционирования (КФ) [33–37]. Результаты этих анализов в основном зависят от стереорегулярности ПП и почти не зависят от ММ [38, 39]. Метод ЭФ обнаруживает даже минимальную разницу в стереорегулярности полиме-

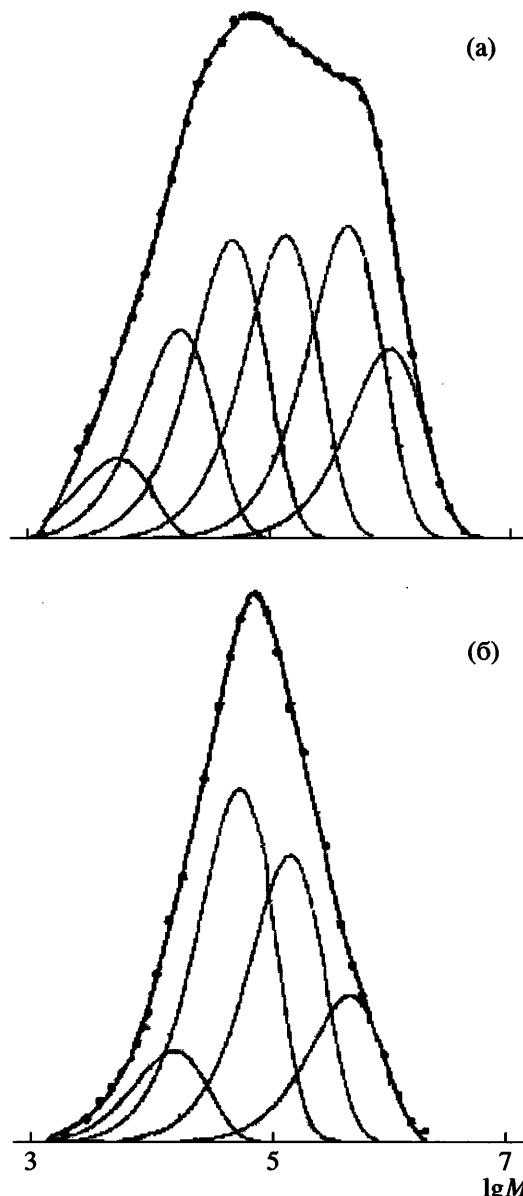


Рис. 2. Кривые ГПХ образцов ПП (а) и ПЭ (б), полученных на системе $\delta\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ при 80°C , и их разделение на компоненты Флори.

ров, полученных на подобных катализаторах [30, 31, 40–42].

Влияние силановых модификаторов на структуру кристаллической (“изотактической”) фракции

Добавление алкил- или арилалкосиланов к алюминийорганическому сокатализатору является универсальным методом увеличения доли кристаллической фракции ПП, получаемого на нанесенных катализаторах $TiCl_4$ /диалкилфталат/ $MgCl_2$. Ос-

Таблица 1. Анализ данных ГПХ образцов ПП и ПЭ, полученных на катализитической системе $\delta\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ при 80°C (рис. 2) [52]

Полимер	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Компонент Флори	$M_w \times 10^{-3}$	Содержание, %
ПП	274.3	14.6	A	5.3	5.9
			B	17.3	15.1
			C	48.0	21.4
			D	133.6	21.7
			E	447.7	22.3
			F	976.7	13.5
ПЭ*	152.0	5.3	I	2.6	0.5
			II	16.6	10.5
			III	58.6	40.1
			IV	151.7	32.4
			V	468.6	16.6

* Чтобы уменьшить ММ полимера и сделать его полностью растворимым для анализа методом ГПХ, в полимеризации был использован водород ($c_H = 7.3 \times 10^{-3}$ моль/л).

Таблица 2. Влияние силана на молекулярно-массовые характеристики кристаллических фракций образцов ПП, полученных на катализаторе $\text{TiCl}_4\text{/дизобутилфталат}/\text{MgCl}_2$ с различными сокатализаторами при 80°C [46]

Сокатализатор	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Компонент Флори	$M_w \times 10^{-3}$	Содержание, %
$\text{Al-}i\text{-Bu}_3$	567	5.87	A	104.7	39.8
			B	323.9	38.0
			C	971.4	15.7
			D	3929.6	6.4
$\text{AlEt}_3\text{-}(\text{цикло-}\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{Si(OMe)}_2$	1074	4.34	A	~90	4.7
			B	430.8	47.0
			C	1166.6	36.3
			D	3708.6	12.0

новной эффект силанов – резкое уменьшение содержания аморфной фракции от 30–50 до <2–4% [43–45]. Этот эффект достигается главным образом благодаря селективному отравлению аспецифических активных центров. Силаны влияют также на ММР и стереораспределение кристаллических фракций.

В табл. 2 представлены результаты анализа кривых ГПХ двух кристаллических фракций ПП, синтезированных на одном и том же катализаторе $\text{TiCl}_4\text{/дизобутилфталат}/\text{MgCl}_2$ при 80°C . Один полимер был получен с $\text{Al-}i\text{-Bu}_3$ в качестве сокатализатора, а второй – со смесью AlEt_3 и $(\text{цикло-}\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{Si(OMe)}_2$ при $[\text{Al}] : [\text{Si}] = 8$ [46]. Приведенные результаты демонстрируют сильное модифицирующее влияние силана на молекулярно-мас-

совые характеристики фракции ПП, полученной на изоспецифических центрах. M_w кристаллической фракции под влиянием силана увеличивается в ~2 раза. Силан существенно уменьшает относительную активность центра A и в меньшей степени центра B. С другой стороны, силан незначительно влияет на ММ любого компонента Флори и на отношение между содержанием компонентов C и D. Такой же силановый эффект наблюдается при полимеризации пропилена на сходном нанесенном катализаторе, активированном смесью $\text{AlEt}_3/\text{Ph}_2\text{Si(OMe)}_2$ [4].

Данные ЯМР ^{13}C для кристаллических фракций двух образцов ПП приведены в табл. 3. Представлены только наиболее значительные стерические ошибки, все другие стерические ошибки

Таблица 3. Влияние силана на распределение стерических пентад в кристаллической фракции образцов ПП, полученных на катализаторе $TiCl_4$ /дизобутилфталат/ $MgCl_2$ с различными сокатализаторами при $80^\circ C$ [46]

Сокатализатор	Содержание стерических пентад, %					
	mmmm	mmmr	mmrt	mmrm + rrmt	rrrr	rrtm
$Al-i-Bu_3$	89.2	3.55	3.78	0.63	0.37	1.63
$AlEt_3 - (цикло-C_5H_9)_2Si(OMe)_2$	97.8	1.25	0.93	0.15	0.30	0.32

Таблица 4. Характеристики образцов ПП, полученных на нанесенных катализаторах разных поколений [47]

Поколение катализатора	Катализическая система	Внешний донор	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Содержание фракций, %			$[m_4]_{cp}^*$
					аморфная	низокристаллическая	высококристаллическая	
3	1	Этилбензоат	485	8.3	5.1	19.2	75.7	0.973
4	2	(3,3,3-F ₃ -Pr)(Me)Si(OMe) ₂	207	6.1	3.8	21.4	74.8	0.962
4	3	(цикло-C ₆ H ₁₁)(Me)Si(OMe) ₂	375	6.0	3.2	7.2	89.6	0.971
4	4	(цикло-C ₅ H ₉) ₂ Si(OMe) ₂	356	8.9	2.4	4.6	93.0	0.987
3	5	—	259	6.4	2.4	5.9	91.7	0.972

* Среднее значение $[m_4]$ для высококристаллической фракции, рассчитанное из данных ЭФ методом ЯМР ^{13}C .

присутствуют в очень малых количествах. Видно, что модификация силанами не только повышает содержание кристаллической фракции от 26 до 99%, но и заметно улучшает ее среднюю изотактичность (увеличивает содержание mmmmt-пентад) по данным ЯМР ^{13}C . Сравнение данных ГПХ (табл. 2) и ЯМР ^{13}C (табл. 3) показывает, что компоненты А и В имеют более низкую стереорегулярность, чем компоненты С и D.

В работе [47] описаны количественные аспекты распределения изоспецифических центров пяти высокоизоспецифических катализаторов, которые представляют три поколения нанесенных катализаторов для полимеризации олефинов [48].

Катализическая система третьего поколения: катализатор $TiCl_4$ /этилбензоат/ $MgCl_2$, сокатализатор $AlEt_3$, внешний донор этил-*n*-этоксибензоат, $[Al] : [\text{эфир}] = 1.8$ (1).

Катализические системы четвертого поколения: катализатор $TiCl_4$ /дизобутилфталат/ $MgCl_2$, сокатализатор $AlEt_3$, внешние доноры (3,3,3-F₃-Pr)(Me)Si(OMe)₂ (2), (цикло-C₆H₁₁)(Me)Si(OMe)₂ (3), (цикло-C₅H₉)₂Si(OMe)₂ (4); для всех систем отношение $[Al] : [\text{силан}] = 20$.

Катализическая система пятого поколения: катализатор $TiCl_4/MgCl_2/2$ -изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан, сокатализатор $AlEt_3$ (5).

Полимеризацию проводили в жидком пропилене при $70^\circ C$ в течение 1 ч в присутствии водорода. ММ и содержание трех фракций: аморфной (растворимой в *o*-ксилоле при $25^\circ C$), низокристаллической (растворимой в *o*-ксилоле при $95^\circ C$) и высококристаллической (не растворимой в *o*-ксилоле при $95^\circ C$) приведены в табл. 4.

Высококристаллические фракции были исследованы с помощью аналитического метода ЭФ при $95-120^\circ C$ при использовании ксилола в качестве растворителя [30]. На рис. 3 приведены кривые ЭФ всех пяти высококристаллических фракций. Их анализ основан на разрешении многокомпонентных кривых на отдельные компоненты, представленные функцией Лоренца [46]. Например, на рис. 4 даны кривая ЭФ кристаллической фракции ПП, полученного на системе 4, и ее разрешение на отдельные компоненты, каждый из которых предположительно создается одним типом активных центров.

Число компонентов, достаточное для адекватного представления экспериментальных кривых, варьируется от четырех до шести в зависимости

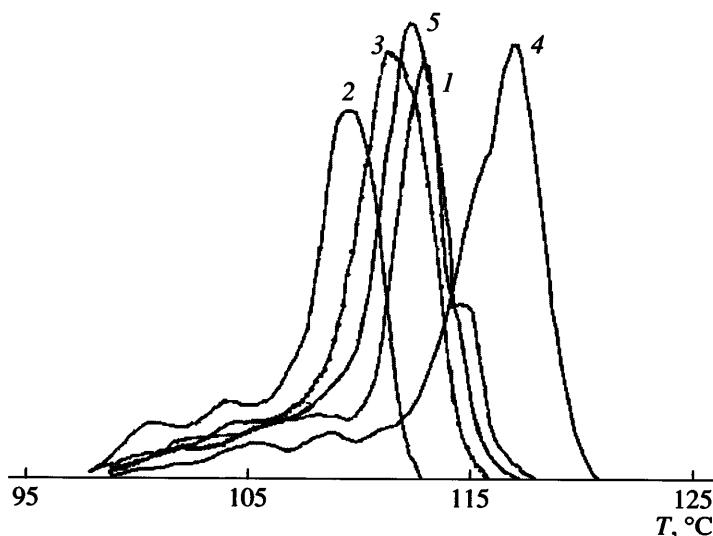


Рис. 3. Кривые ЭФ кристаллических фракций образцов ПП, полученных на каталитических системах третьего, четвертого и пятого поколений катализаторов. Кривые 1–5 соответствуют системам 1–5.

