

УДК 541.64.547(313+258.2)

ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА НА ДИХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ ТИТАНА С ДИОКСАЛАН-ДИКАРБОНАТНЫМ И бис-ДИФУРИЛМЕТАНФЕНОКСИМИННЫМ ЛИГАНДАМИ¹

© 2008 г. Л. А. Ришина*, Н. М. Галашина*, С. Ч. Гагиева**,
В. А. Тускаев**, Б. М. Булычев **, Ю. Н. Белоконь***

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

***Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Исследована полимеризация пропилена, этилена и сополимеризация этих олефинов на постметаллоценовых катализаторах [(4R,5R)-2,2-диметил- α,α',α' -тетра(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол]титан(IV) дихлорид и бис-[N-(3,5-ди-трет-бутилсицилиден)-4-[бис-(5-метил-2-фурил)метил]анилин]титан(IV) дихлорид. Полимеризация пропилена и его сополимеризация с этиленом проведены в среде жидкого мономера, а полимеризация этилена – в толуоле при постоянной концентрации мономера. В качестве сокатализатора использован полиметилалюмоксан. Активность катализаторов в полимеризации пропилена и этилена при 50°C равна ~10 и ~45 кг ПП/моль Ti ч моль C₃H₆/л, 178.5 и 2700 кг ПЭ/моль Ti ч моль C₂H₄/л соответственно. Показано, что при сополимеризации пропилена с этиленом активные центры обоих катализаторов избирательно полимеризуют этилен. Полученные сополимеры имеют блочное строение ($r_1r_2 = 4.6$), в результате чего в их структуре формируется кристаллическая фаза полиэтилена. Полипропилен и сополимеры пропилена с этиленом являются эластомерными материалами. Образцы полипропилена, синтезированные на [(4R,5R)-2,2-диметил- α,α',α' -тетра-(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол]титан(IV) дихлориде, наряду с хорошими эластичными свойствами имеют высокую температуру плавления 150–157°C. Полиэтилен представляет собой линейный полимер со степенью кристалличности 37–45% и температурой плавления 133–134°C. Изучены механические свойства полимеров и сополимеров.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие наряду с изучением высокоэффективных металлоценовых (МЦ) катализаторов полимеризации олефинов успешно развиваются исследования гомогенных катализаторов нового типа, которые представляют собой комплексы переходных металлов IV и VIII групп с органическими хелатными лигандами. В отли-

чие от МЦ они получили название постметаллоценовых (ПМЦ) катализаторов [1–16]. В настоящее время наиболее подробно изучены феноксииминные (FI) катализаторы на основе комплексов Ti, Zr, Hf с двумя несимметричными феноксииминными лигандами. Активированные полиметилалюмоксаном (МАО) или *i*-Bu₃Al/Ph₃CB(C₆F₅)₄ катализаторы позволяют с высокой эффективностью получать ПЭ, сополимеры этилена с α -олефинами в широком диапазоне ММ, высокомолекулярные полимеры высших α -олефинов, а также осуществлять “живую” полимеризацию α -олефинов [1–9]. Сообщается также о синтезе очень важного с промышленной точки зрения эластомерного ПП, а также изотактического и синдиотактиче-

¹ Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, “Наука о полимерах 21-му веку”.

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

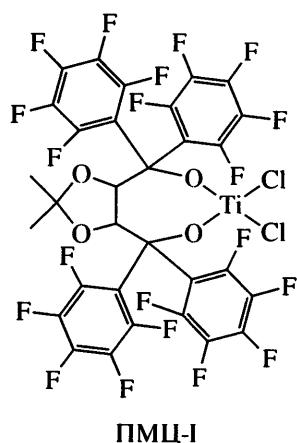
ского стереоизомеров ПП [10–15]. Однако количество публикаций, посвященных изучению полимеризации пропилена на ПМЦ, достаточно ограничено. Следует также отметить, что активность ПМЦ-катализаторов в полимеризации пропилена, как правило, уступает активности МЦ-комплексов. Поэтому задача создания активных катализитических систем с хиральными лигандами на основе ПМЦ является весьма актуальной.