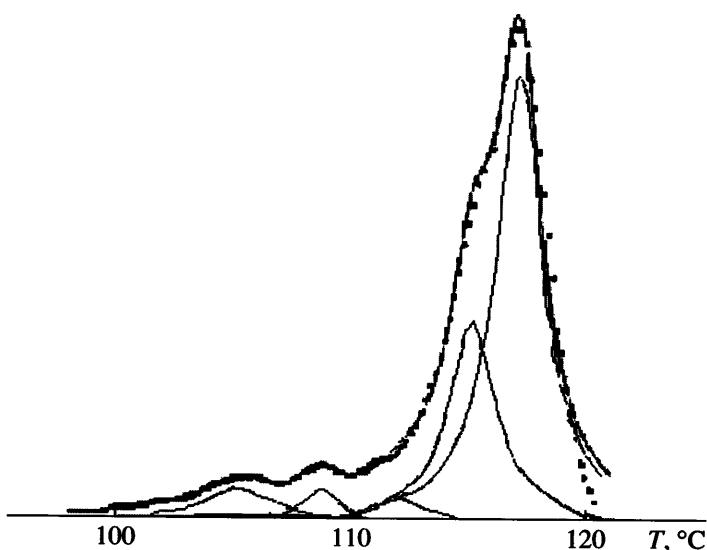


Рис. 4. Разделение кривой ЭФ кристаллической фракции ПП, полученного в присутствии каталитической системы TiCl_4 -диизобутилфталат/ MgCl_2 - AlEt_3 /(цикло- C_5H_9)₂ $\text{Si}(\text{OMe})_2$, на отдельные компоненты.

от полимера. В табл. 5 приведены значения $[m_4]$ (содержание *mmmm*-пентад из данных ЯМР ^{13}C) для каждого компонента и содержание компонентов. Эти результаты хорошо соответствуют значениям $[m_4]_{\text{ср}}$ из ЯМР ^{13}C для кристаллических фракций ПП, полученных на различных катализитических системах [47].

Анализ данных, представленных на рис. 4 и в табл. 5, позволяет сделать некоторые выводы о распределении по стереоспецифичности активных центров, создающих высококристалличе-

ские фракции полимеров. Из ЭФ-анализа следует, что фракции, не растворимые в *o*-ксилоле при 95°C, не являются структурно однородными. Каждая фракция состоит из отдельных компонентов, которые отличаются значениями $[m_4]_{\text{ср}}$. Некоторые из компонентов, обычно элюирующиеся при самых высоких температурах, доминируют в смеси; другие компоненты находятся в малых количествах. Значения $[m_4]_{\text{ср}}$ для компонентов, преобладающих в пяти полимерных фракциях, заметно различаются.

Таблица 5. Результаты разложения кривых ЭФ высококристаллических образцов ПП на компоненты А–Г [46]

Систе- ма*	[m ₄]	Доля, %												
	A		B		C		D		E		F		G	
1	—	—	0.986	7.6	0.978	71.2	—	—	0.961	6.2	0.954	7.6	0.941	7.3
2	—	—	—	—	—	—	0.969	28.3	0.965	51.7	0.948	12.0	0.935	8.0
3	—	—	—	—	0.977	32.3	0.972	48.0	0.966	8.6	0.954	6.9	0.939	4.2
4	0.993	59.8	0.986	26.5	0.976	3.1	—	—	0.963	3.4	0.951	6.3	0.940	0.9
5	—	—	—	—	0.979	32.7	0.975	47.5	0.963	5.9	0.950	11.3	0.935	2.6

* Здесь и в табл. 6 обозначения каталитических систем соответствуют табл. 4.

Основываясь на значениях [m₄]_{cp}, все доминантные ЭФ-компоненты можно разделить на две группы.

1. Компоненты первой группы (табл. 5, компоненты А и В) имеют самые высокие значения [m₄]_{cp} = 0.986–0.993, вероятность роста изотактической цепи для этих центров 0.997–0.999. Два таких ЭФ-компонента создаются каталитической системой 4 и один системой 1.

2. Доминантные ЭФ-компоненты второй группы (табл. 5, компоненты С, Д и Е) имеют значения [m₄] = 0.960–0.970; вероятность изотактического роста цепи для этих центров ~0.995–0.996.

Данные табл. 5 позволяют предположить, что ЭФ-компоненты различных образцов ПП, растворяющиеся при очень близких температурах, в первом приближении представляют собой одни и те же полимеры и что различные каталитические системы главным образом отличаются соотношениями между компонентами. Например, ЭФ-компонент С является основным в полимере, полученном на каталитической системе третьего поколения, а также одним из двух основных компонентов, полученных на системе четвертого поколения (внешний донор (*цикло*-C₆H₁₁)(Me)Si(OMe)₂) и системе пятого поколения, однако он отсутствует в полимере, синтезированном на системе четвертого поколения с внешним донором (3,3,3-F₃-Pr)(Me)Si(OMe)₂.

Кроме нескольких доминантных компонентов наиболее высокой стереорегулярности любая кристаллическая фракция ПП содержит небольшое количество компонентов пониженной стереорегулярности: компоненты F и G, каждый из

которых составляет менее 10%. Эти ЭФ-компоненты имеют значения [m₄] в области 0.955–0.935, и вероятность роста изотактической цепи для этих центров ~0.987–0.990.

Результаты, представленные в табл. 5, приводят к переоценке роли органических электронодоноров в нанесенных катализаторах. Среднее значение [m₄] для кристаллической фракции ПП, такой как полимерная фракция, не растворимая в кипящем *n*-гептане или в холодном ксиоле, не может рассматриваться как полностью репрезентативный параметр максимальной стереорегулирующей способности активных центров данного катализатора. Как показывают данные рис. 4 и табл. 5, кристаллические фракции, которые в прошлом рассматривались как полностью изотактические материалы, содержат заметные количества продуктов пониженной изотактичности: ЭФ-компоненты F и G. Содержание компонентов отличается от полимера к полимеру. Поэтому обоснованно введение дополнительного параметра, характеризующего стереоспецифичность активных центров Ti-содержащих катализаторов Циглера–Натта: средней изотактичности [m₄]_{cp} для основных (доминантных изотактических компонентов) ЭФ-компонентов кристаллических фракций. Доминантные компоненты (два ЭФ-компонента в каждом полимере) составляют 80–85% материала кристаллической фракции ПП. Значения [m₄]_{cp} лучше отражают влияние электронодоноров на свойства наиболее изоспецифических активных центров [47].

Средняя изотактичность доминантных компонентов заметно отличается для полимеров, полученных на различных катализаторах (табл. 6).

Таблица 6. Содержание доминантных компонентов и значений $[m_4]_{cp}$ для катализитических систем 1–5 [48]

Катализитическая система	Доминантный компонент, %	$[m_4]_{cp}$ доминантного компонента
1	78.8	0.976
2	80.0	0.966
3	80.3	0.974
4	86.6	0.991
5	80.2	0.977

Система 4 создает доминантный компонент самой высокой средней изотактичности, системы 1, 3 и 5 имеют сходные доминантные компоненты, а система 2 создает доминантный компонент более низкой изотактичности. Изоспецифичность активных центров, полученных на доминантных компонентах, отражает влияние стерически объемного внешнего донора. Большинство эффективных внешних доноров $R_2Si(OMe)_2$ в катализаторах четвертого поколения содержат объемные алкильные группы R в α -положении по отношению к атому Si [49, 50]. Возможной причиной преимущества указанных силанов является их слабая способность образовывать комплексы с алюминийорганическими сокатализаторами, что препятствует удалению силанов с поверхности катализатора [51]. Никакой очевидной корреляции между данными традиционного фракционирования образцов ПП, таких как содержание высоко-кристаллической фракции в полимерах (табл. 4), и средней изотактичностью доминантных компонентов в тех же фракциях не обнаружено.

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Катализитическая система $\delta\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ является неудобным объектом для кинетического ис-

следования реакций полимеризации пропилена. Полимеры, получаемые на этой системе (рис. 1а, 2а), характеризуются низким содержанием кристаллической изотактической фракции (~70% фракции, не растворимой в кипящем *n*-гептане) и представляют собой сложную смесь макромолекул с различной степенью изотактичности. Высокоизоспецифический катализатор $TiCl_4$ /дибутилфталат/ $MgCl_2$, активированный смесью $AlEt_3$ и $PhSi(OEt)_3$ в качестве сокатализатора при $[Al] : [Si] = 20$, обладает значительными преимуществами с кинетической точки зрения [52]. Благодаря сильному отравлению аспецифических активных центров ПП, получаемый на этой системе, имеет индекс изотактичности ~95–97%. Поэтому распределение активных центров по ММ становится доминирующим фактором по сравнению с распределением по стереоспецифичности. Основные результаты представлены в табл. 7. На рис. 5 приведены кинетические кривые полимеризации пропилена, соответствующие опытам 1 и 3. Согласно многочисленным данным [16–19, 53, 54], водород существенно повышает скорость полимеризации пропилена. Механизм этого эффекта [19] обсуждается ниже.

Замена $\delta\text{-TiCl}_3$ на высокоизоспецифичный катализатор $TiCl_4$ /дибутилфталат/ $MgCl_2$ приводит к значительному сужению ММР полипропилена в основном за счет отравления аспецифических центров: величина M_w/M_n уменьшается с 14.6 до 6.5–5.0. Пять типов активных центров удовлетворительно описывают ММР указанных полимеров (табл. 8).

При увеличении парциального давления водорода ММ всех компонентов Флори уменьшаются примерно одинаково [20], хотя ММ двух компонентов D и E с наиболее высокими значениями M_w уменьшаются в большей степени, чем ММ пер-

Таблица 7. Реакции гомополимеризации пропилена на катализитической системе $TiCl_4$ /диизобутилфталат/ $MgCl_2$ – $AlEt_3$ / $PhSi(OEt)_3$ ($[Al] : [Si] = 20$, $T = 70^\circ\text{C}$) [52]

Опыт, №	p_Π , МПа	p_H/p_Π	c_Π , моль/л	$c_H \times 10^3$, моль/л	Выход, г/ч	[Ti], м. д.	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	0.42	0	1.30	0	12.5	22.0	412.9	6.48
2	0.40	0.052	1.24	1.24	13.3	4.1	76.0	4.94
3	0.37	0.130	1.15	2.87	18.1	5.3	59.5	5.44

Примечание. Содержание Ti в полимерах измерено методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

вых трех компонентов. Содержание каждого компонента в основном остается тем же самым, независимо от концентраций водорода. Общий эффект таких изменений – существенное уменьшение средних значений M_w и M_n и небольшое сужение ММР.

Корреляция между концентрацией водорода и молекулярной массой ПП

Водород является эффективным агентом передачи цепи в полимеризации всех олефинов на катализаторах Циглера–Натта и металлоценовых катализаторах. Количество водорода, требуемое для уменьшения ММ полимера до уровня, используемого в промышленности, относительно мало. Понижение ММ коррелирует с концентрацией водорода c_H (или его парциальным давлением p_H), согласно уравнению [9]

$$1/v = \sum R_t^i / (k_p c_{\Pi}) + (k_t^H c_H) / (k_p c_{\Pi}), \quad (1)$$

где v – средняя степень полимеризации, k_p – константа скорости роста, c_{Π} – концентрация пропилена, k_t^H – константа скорости передачи цепи на водород, $\sum R_t^i$ – сумма скоростей других реакций передачи цепи, таких как передача цепи на мономер, сокатализатор и т.п.

Уравнение (1) означает, что должна существовать линейная корреляция между значением $1/v$ и отношением c_H/c_{Π} , где k_t^H/k_p – тангенс угла наклона. Если значение c_{Π} поддерживается постоянным в данной серии экспериментов, $1/v$ пропорционально c_H или парциальному давлению водорода p_H . Уравнение (1) достаточно хорошо выполняется при низких значениях c_H . Однако когда зависимость между $1/v$ и c_H исследовали в более широкой области значений c_H , обычно наблюдали отклонения от уравнения (1): влияние водорода на ММ при высоких значениях c_H было ниже, чем ожидали. Для оценки этих отклонений второй член в уравнении (1) часто заменяют членом $k_t^H (c_H)^{0.5} / (k_p c_{\Pi})$ [8, 55]. Данная зависимость была интерпретирована некоторыми исследователями как свидетельство передачи цепи на атомарный водород [56–60]. В работе [61] описан

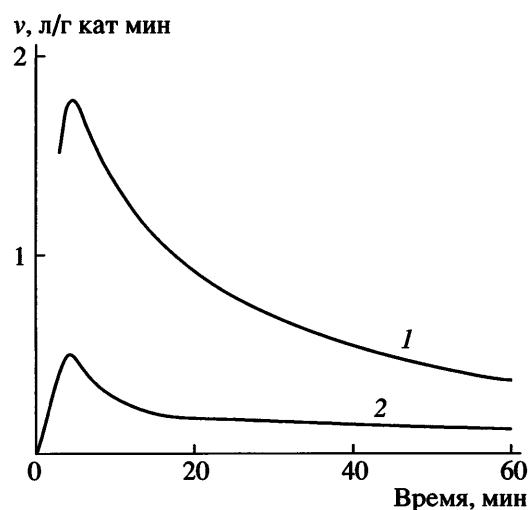


Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации пропилена на катализитической системе $TiCl_4$ /диизобутилфталат/ $MgCl_2$ – $AlEt_3$ / $PhSi(OEt)_3$ при $70^\circ C$. 1 – $p_H/p_{\Pi} = 0$; 2 – $p_H/p_{\Pi} = 0.13$.

еще более необычный эффект: при очень высоких значениях p_H , величина v вообще не зависела от концентрации водорода. Однако такой эффект наблюдается редко, поскольку ПП, получаемый

Таблица 8. Влияние водорода на ММ и содержание компонентов Флори в образцах ПП, полученных при $70^\circ C$ [20]

Опыт, №	p_H/p_{Π}	Компонент	$M_w \times 10^{-3}$	Доля компонента, %
1	0	A	16.7	4.1
		B	67.6	19.7
		C	197.8	37.9
		D	586.3	30.2
		E	1205.0	8.1
2	0.052	A	3.7	3.6
		B	16.2	16.6
		C	47.4	47.5
		D	117.1	26.3
		E	224.9	5.9
3	0.130	A	2.9	5.3
		B	13.6	17.7
		C	38.8	42.0
		D	85.5	26.9
		E	146.3	8.0

Примечание. Экспериментальные условия приведены в табл. 7.

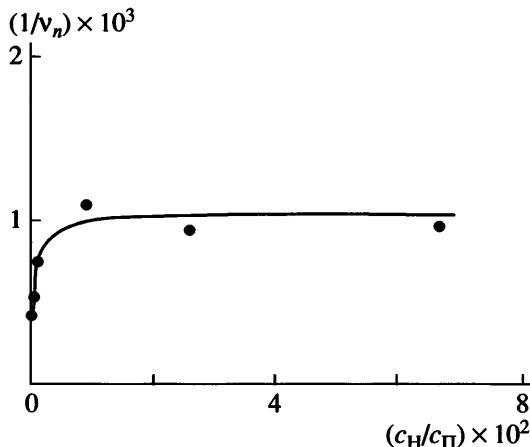


Рис. 6. Влияние концентрации водорода на ММ кристаллических фракций ПП, полученного на системе $TiCl_4$ /дизобутилфталат/ $MgCl_2$ – $AlEt_3$ / $PhSi(OEt)_3$, в координатах уравнения (1).

при таких высоких значениях p_H , имеет слишком низкую ММ для практического применения.

Чтобы показать влияние c_H на молекулярную массу ПП, были использованы три способа измерения: M_w и M_n , измеренные с помощью ГПХ; оценка M_w из индексов расплава полимеров; ММ компонентов Флори.

Следующие примеры демонстрируют отклонения значений средних ММ от уравнения (1) в случае полимеризации пропилена при высокой концентрации водорода. Была проведена серия полимеризационных экспериментов при постоянном значении $c_{\Pi} = 1.0$ моль/л [61], выделены кристаллические фракции ПП и значения их M_n измерены методом ГПХ. На рис. 6 представлена зависимость $1/v_n$ (v_n – среднечисленная степень полимеризации) фракций от c_H/c_{Π} . При низких значениях c_H эта зависимость близка к линейной. Ее наклон соответствует значению $k_t^H/k_p \sim 0.36$, что свидетельствует о сильном влиянии на ММ реакции передачи цепи на водород. Однако при дальнейшем увеличении c_H ММ больше не уменьшается. Подобная зависимость $1/v_n$ (из значений M_w) от p_H/p_{Π} была описана и в работе [53].

Самым прямым методом исследования эффекта водорода является анализ кривых ГПХ полимеров, синтезированных при стационарных условиях, и анализ ММ каждого компонента по отно-

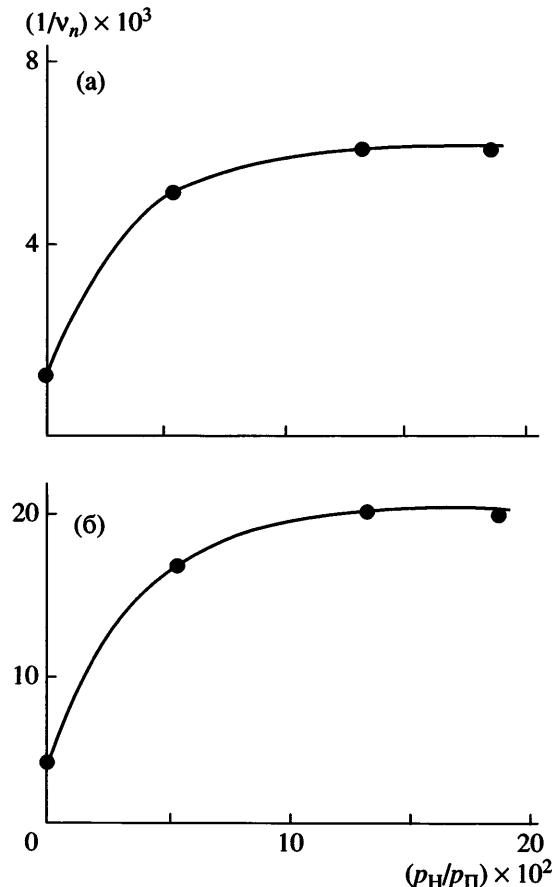


Рис. 7. Влияние концентрации водорода на ММ компонентов Флори В (а) и С (б) кристаллических фракций ПП, полученного на системе $TiCl_4$ /дизобутилфталат/ $MgCl_2$ – $AlEt_3$ / $PhSi(OEt)_3$, в координатах уравнения (1).

шению p_H/p_{Π} в координатах уравнения (1). Два таких графика для компонентов Флори В и С показаны на рис. 7; данные для других трех компонентов имеют подобный характер. Графики аналогичны зависимостям для M_n тех же полимеров: значение $1/v_n$ для каждого компонента Флори быстро увеличивается с ростом p_H/p_{Π} в области низких p_H , но эти зависимости выравниваются при высоких значениях p_H . Приведенные результаты свидетельствуют о том, что необычное влияние c_H на M_n не связано с каким-либо значительным изменением вклада различных компонентов Флори в общий полимер, а отражает специфический кинетический эффект, присущий каждому типу активных центров.

Следует отметить, что при полимеризации этилена водород влияет на ММ полимера по-другому. Результаты исследования полимеризации

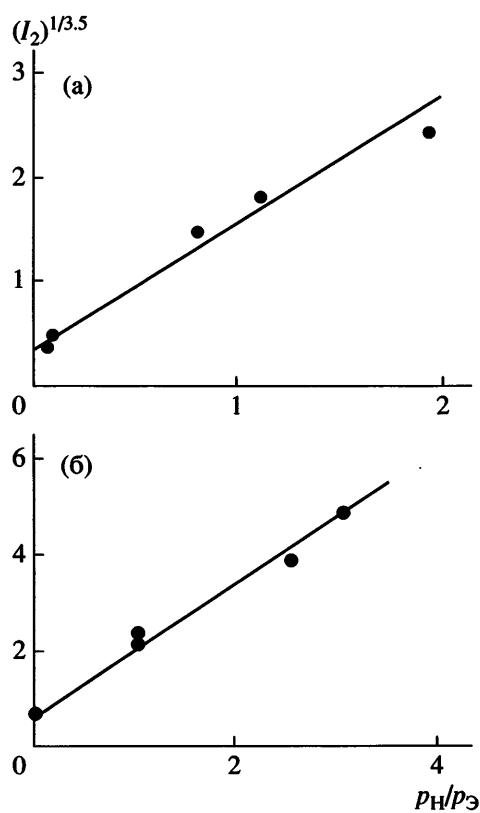


Рис. 8. Влияние концентрации водорода на молекулярную массу ПЭ в координатах $(I_2)^{1/3.5}$ – $1/v_w$ (уравнение (1)). Образцы ПЭ были получены с использованием различных нанесенных катализаторов на основе Ti при 80 (а) и 90°C (б).

этилена с использованием различных нанесенных катализаторов на основе Ti показывают, что линейная зависимость между значениями $1/v_w$ и p_H/p_E выполняется в широком диапазоне p_H [18]. На рис. 8 представлены зависимости $(I_2)^{1/3.5}$ от p_H/p_E для двух серий гомополимеров этилена,

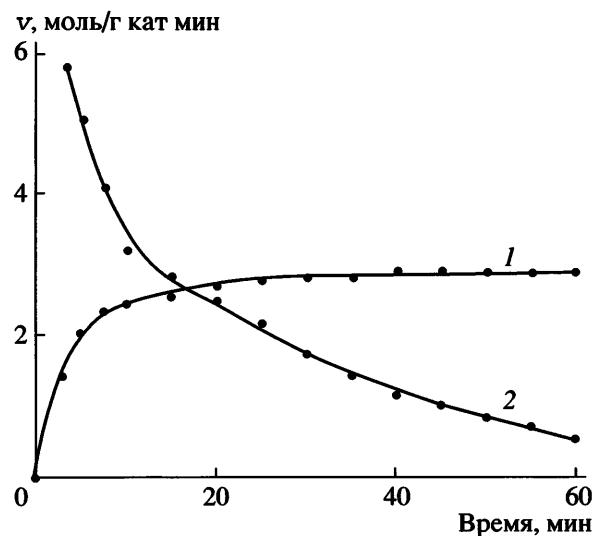


Рис. 9. Сравнение кинетических кривых реакций гомополимеризации этилена (1) и пропилена (2) на системе TiCl_4 /диизобутилфталат/ MgCl_2 – AlEt_3 / $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ (табл. 7, опыт 2; табл. 9, опыт 3).

синтезированных при разной температуре (величина $(I_2)^{1/3.5}$ примерно пропорциональна $1/v_w$).

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Для сопоставления основных черт кинетики полимеризации пропилена, этилена и сополимеризации этилена с α -олефинами были проведены эксперименты по полимеризации пропилена, этилена (рис. 9) и сополимеризации этилена с гексеном-1 (рис. 10) на катализаторе TiCl_4 /дибутил-

Таблица 9. Реакции гомополимеризации этилена (Э) и сополимеризации этилена с гексеном-1 (Γ) на катализаторе TiCl_4 /диизобутилфталат/ MgCl_2 при 85°C [52]

Опыт, №	Температура, °C	$p_{\text{Э}}$, МПа	$c_{\text{Э}}$, моль/л	$c_{\text{Н}}$, моль/л	c_{Γ} , моль/л	Выход $\times 10^{-3}$, г/г кат	$c_{\Gamma}^{\text{соп}}$, мол. %	$M_w^* \times 10^{-3}$	$(M_w/M_n)^*$
Сокатализатор AlEt_3									
1	70	1.42	1.14	0	0	12.3	0		
2	85	0.69	0.51	0.014	2.96	13.1	4.3	103	4.5
Сокатализатор смесь $\text{AlEt}_3/\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ при $[\text{Al}]:[\text{Si}] = 20$									
3	70	1.40	1.12	0	0	5.58	0		
4	85	0.69	0.51	0.014	2.96	7.25	2.1	144	4.0

Примечание. $c_{\Gamma}^{\text{соп}}$ – содержание гексена-1 в сополимере.