Известно, что комплексы переходных металлов, особенно комплексы Ti(IV), с диоксоландикарбоксилатами являются уникальными катализаторами образования связи C–C в реакциях нуклеофильного присоединения к электрофилам и реакции Дильса–Альдера [16, 17]. Мы предположили, что подобные комплексы могут быть также эффективными катализаторами стереоспецифической полимеризации пропилена.

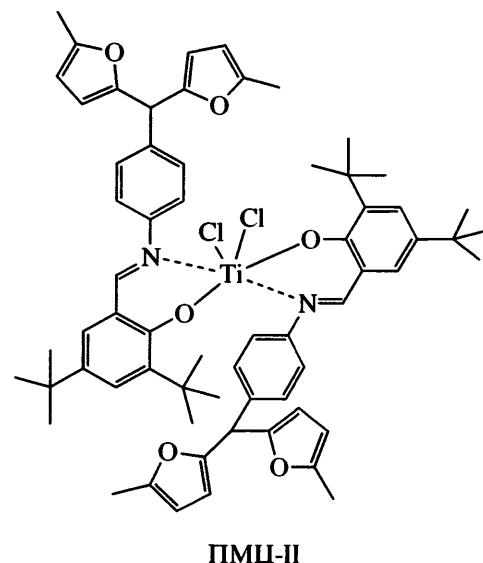
В настоящей работе приведены результаты исследования основных закономерностей полимеризации пропилена, этилена и сополимеризации пропилена с этиленом на двух дихлоридных комплексах титана с принципиально различными лигандами – диоксоландикарбоксилатным производным и производными F1. Изучены также свойства образующихся полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы два ПМЦ-катализатора [(4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетра-(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол]титан(IV) дихлорид



и бис-{N-(3,5-ди-*трет*-бутилсалицилиден)-4-[бис-(5-метил-2-фурил)метил]анилин}титан(IV) дихлорид



Все процедуры, связанные с синтезом катализаторов, проводили в атмосфере аргона с использованием техники Шленка. Тетрагидрофуран, дихлорметан, толуол, бензол, гексан и этилацетат квалификации х.ч. дополнительно очищали по стандартным методикам [18]. TiCl₄ ("Fluka") перегоняли в атмосфере аргона. SiO₂, 3-нитробензальдегид, 2-метилфуран, trimetilхлорсилен использовали фирмы "Fluka". Диизопропил-*L*-тартрат и его диметилацеталь получали в соответствии с методикой, приведенной в работе [19].

Спектры ЯМР растворов лигандов в CDCl₃ записывали на приборах "Bruker WP-200" и "Bruker AMX-400", ИК-спектры – на спектрофотометре "Magna IR-750". Элементный анализ проводили на приборах "Carlo Erba-1106" и "Carlo Erba-1108".

Синтез лигандов

Синтез лиганда [(4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетра(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол] (L-1) осуществляли взаимодействием диметилацетала дизопропил-*L*-тартрата с литиевой солью перфторбензола [20].

Синтез лиганда N-(3,5-ди-*трет*-бутилсалицилиден)-4-[бис-(5-метил-2-фурил)метил]анилин (L-2) проводили следующим образом. К толуольному раствору 3,5-ди-*трет*-бутилсалицилового альдегида (0.10 г, 0.85 ммоля) прибавляли 4-[бис-(5-метил-2-фурил)метил]анилин (0.23 г, 0.85 ммоля), полученный согласно методике [11], и *n*-толуолсульфокислоту (0.003 г, 0.02 ммоля). Смесь ки-

пятили при перемешивании 20 ч, фильтровали, упаривали, хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – гексан : этилацетат = 5 : 1). В результате получили желтое кристаллическое вещество с выходом 0.26 г (85%).