* Определено из отношения двух индексов расплава I_{21}/I_2 [13].

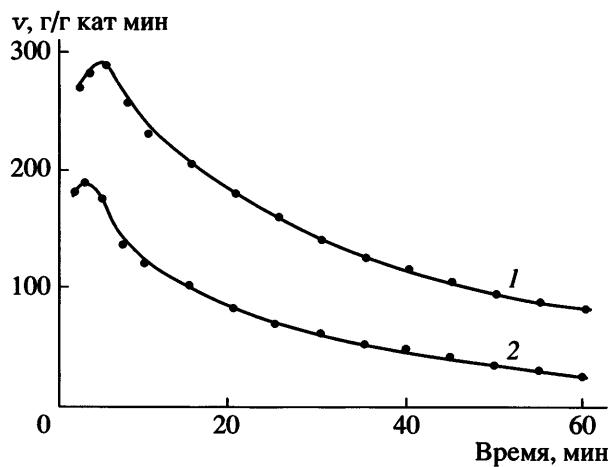


Рис. 10. Кинетические кривые реакций сополимеризации этилена с гексеном-1 на системах $TiCl_4$ /диизобутилфталат/ $MgCl_2$ - $AlEt_3$ (1) и $TiCl_4$ /диизобутилфталат/ $MgCl_2$ - $AlEt_3$ / $PhSi(OEt)_3$ (2) (табл. 9, опыты 2 и 4).

фталат/ $MgCl_2$ с $AlEt_3$ и $AlEt_3/PhSi(OEt)_3$ в качестве сокатализаторов (табл. 9, опыты 1, 3 и 2, 4).

В отсутствие водорода продуктами реакции гомополимеризации этилена обычно являются полимеры с очень высокими ММ, которые невозможно достоверно измерить методом ГПХ. Поэтому опыты 1 и 3 проводили для сугубо кинетических целей. В то же время реакции сополимеризации этилена с гексеном-1 в присутствии водорода являются важным источником информации для анализа кинетики полимеризации, ММР и распределения сополимеров по составу.

Кинетика полимеризации этилена на катализаторе $TiCl_4$ /дибутилфталат/ $MgCl_2$ с обоими сокатализаторами (рис. 9) сравнима с кинетикой этой же реакции на катализитической системе $\delta TiCl_3$ - $AlEt_3$ (рис. 1): активные центры формируются от-

носительно медленно, но после достижения максимальной скорости центры остаются стабильными в течение нескольких часов. При использовании в качестве сокатализатора $AlEt_3$ кинетика полимеризации этилена, по существу, та же, что и на рис. 9 в случае $AlEt_3/PhSi(OEt)_3$, хотя скорость реакции и производительность катализатора в ~2 выше (табл. 9). Причины эффекта $PhSi(OEt)_3$ описаны ниже.

Кинетика сополимеризации этилена с α -олефинами (рис. 10) отличается от кинетики гомополимеризации этилена: активные центры формируются намного быстрее, и скорость реакций значительно выше, но катализатор становится менее стабильным. ММР сополимера этилена с гексеном-1, полученного на системе $TiCl_4$ /дибутилфталат/ $MgCl_2$ - $AlEt_3$ (опыт 2), достаточно узкое и может быть эффективно представлено четырьмя компонентами Флори (табл. 10). Различные типы активных центров обладают очень разной способностью в отношении сополимеризации этилена с α -олефинами [14–18]. На центрах IV и V сополимеризация α -олефинов с этиленом происходит очень плохо, эти центры создают в основном гомополимеры этилена, в то время как на центрах I, II и III легко образуются сополимеры этилена с α -олефинами. Это различие лучше всего может быть продемонстрировано с помощью анализа данных КФ. На рис. 11 представлена кривая КФ сополимера этилена с гексеном-1, синтезированного на системе $TiCl_4$ /дибутилфталат/ $MgCl_2$ - $AlEt_3$ при 85°C (табл. 9, опыт 2). Кривая состоит из двух перекрывающихся частей. Фракция, осаждающаяся в интервале 85–75°C (содержание ~45%), имеет очень низкое содержание гексена-1; она в основном соответствует компонентам Флори IV и V (табл. 10). Фракции, осаждающиеся при более низкой температуре, от ~70 до 30°C (содержание ~35%), представляют собой разветвленные продукты, полученные на центрах III и II, а фракция, которая остается в растворе даже при 30°C (содержание ~20%, на рисунке не показана), является высокоразветвленным полимером, создаваемым главным образом центром I. Различия в сополимеризующих способностях различных активных центров были известны давно [10, 14, 62–64]; данные ГПХ и КФ позволяют приписать эту разницу отдельным группам активных центров.

Таблица 10. Анализ данных ГПХ сополимера этилена с гексеном-1, полученного на системе $TiCl_4$ /диизобутилфталат/ $MgCl_2$ - $AlEt_3$ при 85°C (табл. 9, опыт 2) [52]

Компонент	$M_w \times 10^{-3}$	Доля компонента, %
I	4.6	~1
II	15.4	12.1
III	47.1	42.0
IV	127.5	34.7
V	364.4	10.3

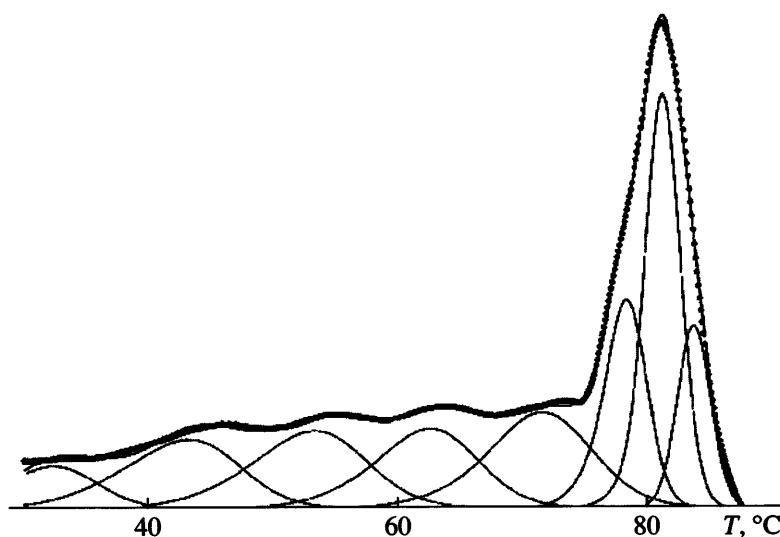


Рис. 11. Кривая КФ сополимера этилена с гексеном-1, полученного на системе $TiCl_4$ /диизобутилфталат/ $MgCl_2-AlEt_3$, и ее разделение на отдельные компоненты (табл. 9, опыт 2).

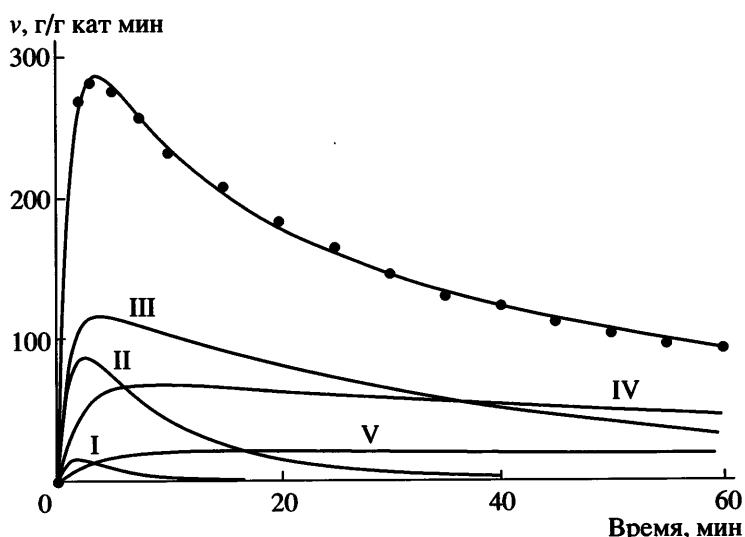


Рис. 12. Приблизительное разделение кинетической кривой реакции сополимеризации этилена с гексеном-1 в присутствии системы $TiCl_4$ /диизобутилфталат/ $MgCl_2-AlEt_3$ на кинетические кривые, соответствующие различным активным центрам (табл. 9, опыт 2).

Различные типы активных центров в реакциях сополимеризации этилена и с α -олефинами образуются и гибнут с разной скоростью. На рис. 12 представлено приблизительное разделение кинетической кривой реакции сополимеризации этилена с гексеном-1 на системе $TiCl_4$ /дибутилфталат/ $MgCl_2-AlEt_3$ при 85°C на кривые, соответствующие кинетике полимеризации на разных активных центрах (табл. 9, опыт 2). Процедура такой кинетической обработки основана на данных ГПХ и детально описана в работах [3, 15, 16,

18]. Центры IV и V кинетически стабильны, но неэффективны в сополимеризации α -олефинов с этиленом и не полимеризуют α -олефины. Центры I, II и III образуются значительно быстрее и быстрее гибнут; они активируются в присутствии α -олефинов (предполагаемый механизм приведен ниже). Эти данные объясняют разницу в кинетических профилях реакций гомополимеризации этилена и сополимеризации этилена с α -олефинами (рис. 9 и 10). По-видимому, основная причина нестабильности всех активных центров

как в реакции полимеризации пропилена, так и сополимеризации этилена с α -олефинами, заключается в присутствии третичных связей С—Н в β -положении по отношению к атому Ti.

Кремнийорганические модификаторы (внешние органические доноры), такие как PhSi(OEt)₃, используемые в настоящем исследовании, в различной степени отравляют центры I, II и III [15], но на центры IV и V они влияют намного меньше. Когда такие яды вводят в реакции сополимеризации этилена с α -олефинами, они, конечно, уменьшают общую каталитическую активность (рис. 10, табл. 9). Кроме того, эти соединения, селективно отравляя центры I, II и III, понижают общую активность катализатора при сополимеризации α -олефинов с этиленом: среднее содержание гексена-1 в сополимере, полученном при тех же условиях, уменьшается наполовину (табл. 9). Поскольку на центрах I, II и III образуются компоненты Флори с более низкими ММ (табл. 10), селективное отравление приводит также к увеличению средней ММ гомополимера.

СРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА

Как обсуждалось выше, поиск соответствия между активными центрами A–E в полимеризации пропилена и активными центрами I–V в полимеризации этилена в присутствии гетерогенных катализаторов на основе Ti является важным предметом исследования кинетики этих реакций. При полимеризации этилена центры IV и V, на которых полимеризуются почти исключительно этилен, стабильны (рис. 12), в то время как центры I–III (центры сополимеризации) гибнут намного быстрее. Сравнение рис. 12 с рис. 1а и 9 (кинетические кривые полимеризации пропилена) позволяет предположить, что центры IV и V полностью неактивны в полимеризации пропилена.

Для проверки этого аргумента было проведено несколько последовательных реакций гомополимеризации этилена и пропилена. Сначала в течение значительного периода (2–3 ч) проводили полимеризацию одного из мономеров, затем мономер удаляли из реактора и заменяли другим. Такой метод часто используется, чтобы оценить

влияние природы мономера или смеси мономеров на кинетику полимеризации [54, 65–73]. Обоснованием использования метода последовательной полимеризации является тот факт, что разные центры сильно отличаются по стабильности (рис. 12).

В одном из экспериментов этилен полимеризовали на нанесенном катализаторе TiCl₄/дибутилфталат/MgCl₂ при 90°C и парциальном давлении этилена $p_E = 0.19$ МПа в течение 3 ч, чтобы позволить центрам I, II и III погибнуть, после чего температуру уменьшили до 70°C. В результате постоянная скорость полимеризации этилена падала в 2 раза. Затем после удаления этилена из реактора (путем многократной продувки азотом) вводили пропилен при $p_P = 0.36$ МПа. Такое парциальное давление пропилена соответствует концентрации 1.1 моль/л, которая в 7 раз выше, чем в первой части эксперимента. Тем не менее в течение 30 мин никакой полимеризации пропилена не было обнаружено. Когда этилен был вновь введен в реактор, его полимеризация началась фактически с той же скоростью, что и до замены этилена на пропилен.

В других экспериментах сначала в течение длительного промежутка времени (≥ 140 мин) полимеризовали пропилен, а затем заменяли его этиленом. Один такой пример представлен на рис. 13. Была использована система $\delta\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ при 70°C в отсутствие водорода, что объясняет относительно низкую скорость полимеризации пропилена. Почти полностью дезактивированный катализатор после замены пропилена на этилен был способен полимеризовать этилен с очень высокой скоростью. Во втором примере [52] полимеризацию проводили на системе TiCl₄/дибутилфталат/MgCl₂–AlEt₃/PhSi(OEt)₃ при 70°C. В данном случае после длительной первой стадии полимеризации пропилена, вызвавшей дезактивацию катализатора, замена пропилена на этилен также привела к полимеризации последнего с высокой скоростью. Эти примеры показывают, что катализаторы сохраняют высокую активность в полимеризации этилена после того, как центры A–E дезактивируются.

Подобные последовательные реакции широко используются в промышленности при синтезе

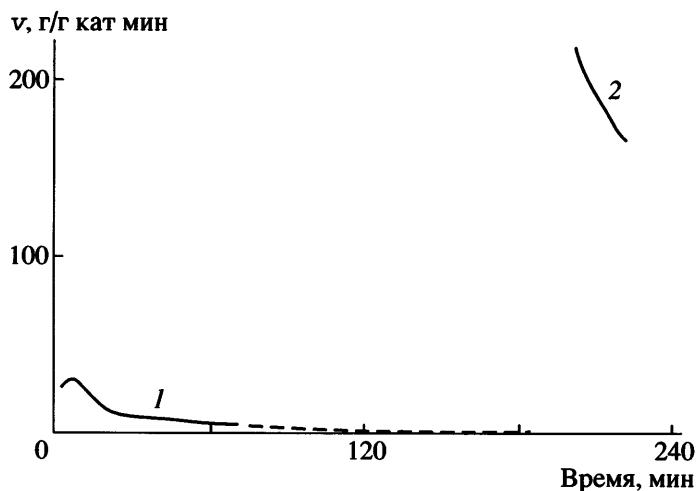


Рис. 13. Кинетические кривые последовательных реакций полимеризации пропилена (1) и этилена (2) на системе $\delta\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ при 70°C . Первая стадия: $c_{\text{П}} = 1.40$ моль/л, 3 ч; вторая стадия: $c_{\text{Э}} = 0.13$ моль/л, 20 мин.

ударопрочного ПП. Такой материал получают в присутствии нанесенных катализаторов на основе Ti в процессах с двумя реакторами. В первом реакторе в течение 60–80 мин образуется высокодиизотактический ПП, а затем полимерную смесь, содержащую активный катализатор, перемещают в другой реактор и выдерживают со смесью этилена с пропиленом [64]. Состав мономерной смеси подбирают таким образом, чтобы получить сополимер этилена с пропиленом, содержащий ~50–60 мас. % этилена. Образующийся продукт обычно рассматривают как смесь высококристаллического ПП и аморфного статистического сополимера этилена с пропиленом. Однако предыдущие данные показывают, что катализатор, выходящий из первого реактора после полимеризации пропилена в течение 1 ч, содержит две группы активных центров. Первая группа включает еще “живые” активные центры А–Е (центры I, II и III), которые способны осуществлять сополимеризацию этилена с пропиленом. Во вторую группу входят активные центры IV и V, которые преимущественно полимеризуют этилен. Они неактивны во время первой стадии (синтез ПП), но на второй стадии они должны создавать сополимер этилена и пропилена с низким содержанием пропилена, близкий к линейному ПЭ. Поэтому общий продукт будет содержать три разных типа полимерных материалов: изотактический ПП, статистический сополимер этилена с пропиленом и практически линейный ПЭ.

Анализ ИК-спектра ударопрочного ПП подтверждает это заключение (рис. 14). Спектр содержит многочисленные полосы изотактического ПП, например 899, 841 и 809 cm^{-1} , а также группу перекрывающихся полос в области $730\text{--}720\text{ cm}^{-1}$, характерных для этиленовых мономерных единиц [74, 75]. Для сравнения на рис. 14 приведен спектр статистического сополимера этилена с пропиленом (58 мол. % этилена), полученного в присутствии гомогенного катализатора на

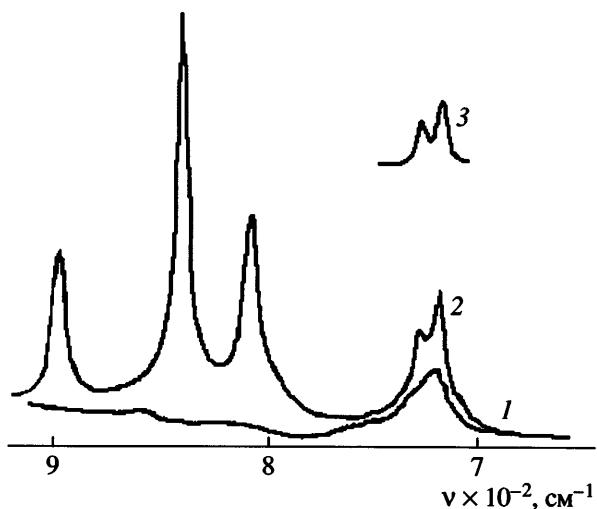


Рис. 14. ИК-спектры ударопрочного ПП, полученного в присутствии нанесенного катализатора на основе Ti (1), статистического сополимера этилена с пропиленом, синтезированного с использованием катализатора на основе ванадия (2) и разностный спектр (3).

основе ванадия. После того как спектр статистического сополимера был вычен из спектра ударопрочного ПП, разностный спектр соответствовал спектру кристаллического ПЭ: две узких полосы при 731 и 720 см⁻¹, типичные для орторомбической формы ПЭ [76]. Таким образом, номинальный сополимер этилена с пропиленом, полученный в присутствии нанесенного катализатора на основе Ti, в действительности является смесью двух типов макромолекул: настоящего статистического сополимера, синтезированного на центрах А–Е (центры I–III в полимеризации этилена), и сополимера с очень низким содержанием пропилена (практически, линейного ПЭ), полученного на центрах IV и V. Судя по относительной интенсивности полос, эти два полимера образуются в отношении ~1 : 1. Подобный пример приведен и в работе [77]: анализ ГПХ сополимера этилена с пропиленом, синтезированного на катализаторе $TiCl_4/(Al_2O_3-SiO_2)-AlEt_3$, подтверждает наличие двух продуктов: фракции высокомолекулярного ПЭ и собственно сополимера этилена с пропиленом.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА–НАТТА

Как следует из рис. 1 и 9, кинетика полимеризации этилена по сравнению с кинетикой полимеризации пропилен имеет ряд особенностей. Три из них наиболее очевидны.

1. Этилен обладает наиболее высокой реакционной способностью в реакциях каталитической полимеризации по сравнению со всеми α -олефинами. Судя по значениям констант сополимеризации [9, 10], этилен по меньшей мере в 5–10 раз более активен, чем пропилен. Однако из анализа результатов по производительности катализаторов, а также кинетических исследований видно, что этилен никогда не достигает уровня активности, ожидаемой на основании данных сополимеризации.

2. Скорость гомополимеризации пропилена быстро уменьшается во времени, тогда как полимеризация этилена является практически стабильной реакцией в течение нескольких часов. Эти результаты свидетельствуют о том, что некорректно делать вывод о реакционной способ-

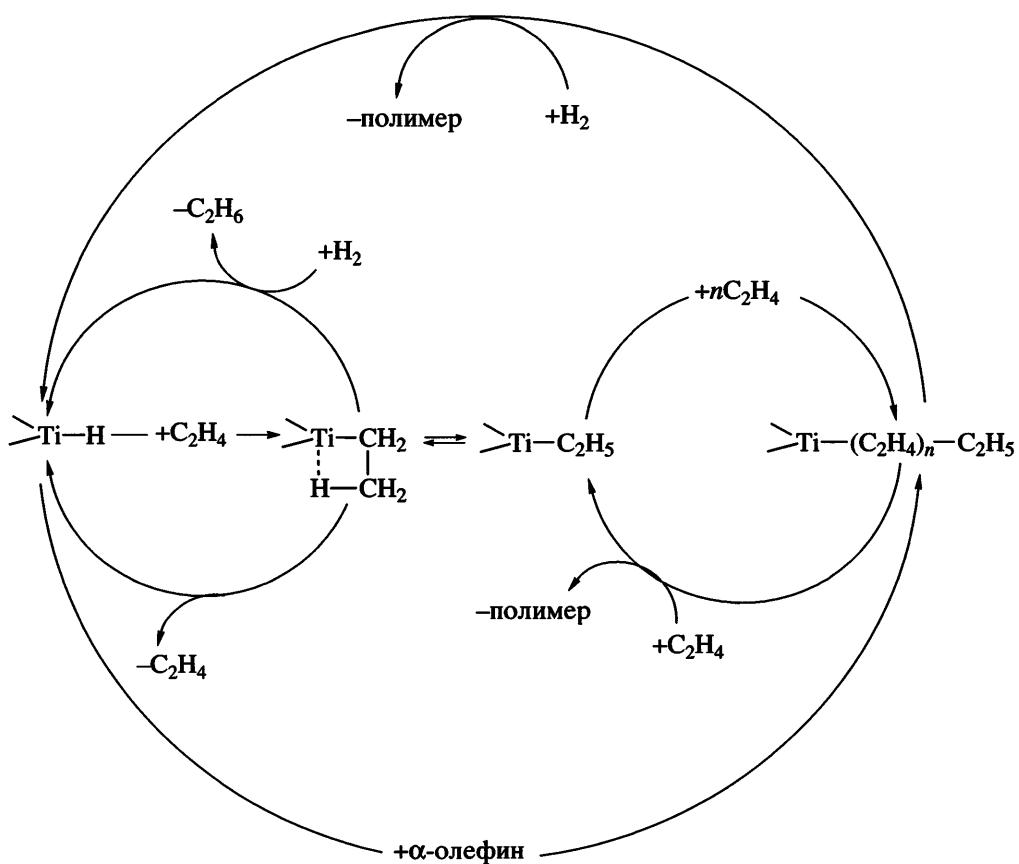
ности этилена и пропилен на основании значений выхода полимера, поскольку они сильно зависят продолжительности эксперимента.

3. Влияние водорода на кинетику полимеризации этилена и пропилен противоположно: активность одного и того же катализатора в присутствии водорода при полимеризации увеличивается, а при полимеризации этилена уменьшается.

Влияние водорода на полимеризацию этилена

Исследования кинетики гомо- и сополимеризации этилена в присутствии различных катализаторов Циглера–Натта на основе Ti [16–21, 78] показали сложную природу этих реакций. Два доминирующих фактора определяют кинетическое поведение катализаторов. Первый фактор – существование в катализаторе нескольких типов активных центров. Центры отличаются по ММ полимерных фракций, которые они создают, способности сополимеризовать различные олефины, кинетической стабильности и т.д. Второй фактор связан с химией групп Ti–R. Кинетические исследования [16, 17, 78] предполагают, что активные центры Ti–R, содержащие метильные группы в β -положении по отношению к атому Ti, обладают пониженной реакционной способностью в реакциях внедрения олефинов. В случае полимеризации этилена такой группой является Ti–C₂H₅, которую можно рассматривать как растущую полимерную цепь с одним этиленовым мономерным звеном [16, 17, 78]. В поддержку этого механизма свидетельствуют результаты детального исследования полимеризации этилена на скандоценоевых комплексах [79]: центры Cp^{*}Sc–C₂H₅ в 14 раз менее активны в реакции внедрения этилена по сравнению с центрами Cp^{*}Sc–n-C₃H₇. Стабильность группы Ti–C₂H₅ может быть результатом относительно сильного β -агостического взаимодействия между атомами водорода в β -метильной группе и атомом Ti. Такой тип β -агостического взаимодействия был экспериментально продемонстрирован на нескольких цирконоцновых катализаторах [80, 81] и обоснован теоретическими исследованиями комплекса Ti(C₂H₅)(PH₃)₂Cl₂H [82, 83].