Найдено, %: C 79.52; H 7.60; N 2.70.

Для $C_{32}H_{37}NO_3$

вычислено, %: C 79.47; H 7.71; N 2.90.

$\text{ЯМР } ^1\text{H}$ (δ , м.д., CDCl_3): 1.45 (с, 18H, CH_3), 2.14 (с, 6H, CH_3), 5.80 (м, 4H, H_{Ar}), 5.85 (с, 1H, CH), 7.1–7.6 (м, 6H, H_{Ar}), 8.4 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 11.70 (с, 1H, OH).

Синтез комплекса ПМЦ-I

В двухгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, в атмосфере аргона помещали L-1 (0.16 г, 0.20 ммоля), 10 мл толуола, затем при -78°C прибавляли по каплям 0.042 мл (0.42 ммоля) 10 М раствора бутиллития в *n*-гексане. После этого температуру реакционной среды медленно доводили до комнатной, перемешивали 4 ч, охаждали до -78°C , прибавляли TiCl_4 (0.02 мл, 0.20 ммоля) и смесь отфильтровывали, органический слой упаривали, продукт перекристаллизовали из толуола. Выход ПМЦ-I – 0.16 г, 87%.

Найдено, %: C 39.29; H 0.92; Ti 4.95; Cl 7.29.

Для $C_{31}H_8O_4TiF_{20}Cl_2$

вычислено, %: C 39.48; H 0.85; Ti 5.08; Cl 7.52.

$T_{\text{пл}} = 294^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D^{RT} = +18.40$ ($c = 0.01\%$, толуол).

$\text{ЯМР } ^1\text{H}$ (δ , м.д., толуол- d_8): 4.69 (с, 2H, CH_3); 1.43 (с, 6H, CH_3).

В реакциях полимеризации и сополимеризации этилена и пропилена комплекс ПМЦ-I в виде суспензии использовали сразу же после смешения литиевого производного лиганда L-1 с TiCl_4 без какой-либо дополнительной обработки.

Синтез комплекса ПМЦ-II

К раствору лиганда L-2 (0.37 г, 0.10 ммоля) в хлористом метилене (10 мл) в атмосфере аргона при перемешивании прибавляли $\text{TiCl}_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ (0.12 г, 0.05 ммоля). Через 20 ч выпавший осадок

красного цвета отфильтровали и перекристаллизовали из толуола. Выход ПМЦ-II – 0.43 г (72%).

Найдено, %: C 70.83; H 6.85; N 2.50.

Для $C_{64}H_{72}N_2O_2TiCl_2$

вычислено, %: C 70.91; H 6.69; N 2.58; Ti, 4.42; Cl 6.54.

ИК, ν , cm^{-1} : 1610 (C=N); 517 (Ti–O); 447 (Ti–N). ЯМР ^1H (δ , м.д., толуол- d_6): 1.35 (с, 36H, CH_3), 2.14 (с, 12H, CH_3), 5.80 (с, 8H, H_{Ar}), 5.85 (с, 2H, CH), 7.1–7.6 (м, 12H, H_{Ar}), 8.15 (с, 2H, $\text{CH}=\text{N}$).

Сокатализатором служил МАО фирмы “Witco” в виде 10%-ного раствора в толуоле.

Пропилен полимеризационной степени чистоты (99.9 об. %) производства Московского нефтеперерабатывающего завода использовали без дополнительной очистки.