Механизм полимеризации этилена, который учитывает стабильность и лабильность группы Ti–C₂H₅, показан ниже [16, 17, 78].



Три основных положения отличают этот механизм от общепринятого механизма полимеризации этилена [7–9].

1. Стабильная связь $Ti-C_2H_5$ существует в равновесии с незакомплексованной связью $Ti-C_2H_5$, способной к внедрению этилена.

2. Связь $Ti-C_2H_5$ в результате β -гидридного элиминирования может переходить в связь $Ti-H$.

3. При внедрении молекулы любого α -олефина в связь $Ti-H$ реакция обходит стадию стабилизированной связи $Ti-C_2H_5$. Например, если в последней реакции в схеме α -олефином является гексен-1, его внедрение приводит к образованию группы $Ti-n-C_6H_{13}$, которую можно рассматривать как растущую полимерную цепь, состоящую из трех этиленовых звеньев $Ti-(CH_2-CH_2)_3-H$.

Эти дополнения к стандартной схеме реакции дают объяснение основных особенностей полимеризации этилена с использованием катализаторов на основе Ti [16, 17, 78, 84]. Характерной чертой полимеризации этилена является влияние во-

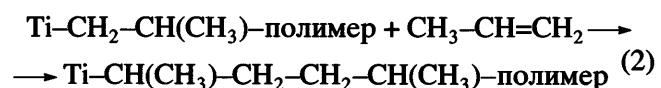
дорода на кинетику реакции. Группа $Ti-C_2H_5$ образуется в реакции полимеризации этилена каждый раз после внедрения этилена в связь $Ti-H$, а также после каждой стадии передачи цепи на мономер. Данные, полученные при моделировании кинетики полимеризации [84], позволяют предположить, что из-за относительной стабильности группы $Ti-C_2H_5$ большая часть активных центров при полимеризации этилена (~70–75%) находится во временно “спящем” состоянии. Так как частота образования связи $Ti-H$ (которая предшествует образованию группы $Ti-C_2H_5$) увеличивается в присутствии водорода, добавление последнего всегда уменьшает скорость полимеризации этилена [16–18]. Если в реакциях сополимеризации этилена с α -олефинами молекула α -олефина внедряется в связь $Ti-H$ в первичной ориентации и, таким образом, обходит стадию образования стабильной связи $Ti-C_2H_5$, скорость реакции увеличивается по сравнению со скоростью гомополимеризации этилена при тех же условиях [16–18].

ОБ АКТИВИРУЮЩЕМ ВЛИЯНИИ ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

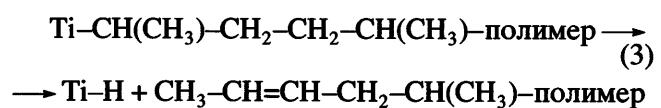
Активирующее действие водорода на скорость полимеризации пропилена хорошо известно [54, 56, 85–96]. Эта активация обратима: удаление водорода уменьшает скорость полимеризации, а введение его в ходе полимеризации приводит к немедленной активации катализатора [54, 86, 88, 92, 95, 96]. Эффект активации можно объяснить двумя кинетическими механизмами, основанными на стабильности центров $\text{Ti}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{R}$ с метильной группой в β -положении по отношению к атому титана.

Согласно первому механизму, активирующий эффект водорода объясняется региоселективностью катализаторов на основе Ti [93, 97–99]. Активные центры данных катализаторов, как и металлоценовых, иногда способны к вторичному

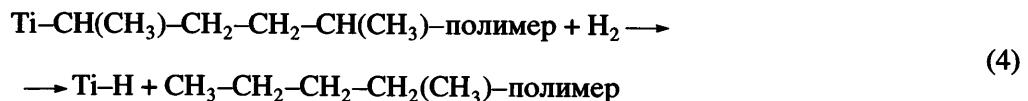
внедрению (2,1-внедрению) пропиленовой молекулы в связь $\text{Mt}-\text{C}$ ($\text{Mt} = \text{Ti}, \text{Zr}$), в результате чего образуется активный центр с полимерной цепью, содержащей метильную группу в β -положении по отношению к атому металла:



Реакционная способность связи $\text{Ti}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{R}$ в реакции внедрения пропилена очень низка. При отсутствии реакций передачи цепи такой центр остается неактивным до тех пор, пока не произойдет реакция β -Н элиминирования



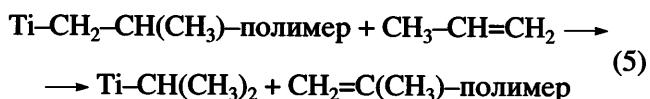
Однако этот центр реагирует с водородом:



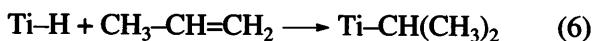
Действительно, образование *n*-бутильной группы (реакция (4)) в полимерах, полученных с различными катализаторами на основе Ti , наблюдали с помощью ЯМР ^{13}C [95–98, 100–102]. Такие концевые группы в большом количестве имеются также в ПП, синтезированном на изоспецифических металлоценовых катализаторах [100–106].

Во втором кинетическом механизме рассматриваются центры $\text{Ti}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, которые могут быть образованы в двух реакциях.

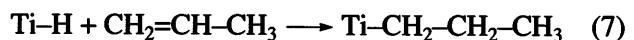
1. Реакция передачи цепи на молекулу пропилена во вторичной ориентации:



2. Вторичное внедрение пропилена в связь $\text{Ti}-\text{H}$ (связь $\text{Ti}-\text{H}$ образуется в результате реакции передачи цепи на водород):



Реакция (6) протекает, как правило, параллельно со стандартной реакцией первичного внедрения пропилена в ту же связь:



Основным допущением во втором кинетическом механизме активирующего действия водорода является то, что центры $\text{Ti}-i\text{-C}_3\text{H}_7$, образующиеся в реакциях (5) и (6), так же стабильны, как и центры $\text{Ti}-\text{C}_2\text{H}_5$ в схеме. Центр $\text{Ti}-i\text{-C}_3\text{H}_7$ можно рассматривать как дремлющий активный центр с полимерной цепью, содержащей одно пропиленовое звено во вторичной ориентации, подобно группе $\text{Mt}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{R}$, образующейся в реакции (2). Поведение центров $\text{Ti}-i\text{-C}_3\text{H}_7$ зависит от природы катализатора и от условий реакции. Большинство катализаторов на основе Ti не образуют полимерные цепи с инвертированными мономерными единицами. Как показано в работе [9], полимеры пропилена, полученные на таких катализаторах, имеют незначительное содержание звеньев, присоединенных “голова-к-голове”. Этот факт был еще раз подтвержден исследованиями полимеризации пропилена с использованием нанесенных катализаторов на основе Ti [19]. Медленную реакцию первичного внедрения пропиле-

на в связь $Ti-i-C_3H_7$, приводящую к образованию 2,3-диметилзамещенной концевой группы, наблюдали только для аспецифических центров [96].

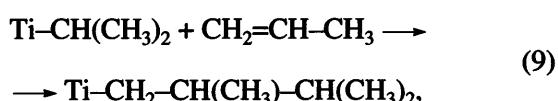
Центр $Ti-i-C_3H_7$ или разлагается через β -Н-элиминирование с выделением пропилена, или реагирует с сокатализатором. Однако в присутствии водорода группа $Ti-i-C_3H_7$ реагирует с ним, в результате чего происходит восстановление связи $Ti-H$ и образование пропана:



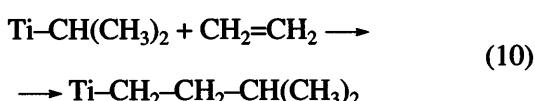
Образование пропана и значительное поглощение водорода в реакциях полимеризации пропилена на Ti -содержащих катализаторах хорошо известно [54, 105]. Внедрение молекулы пропилена в связь $Ti-H$ в первичной ориентации (реакция (7)) реактивирует полимеризационный центр. Эта реакционная схема, как и реакции (2)–(4), дает объяснение активирующего действия водорода при полимеризации пропилена (рис. 7).

Идентификация группы $Ti-CH(CH_3)_2$

Первичное внедрение пропилена в связь $Ti-C$ группы $Ti-CH(CH_3)_2$, образующейся в реакциях (5) и (6)



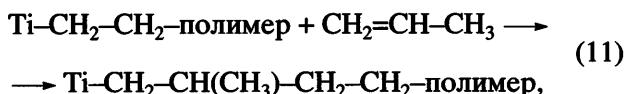
затруднено как из-за стабильности центров $Ti-i-C_3H_7$, так и по стерическим причинам. Однако можно ожидать, что внедрение этилена в связь $Ti-CH(CH_3)_2$ происходит, хотя и относительно медленно:



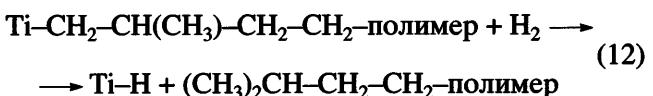
Такая реакция регенерирует активный центр и делает его доступным для дальнейшего роста цепи с участием как этилена, так и пропилена. Действительно, добавление малого количества этилена в ходе гомополимеризации пропилена приводит к увеличению скорости расхода пропилена [54].

Реакции, аналогичные реакциям (5), (6) и (10), могут происходить при сополимеризации этилена

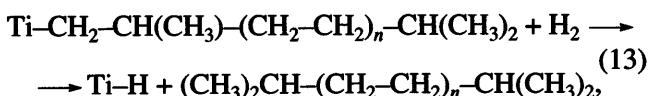
с любым α -олефином. Чтобы подтвердить наличие таких реакций, нужно идентифицировать конкретный “начальный” конец в сополимерной цепи. В случае сополимеризации этилена с пропиленом начальным концом является группа полимер— $CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$. Если реакции сополимеризации проводятся при высокой концентрации водорода, этот конец цепи образуется часто в серии реакций, начиная с образованием связи $Ti-H$ (в реакции передачи цепи на водород), за которой следует вторичное внедрение молекулы пропилена в связь $Ti-H$ (реакция (6)) и внедрение этилена (реакция (10)). Идентификация таких концов цепи не может быть однозначно достигнута исследованием спектров ЯМР ^{13}C сополимеров, поскольку они содержат “конечные” концы цепи идентичной структуры, полученные после первичного внедрения пропилена в растущую цепь с последней этиленовой единицей



за которым следует реакция передачи цепи на водород:



Однако газохроматографический (ГХ) анализ низкомолекулярных фракций таких сополимеров (соолигомеров этилена с пропиленом) позволяет различить “начальные” концы цепи, образующиеся в реакциях (5), (6) и (10), и “конечные” концы цепи, образующиеся в реакциях (11) и (12). Несколько таких примеров обсуждается в работе [19]. Когда сополимеризацию проводят при относительно высокой температуре и высокой концентрации водорода (главным образом, чтобы увеличить выход олигомеров), наиболее подходящий вариант идентификации следующий. Если соолигомерная цепь начинается с реакции (6), включает несколько стадий внедрения этилена, одну стадию первичного внедрения пропилена и отделяется от центра в реакции передачи цепи на водород



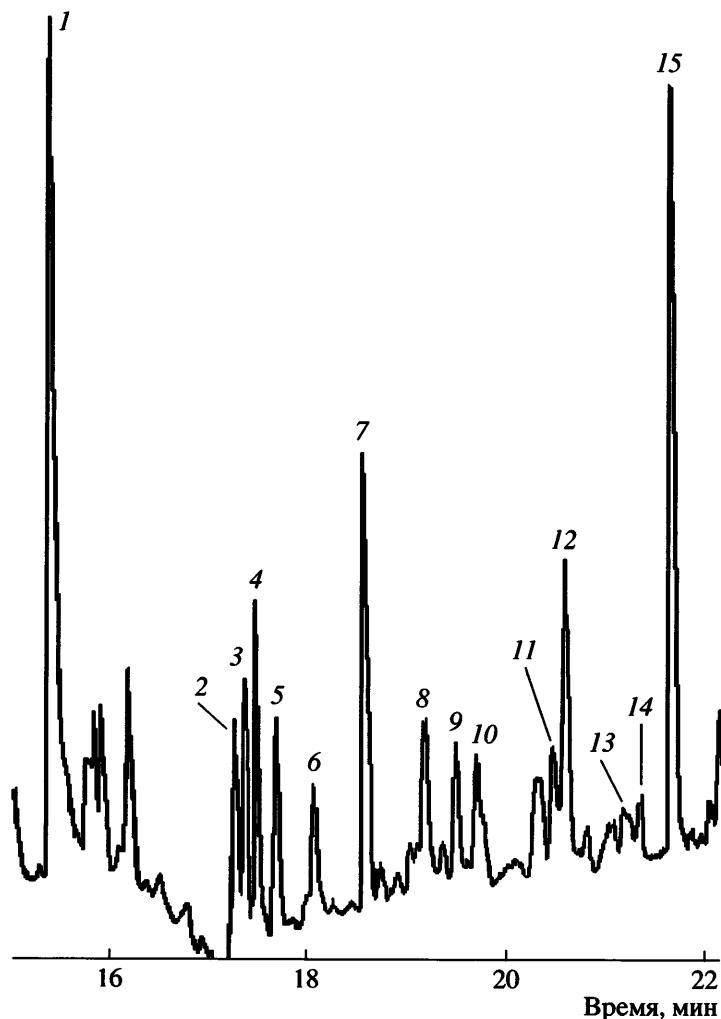


Рис. 15. Газовая хроматограмма соолигомера этилена с пропиленом, полученного на системе $TiCl_4$ /диизобутилфталат/ $MgCl_2$ - $AlEt_3$ при $100^\circ C$ (область C_{11} - C_{12}). Отнесение пиков: 1 – n - C_{10} ; 2 – 5-Ме- C_{10} ; 3 – 4-Ме- C_{10} ; 4 – 2-Ме- C_{10} ; 5 – 3-Ме- C_{10} ; 6 – 2-Ме-1- C_{10} ; 7 – n - C_{11} ; 8 – 2,6-Ме₂- C_{10} ; 9 – 2,9-Ме₂- C_{10} ; 10 – 2,8-Ме₂- C_{10} ; 11 – 4-Ме- C_{11} ; 12 – 2-Ме- C_{11} ; 13 – 2-Ме-1- C_{11} ; 14 – 1- C_{12} ; 15 – n - C_{12} .

индикаторами реакции (6) могут служить олигомерные молекулы изоалканов с четным числом атомов углерода и с изопропильными группами на обоих концах цепи: $(CH_3)_2CH-(CH_2-CH_2)_n-CH(CH_3)_2$. Идентификация таких продуктов в олигомерных смесях с помощью ГХ основана на исследовании соолигомеров этилена с пропиленом, полученных в присутствии катализаторов на основе Ni [19, 107–109].

Несколько экспериментов по сополимеризации этилена с пропиленом было проведено на двух катализаторах, δ - $TiCl_3$ и $TiCl_4$ /дибутилфталат/ $MgCl_2$, активированных $AlEt_3$ в диапазоне 85–105°C при очень высоких отношениях концентраций водород : мономер [19]. ГХ-анализ жидких

образцов, собранных после экспериментов, показал, что все они содержат значительное количество олигомеров. Практически каждый олигомер был идентифицирован. На рис. 15 показана часть газовой хроматограммы олигомеров, синтезированных на системе $TiCl_4$ /дибутилфталат/ $MgCl_2$ - $AlEt_3$ при $100^\circ C$. Большая часть пиков относится к олигомерам, ожидаемым для стандартной схемы соолигомеризации, когда преобладающей реакцией передачи цепи является передача на водород [19], а стандартной реакцией внедрения пропилена в связь Ti–H является первичное внедрение (реакция (7)). К этим олигомерным структурам относятся гидрогенизированные гомоолигомеры, линейные алканы с четным числом углеродных атомов (n -декан и n -додекан), соответствующие α -олефины (1-децен и 1-додецен),

гидрогенированные соолигомеры этилена с пропиленом с одной пропиленовой единицей (линейные и разветвленные алканы с нечетным числом углеродных атомов, *n*-ундекан, 2-метилдекан), соответствующие винилиденовые олефины (2-метил-1-децен и 2-метил-1-ундекен), малое количество гидрогенированных соолигомеров этилена с пропиленом с двумя пропиленовыми единицами.

Присутствие таких продуктов в олигомерной смеси, как 2,9-диметилдекан в области C_{12} (рис. 15) и олигомеров с аналогичной структурой в области C_{10} (2,7-диметилоктан) и C_{14} (2,11-диметилдодекан), подтверждает реакционную схему, описываемую реакцией (13) и включающую образование центров $Ti-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ в реакции (6).

Дополнительное подтверждение вторичного внедрения α -олефинов в связь $Ti-\text{H}$ дает ГХ-анализ олигомеров, полученных в реакциях сополимеризации этилена с бутеном-1 и этилена с 4-метилбутеном-1 [19]. Относительный выход различных олигомеров этилена с пропиленом был использован для оценки вероятности вторичного внедрения пропилена в связь $Ti-\text{H}$ (реакция (6)) по сравнению с его первичным внедрением (реакция (7)) [19]. Результаты расчетов приведены в табл. 11 как отношение констант скоростей первичного и вторичного внедрений молекулы пропилена в связь $Ti-\text{H}$ (региоселективность связи $Ti-\text{H}$). Эти расчеты показывают, что региоселективность внедрения пропилена в связь $Ti-\text{H}$ достаточно низкая. Вторичное внедрение пропилена при 80–100°C в присутствии двух катализаторов на основе Ti в лучшем случае только в 3–4 раза менее вероятно, чем первичное внедрение.

С точки зрения формальной кинетики, предлагаемый механизм активирующего действия водорода в полимеризации пропилена (за счет более частого образования связей $Ti-\text{H}$) эквивалентен увеличению в присутствии водорода числа “работающих” активных центров катализатора. С химической точки зрения разница между двумя объяснениями активирующего эффекта водорода в полимеризации пропилена, одно из которых основано на реакциях (5) и (6), а другое на общепринятом механизме (реакции (2)–(4)), невелика. В случае реакций (5) и (6) эффект водорода объясняется относительно высокой вероятностью образования и стабильностью группы $Ti-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, в то время как в случае реакций (2)–(4) – стабильностью растущей полимерной цепи с последней инвертированной мономерной единицей $Ti-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ –полимер. Относитель-

Таблица 11. Региоселективность реакции внедрения пропилена в связь $Ti-\text{H}$

Катализатор	Температура, °C	Региоселективность, $k_{\text{перв}}/k_{\text{втор}}$
$\delta\text{-TiCl}_3$	85	<2.6–3.2
	105	<3.7–4.0
$\text{TiCl}_4/\text{диизобутилфталат}/\text{MgCl}_2$	95	<3.5–4.0
	100	<2.2–3.0

ная вероятность этих двух механизмов зависит от различия вероятностей образования двух типов “дремлющих” центров. Группа $Ti-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ образуется в результате двух реакций: передачи цепи на молекулу пропилена во вторичной ориентации (реакция (5)) и вторичного внедрения пропилена в связь $Ti-\text{H}$ (реакция (6)). Вероятность реакции (6) всего в 3–4 раза меньше, чем вероятность реакции (7) (табл. 11), а реакция (5) дополнительно увеличивает вероятность образования группы $Ti-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. С другой стороны, вероятность вторичного внедрения пропилена в связь $Ti-\text{C}$ растущей полимерной цепи (реакция (2)) мала. Частота этого события может быть примерно оценена из содержания *n*-бутильных групп в ПП-цепях, которые образуются в реакции (4) [95, 97, 98, 100–102]. Данные ЯМР ^{13}C для ПП, полученного в присутствии каталитической системы на основе $\delta\text{-TiCl}_3$ [102], показывают, что *n*-бутильные группы обнаружены только во фракциях ПП, генерируемых центрами пониженной изоспецифичности и фактически отсутствуют в высокоизотактической фракции.

Предполагаемый механизм активации реакций полимеризации пропилена в присутствии водорода (реакции (5) и (6)) также объясняет некоторые другие эффекты: в частности, активацию в присутствии AlR_2H [110] (она приводит к образованию центров $Ti-\text{H}$) и в присутствии этилена, которая осуществляется за счет реакции (10) [54].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kissin Y.V. // Abstrs. International Symposium on Advances in Olefin, Cycloolefin and Diolefin Polymerization. Lyon, 1992. P. 6.
2. Vickroy V.V., Schneider H., Abbott R.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 50. № 3. P. 551.
3. Kissin Y.V. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 66. P. 83.
4. Kissin Y.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 2. P. 227.

5. Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. № 5. P. 1561.
6. Flory P.J. Principles in Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953. P. 568.
7. Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations / Ed. by G. Natta, F. Danusso. Oxford: Pergamon Press, 1967. V. 1. P. 52.
8. Keii T. Kinetics of Ziegler–Natta Polymerization. Tokyo: Kodansha, 1972.
9. Kissin Y.V. Isospecific Olefin Polymerization with Heterogeneous Ziegler–Natta Catalysts. New York; Berlin; Heidelberg: Springer, 1985. Ch. 3. P. 221.
10. Krentsel B.A., Kissin Y.V., Kleiner V.I., Stotskaya L.L. Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins. Munich; Vienna; New York: Hanser, 1997. Ch. 8. P. 243.
11. Choi K.Y., Ray W.H. // J. Macromol. Sci., Chem. Phys. 1985. V. 25. № 1. P. 57.
12. Minsker K.S., Karpasas M.M., Zaikov G.E. // J. Macromol. Sci., Chem. Phys. 1987. V. 27. № 1. P. 1.
13. Dusseault J.J.A., Hsu C.C. // J. Macromol. Sci., Chem. Phys. 1993. V. 33(2). № 1. P. 103.
14. Nowlin T.E., Kissin Y.V., Wagner K.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 3. P. 755.
15. Kissin Y.V. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1995. V. 89. P. 113.
16. Kissin Y.V., Mink R.I., Nowlin T.E., Brandolini A.J. // Topics in Catalysis. 1999. V. 7. № 1–4. P. 69.
17. Kissin Y.V., Mink R.I., Nowlin T.E., Brandolini A.J. // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by W. Kaminsky. Berlin: Springer, 1999. P. 60.
18. Kissin Y.V., Mink R.I., Nowlin T.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 23. P. 4255.
19. Kissin Y.V., Rishina L.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 9. P. 1353.
20. Kissin Y.V., Rishina L.A., Vizen E.I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 11. P. 1899.
21. Kissin Y.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 2001. V. 39. № 10. P. 1681.
22. Wild L. // Adv. Polym. Sci. 1991. № 98. P. 1.
23. Wild L., Ryle T.R., Knobeloch D.C., Peat I.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1982. V. 20. № 1. P. 44.
24. Kakugo M., Miyatake T., Naito Y., Mizunuma K. // Transition Metal Catalyzed Polymerization: Ziegler–Natta and Metathesis Polymerization / Ed. by R.P. Quirk. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1988. P. 624.
25. Defoor F., Croeninckx G., Schouterden P., van der Heijden B. // Polymer. 1992. V. 33. № 9. P. 3878.
26. Soares J.B.P., Hamielec A.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 36. № 9. P. 1639.
27. Mingozi I., Cecchin G., Morini G. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 1997. V. 3. № 2. P. 293.
28. Zhan M., Lynch D.T., Wanke S.E. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 75. № 5. P. 960.
29. Mirabella F.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2001. V. 39. № 9. P. 2800.
30. Chadwick J.C., Morini G., Balbontin G., Camurati I., Heere J.J.R., Mingozi I., Testoni F. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 10. P. 1995.
31. Chadwick J.C. // Macromol. Symp. 2001. V. 173. P. 21.
32. Kissin Y.V., Mirabella F.M., Neverden C.C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 19. P. 4351.
33. Monrabal B.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 52. № 3. P. 491.
34. Soares J.B.P., Hamielec A.E. // Macromol. Theory Simul. 1995. V. 4. № 2. P. 305.
35. Monrabal B. // Macromol. Symp. 1996. V. 110. P. 81.
36. De Rosa C., Auriemma F., Spera C., Talarico G., Tarallo O. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 4. P. 1441.
37. Kissin Y.V., Fruitwala H.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 106. № 6. P. 3872.
38. Hosoda H. // Polym. J. 1988. V. 20. № 2. P. 383.
39. Kamath P.M., Wild L. // Polym. Eng. Sci. 1966. V. 6. № 2. P. 213.
40. Xu J., Feng L., Yang S., Yang Y., Kong X. // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 3. P. 431.
41. Liu B., Nitta T., Nakatani H., Terano M. // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. № 3. P. 395.
42. Morini G., Albizatti E., Balbontin G., Mingozi I., Sacchi M.C., Forlini F., Tritto I. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 18. P. 5770.
43. Barbe P.C., Noristi L., Schexnayder M.A. // Advances in Polyolefins / Ed. by T.C. Cheng, B. Seymour. New York: Plenum, 1987. P. 295.
44. Soga K., Shiono T. // Transition Metal Catalyzed Polymerizations: Ziegler–Natta and Metathesis Polymerizations / Ed. by R.P. Quirk. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1988. P. 266.
45. Hu Y., Chien J.C.W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 11. P. 2003.
46. Kissin Y.V., Ohnishi R., Konakazawa T. // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 3. P. 284.