Полимеризацию пропилена осуществляли в интервале 40–70°C в стальном реакторе с мешалкой в режиме полного заполнения реактора жидким мономером при давлении, превышающем насыщенную упругость паров пропилена, соответствующую данной температуре. Перед проведением эксперимента стальной реактор (объем 200 мл) вакуумировали в течение 1 ч при температуре опыта, несколько раз промывали пропиленом, затем понижали температуру до 10°C и заполняли жидким пропиленом. После достижения рабочей температуры включали мешалку, вводили МАО и разбивали стеклянную ампулу с катализатором, размещенную в нижней части реактора. Скорость полимеризации определяли по количеству пропилена, который вводили градуированным шприцом для поддержания постоянного давления в реакторе в ходе опыта. Активность катализатора оценивали по выходу полимера, отнесенного к молю Ti (кг/моль Ti), и по величине эффективной константы скорости полимеризации при ее максимальном значении: $k_{\text{эфф}} = v_{\text{пол}}/c_{\text{мон}}c_{\text{Ti}}$ (л/моль Ti мин), где v – скорость полимеризации в моль/л мин, $c_{\text{мон}}$ и c_{Ti} – концентрации мономера и Ti (моль/л).

Сополимеризацию пропилена и этилена также проводили в режиме полного заполнения реактора жидким пропиленом. Концентрацию этилена поддерживали постоянной в ходе опыта.

Полимеризацию этилена осуществляли в тюльоле при постоянной концентрации мономера 0.28 моль/л.

Микроструктуру ПП и состав сополимеров пропилена и этилена определяли методами спектроскопии ИК и ЯМР ^{13}C . ИК-спектры образцов снимали на Фурье спектрометре фирмы "Perkin-Elmer". В качестве параметров стереорегулярности использовали отношение оптической плотности полос поглощения 998, 841 и 973 см $^{-1}$ (D_{998}/D_{973} и D_{841}/D_{973}), которые характеризуют наличие в полимерной цепи изотактических последовательностей звеньев пропилена длиной более 11–13 и 13–15 мономерных единиц соответственно [21, 22].

Содержание этилена в сополимерах находили с помощью соотношения оптической плотности полос поглощения D_{1170} и D_{720} в ИК-спектрах (D_{1170}/D_{720}) [23], а также из спектров ЯМР ^{13}C , согласно работам [24, 25].

Из спектров ЯМР ^{13}C полимерных образцов определяли также содержание стерических пен-тад и константы сополимеризации. Спектры ЯМР ^{13}C 5%-ных растворов полимеров в *o*-дихлорбензоле записывали на приборе "Bruker AVANCE-400" (частота 100.613 МГц) при 90°C.

Теплофизические характеристики (температуру плавления $T_{\text{пп}}$, теплоту плавления $\Delta H_{\text{пп}}$, температуру кристаллизации T_{k} и теплоту кристаллизации ΔH_{k}) полимеров определяли методом ДСК на анализаторе DSC-7 "Perkin-Elmer" для образцов массой 3–8 мг при скорости сканирования 10 К/мин.

Рентгеновские спектры насcentных полимеров записывали на дифрактометре ДРОН-2 (Си- K_{α} -излучение, Ni-фильтр, скорость сканирования 1 град (2θ)/мин). Степень кристалличности χ образцов находили по соотношению интегральной интенсивности кристаллической составляющей и общей интенсивности. α -Модификацию ПП идентифицировали по рефлексу (130) $_{\alpha}$ при $2\theta = 18.6^\circ$ [26, 27]. Отнесение рефлексов ПЭ осуществляли согласно работе [28].

Гель-хроматограммы образцов полимеров получали на гель-хроматографе "Waters 150-C" с использованием μ-styragel НТ колонки в 1,2,4-трихлорбензоле при 130°C. Средние ММ рассчиты-

вали по универсальной калибровочной кривой с использованием ПС-стандартов.

Образцы для испытания деформационно-прочностных свойств готовили прессованием полимеров при 190°C и давлении 10 МПа при скорости охлаждения расплава 20 К/мин. В качестве стабилизатора использовали антиоксидант "Ирганокс" в количестве 0.5 мас. %. Испытания на растяжение проводили при 20°C на машине "Instron 1122" на образцах сечением 0.75 × 5 мм, длина базы 35 мм. Режим испытаний: растяжение со скоростью 500 мм/мин до 100%-ной деформации, обратный ход траверсы с той же скоростью до нулевой величины растягивающего усилия, повторное растяжение образца со скоростью 500 м/мин до разрыва.

Для характеристики эластичных свойств материала использовали величину остаточного удлинения $\epsilon_{300} = (L_1 - L_0) \times 100/L_{300}$ (%), где L_1 – длина образца после снятия нагрузки при удлинении на 300%, L_0 – длина исходного образца, L_{300} – деформация растяжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакции полимеризации и сополимеризации

Результаты, полученные при исследовании активности каталитических систем ПМЦ-I/МАО и ПМЦ-II/МАО в реакциях полимеризации пропилена, этилена и сополимеризации пропилена с этиленом, представлены в табл. 1. Выход ПП на системе ПМЦ-I/МАО при 50°C составил 8.3–10 кг/моль Ti ч моль C₃H₆/л. Увеличение температуры от 40 до 70°C приводило к некоторому снижению активности ПМЦ-I из-за возможной дезактивации катализатора. Интересно, что изменение соотношения Al : Ti более чем в 10 раз (от 90 до 940) практически не влияло на выход ПП, который оставался практически одним и тем же. Активность ПМЦ-II в отличие от ПМЦ-I сильно зависела от отношения Al : Ti. Если при отношении Al : Ti = 270 на системе ПМЦ-II/МАО были получены лишь следы полимера, то при Al : Ti = 1600 выход ПП за 1 ч составил 45 кг/моль Ti моль C₃H₆/л, т.е. в ~5 раз больше выхода ПП на системе ПМЦ-I/МАО при оптимальных условиях полимеризации.

Активность обеих каталитических систем в реакциях полимеризации этилена и сополимери-

Таблица 1. Полимеризация и сополимеризация пропилена и этилена на катализитических системах ПМЦ-I/МАО и ПМЦ-II/МАО (продолжительность полимеризации ~60 мин)

Образец, №	Мономер	Концентрация мономера, моль/л	$Ti \times 10^5$, моли	Al/Ti, моль/моль	$T, ^\circ C$	Выход полимера	
						г	кг/моль Ti моль $C_3H_6(C_2H_4)/l$
ПМЦ-I/МАО							
1	C_3H_6	10.89	4.1	90	50	3.7	8.3
2	C_3H_6	10.89	3.5	190	50	3.8	10.0
3	C_3H_6	10.89	3.3	480	50	3.1	8.3
4	C_3H_6	10.89	3.4	940	50	3.7	9.2
5	C_3H_6	10.89	3.9	110	70	3.2	7.6
6	C_3H_6	10.89	4.4	115	40	4.5	9.4
7	C_2H_4	0.28	3.2	285	50	1.6	178.5
8	$C_3H_6 + C_2H_4$	10.89 (C_3H_6)	3.5	100	50	13.5	35.8*
		(9.8 мол. % C_2H_4)					
ПМЦ-II/МАО							
9	C_3H_6	10.89	0.94	270	50	Следы	-
10	C_3H_6	10.89	0.98	1600	50	4.8	45.0
11	C_3H_6	10.89	0.9	1590	50	4.4	44.5
12	C_2H_4	0.28	1.3	460	50	10.0	2700
13	$C_3H_6 + C_2H_4$	10.89 (C_3H_6)	0.96	1500	50	15.0	137.6*
		(7.4 мол. % C_2H_4)					

* Выход полимера приведен к концентрации пропилена.

зации пропилена с этиленом была значительно выше. Так, значения выхода ПЭ при использовании ПМЦ-I и ПМЦ-II при $50^\circ C$ равны соответственно 178.5 и 2700 кг/моль Ті ч моль C_2H_4/l .

Нужно отметить, что при полимеризации пропилена и сополимеризации пропилена с этиленом поглощение пропилена, как правило, не соответствовало количеству образующегося полимера. Это связано с тем, что на исследуемых катализитических системах наряду с полимерами образуются низкомолекулярные олигомеры, наличие которых в продуктах реакции полимеризации пропилена на системе ПМЦ-I/МАО было подтверждено методом хромато-масс-спектрометрии. Образование олигомеров в качестве побочных продуктов отмечали также при синтезе ПП на металлоценовых катализаторах [29].