47. Kissin Y.V., Chadwick J.C., Mingozi I., Morini G. // *Macromol. Chem. Phys.* 2006. V. 207. № 15. P. 1344.
48. Albizzati E., Giannini U., Collina G., Noristi L., Resconi L. // *Polypropylene Handbook* / Ed. by E.P. Moore. New York: Hanser, 1996. Ch. 2. P. 11.
49. Seppala J.V., Harkonen M., Luciani L. // *Makromol. Chem.* 1989. B. 190. № 11. S. 2535.
50. Proto A., Oliva L., Pellecchia C., Sivak A.J., Cullo L.A. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 11. P. 2904.
51. Harkonen M., Seppala J.V., Chujo R., Kogure Y. // *Polymer*. 1995. V. 36. № 7. P. 1499.
52. Kissin Y.V. // *Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 12. P. 1745.
53. Spitz R., Bobichon C., Guyot A. // *Makromol. Chem.* 1989. B. 190. № 4. S. 707.
54. Spitz R., Masson P., Bobichon C., Guyot A. // *Makromol. Chem.* 1989. B. 190. № 4. S. 717.
55. Natta G., Pasquon L. // *Adv. Catal.* 1959. V. 11. P. 1.
56. Guastalla G., Giannini U. // *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* 1983. V. 4. № 7. P. 519.
57. Terano M., Yamahiro M., Mori H. // *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization* / Ed. by W. Kaminsky. Berlin: Springer, 1999. P. 658.
58. Mori H., Iizuka T., Tashiro K., Terano M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. № 3. P. 895.
59. Mori H., Iizuka T., Tashiro K., Terano M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1997. V. 198. № 8. P. 2499.
60. Soga K., Shiono T. // *Polym. Bull.* 1982. V. 8. P. 261.
61. Vizen E.I., Rishina L.A., Sosnovskaya L.N., Dyachkovsky F.S., Dubnikova I.L., Ladygina T.A. // *Eur. Polym. J.* 1994. V. 30. № 11. P. 1315.
62. Визен Е.И., Киссин Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1774.
63. Soga K., Ohnishi R., Sano T. // *Polym. Bull.* 1982. V. 7. P. 547.
64. Kissin Y.V. *Isospecific Olefin Polymerization with Heterogeneous Ziegler–Natta Catalysts*. New York; Berlin; Heidelberg: Springer, 1985. Ch. 4. P. 360.
65. Spitz R., Masson P., Bobichon C., Guyot A. // *Makromol. Chem.* 1988. B. 169. № 5. S. 1043.
66. Calabro D.C., Lo F.Y. *Transition Metal Catalyzed Polymerization, Ziegler–Natta and Metathesis Polymerization* / Ed. by R.P. Quirk. New York: Cambridge Univ. Press, 1988. P. 729.
67. Debling J.A., Ray W.H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 81. № 13. P. 3085.
68. Han-Adebekun G.C., Hamba M., Ray W.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1997. V. 35. № 10. P. 2063.
69. Gultseva N.M., Ushakova T.M., Aladyshev A.M., Raspopov L.N., Meshkova I.N. // *Polym. Bull.* 1992. V. 29. P. 639.
70. Wang J.-G., Zhang W.-B., Huang B.-T. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1992. V. 83. P. 245.
71. Pasquet V., Spitz R. // *Makromol. Chem.* 1993. B. 194. № 2. S. 451.
72. Vindstad B.K., Solli K.A., Ystenes M. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1992. V. 13. № 2. P. 471.
73. Wester T.S., Ystenes M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1997. V. 198. № 5. P. 1623.
74. Natta G., Valvassori A., Ciampelli F., Mazzanti G.J. // *Polym. Sci., Polym. Chem.* 1965. V. 3. № 1. P. 1.
75. Kissin Y.V. // *Adv. Polym. Sci.* 1974. V. 15. P. 91.
76. Krimm S. // *Adv. Polym. Sci.* 1960. V. 2. P. 51.
77. Родионов А.Г., Домарева Н.М., Баулин А.А., Пономарева Е.Л., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1560.
78. Kissin Y.V., Mink R.I., Nowlin T.E., Brandolini A.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1999. V. 37. № 23. P. 4281.
79. Burger B.J., Thompson M.F., Cotter W.D., Bercau J.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 4. P. 1566.
80. Jordan R.F., Bradley P.K., Baenziger N.C., La Pointe R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 3. P. 1289.
81. Jordan R.F., La Pointe R., Bradley P.K., Baenziger N.C. // *Organometallics*. 1989. V. 8. № 8. P. 2892.
82. Obara S., Koga N., Morokuma K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. № 16. P. 4625.
83. Obara S., Koga N., Morokuma K. // *J. Organomet. Chem.* 1984. V. 270. № 1. P. C33.
84. Kissin Y.V. // *Macromol. Theory Simul.* 2002. V. 11. № 1. P. 67.
85. Букатов Г.Д., Гончаров В.С., Захаров В.А., Дудченко В.К., Сергеев С.А. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 3. С. 392.
86. Аладышев А.М., Исиченко О.Р., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Гаврилов Ю.А., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1708.
87. Guyot A., Spitz R., Journaud D. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994. V. 89. № 1. P. 43.
88. Rishina L.A., Vizen E.I., Sosnovskaya L.N., Dyachkovsky F.S. // *Eur. Polym. J.* 1994. V. 30. № 11. P. 1309.

89. Samson J.J.C., Bosman P.J., Weickert G., Westerp K.R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1999. V. 37. № 2. P. 219.
90. Parsons I.W., Al-Turki T.M. // *Polym. Commun.* 1989. V. 30. № 1. P. 72.
91. Soares J.B.P., Hamielec A.E. // *Polymer*. 1996. V. 37. № 13. P. 4607.
92. Kioka M., Kashiwa N. // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1991. V. 28. № 5. P. 865.
93. Chadwick J.C., Morini G., Albizzatti E., Balbontin G., Mingozzi A.C., Sudmeijer O., van Kessel G.M.M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. № 8. P. 2501.
94. Chien J.C.W., Nozaki T. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1991. V. 9. № 4. P. 505.
95. Bukatov G.D., Goncharov V.S., Zakharov V.A. // *Macromol. Chem. Phys.* 1995. V. 196. № 5. P. 1751.
96. Chadwick J.C. // *Macromol. Symp.* 2001. V. 172. P. 21.
97. Chadwick J.C., Miedema A., Sudmeijer O. // *Macromol. Chem. Phys.* 1994. V. 195. № 1. P. 167.
98. Kojoh S., Kioka M., Kashiwa N., Itoh N.M., Mizuno A. // *Polymer*. 1995. V. 36. № 12. P. 5015.
99. Mori H., Tashiro K., Terano M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1995. V. 196. № 2. P. 651.
100. Imaoka K., Ikai S., Tamura M., Yoshikyio M., Yano T. // *J. Mol. Catal.* 1993. V. 82. № 1. P. 37.
101. Busico V., Cipullo R., Corradini P. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1992. V. 12. № 1. P. 15.
102. Hayashi T., Inoue Y., Chujo R., Asakura T. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 9. P. 2675.
103. Carvill A., Tritto I., Locatelli P., Sacchi M.C. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 23. P. 7056.
104. Carvill A., Zetta L., Zannoni G., Sacchi M.C. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 12. P. 3783.
105. Randall J.C., Ruff C.J., Vizzini J.C., Speca A.N., Burkhardt T.J. // *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization* / Ed. by W. Kaminsky. Berlin: Springer, 1999. P. 601.
106. Moscardi G., Piemontezi F., Resconi L. // *Organometallics*. 1999. V. 18. № 13. P. 5264.
107. Kissin Y.V., Feulmer G.P. // *J. Chromatogr. Sci.* 1986. V. 24. № 1. P. 53.
108. Kissin Y.V. // *J. Chromatogr. Sci.* 1986. V. 24. № 7. P. 278.
109. Kissin Y.V. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. № 2. P. 605, 623.
110. Ришина Л.А., Визен Е.И., Сосновская Л.Н., Дубникова И.Л. // *Кинетика и катализ*. 1996. Т. 37. № 3. С. 421.

Kinetics of Propylene and Ethylene Polymerization Reactions with Heterogeneous Ziegler–Natta Catalysts: Recent Results

Y. V. Kissin^a and L. A. Rishina^b

^a Rutgers, The State University of New Jersey, Department of Chemistry and Chemical Biology,
610 Taylor Rd., Piscataway, NJ 08854-8087 USA

^b N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: rishina@polymer.chph.ras.ru

Abstract—The article discusses recent results of kinetic analysis of propylene and ethylene polymerization reactions with several types of Ti-based catalysts. All these catalysts, after activation with organoaluminum cocatalysts, contain from two to four types of highly isospecific centers (which produce the bulk of the crystalline fraction of polypropylene) as well as several centers of reduced isospecificity. The following subjects are discussed: the distribution of active centers with respect to isospecificity, the effect of hydrogen on polymerization rates of propylene and ethylene, and similarities and differences between active centers in propylene and ethylene polymerization reactions over the same catalysts. Ti-based catalysts contain two families of active centers. The centers of the first family are capable of polymerizing and copolymerizing all α -olefins and ethylene. The centers of the second family efficiently polymerize only ethylene. Differences in the kinetic effects of hydrogen and α -olefins on polymerization reactions of ethylene and propylene can be rationalized using a single assumption that active centers with alkyl groups containing methyl groups in the β -position with respect to the Ti atom, $Ti-CH(CH_3)R$, are unusually unreactive in olefin insertion reactions. In the case of ethylene polymerization reactions, such an alkyl group is the ethyl group (in the $Ti-C_2H_5$ moiety) and, in the case of propylene polymerization reactions, it is predominantly the isopropyl group in the $Ti-CH(CH_3)_2$ moiety.