При полимеризации этилена выход ПЭ и расход этилена практически совпадают. Кинетическая кривая полимеризации этилена на ПМЦ-II приведена на рис. 1.

Свойства полимеров и сополимеров

Молекулярно-массовые, структурные и теплофизические характеристики полимеров представлены в табл. 2.

ПП, полученный на системе ПМЦ-I/МАО при соотношении $Al : Ti = 90$, имеет чрезвычайно высокую молекулярную массу ($M_w = 11.8 \times 10^5$) и широкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 4.8$), свидетельствующее о неоднородности активных центров катализатора в полимеризации пропилена (рис. 2). Увеличение $Al : Ti$ до 940 приводило к резкому уменьшению M_w (до 4.9×10^5) и расширению ММР (до 7.2). Влияние

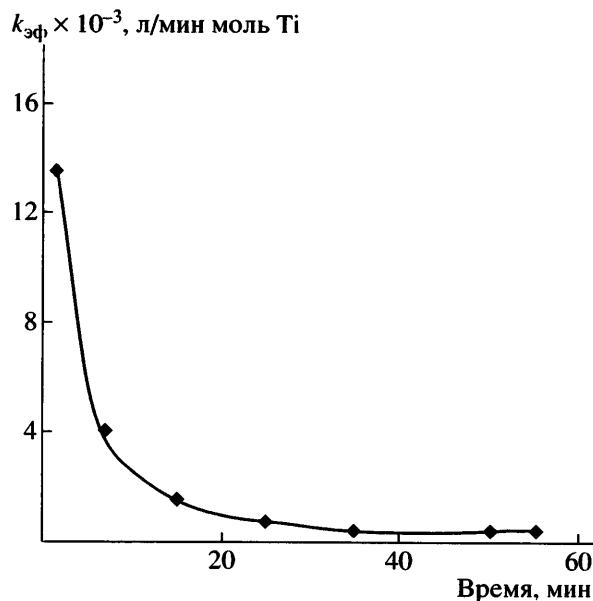


Рис. 1. Зависимость константы скорости полимеризации этилена на катализитической системе ПМЦ-II/МАО от времени (табл. 1, образец 12).

МАО на молекулярную массу ПП можно объяснить тем, что в растворе МАО в виде примеси всегда присутствует AlMe_3 , который при определенных условиях является эффективным агентом ограничения растущей полимерной цепи [30]. ПП

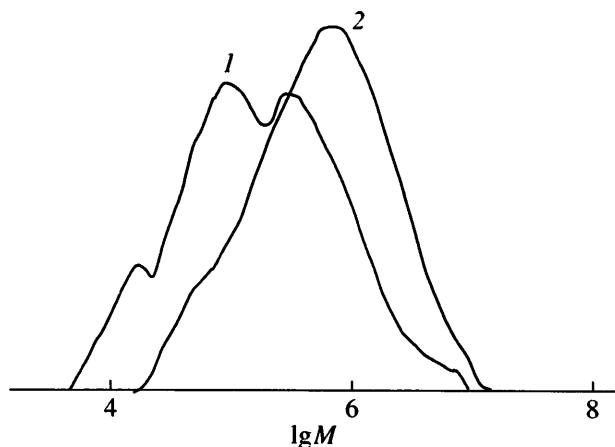


Рис. 2. Гель-хроматограммы образцов ПП, полученных на системе ПМЦ-I/МАО при $\text{Al} : \text{Ti} = 90$ (1) и 940 (2).

имеет невысокие значения параметров макростереорегулярности D_{998}/D_{973} и D_{841}/D_{973} , рассчитанные из ИК-спектров. Так, для образца 1 значения D_{998}/D_{973} и D_{841}/D_{973} составляют 0.45 и 0.35. Отметим, что в случае высокоизотактического и региорегулярного ПП D_{998}/D_{973} и D_{841}/D_{973} соответственно равны 1 и 0.96 [21, 22]. Степень кристалличности χ образцов ПП, по данным

Таблица 2. Молекулярно-массовые, структурные и теплофизические характеристики полимеров

Образец*, №	Полимер	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n	D_{998}/D_{973}	D_{841}/D_{973}	$T_{\text{пл}}^{**}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пп}}, \text{Дж/г}$	$T_{\kappa}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\kappa}, \text{Дж/г}$	$\chi, \%$
ПМЦ-I/МАО										
1	ПП	11.8	4.8	0.45	0.35	150	22	101	21	17
2	»	—	—	0.49	0.46	150	38	101	24.0	23
3	»	—	—	0.42	0.35	151	30	102	31	20
4	»	4.9	7.2	0.44	0.33	157	33	104	28	17
5	»	—	—	0.51	0.40	154	28	104	21	17
6	»	—	—	0.50	0.40	154	21	102	26	17
7	ПЭ	—	—	—	—	134	171	112	171	45
8	Сополимер (75 мол. % этилена)	5.6	2.8	0.14	—	109	2	88	2.3	8
ПМЦ-II/МАО										
11	ПП	1.4	3.1	—	—	—	—	—	—	Аморфный
12	ПЭ	3.0	2.5	—	—	133	163	115	165	37
13	Сополимер (85 мол. % этилена)	2.5	2.3	—	—	101	66	82	67	26

* Здесь и в табл. 3 и 4 номера опытов те же, что и в табл. 1.

** $T_{\text{пл}}$ определяли по второму плавлению.

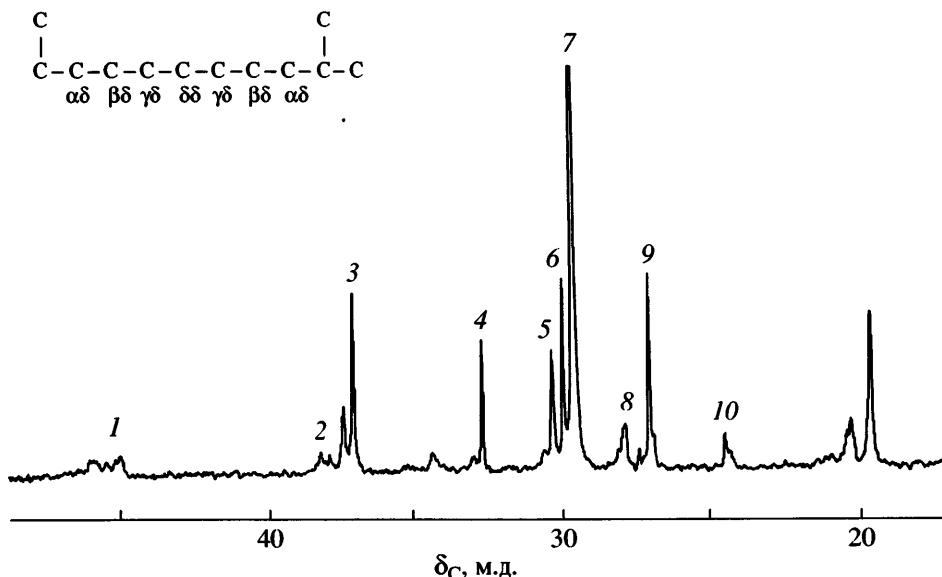


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C сополимера пропилена с этиленом (табл. 1, образец 13). Отнесение сигналов: 1 – ПП, 2 – 2РЕР, 3 – PPE_n ($n \geq 1$), 4 – ЕРЕ, 5 – ЕРР, 6 – PEEE_n ($n \geq 1$), 7 – ЕЕЕ, 8 – РРР, 9 – PEE_n ($n \geq 1$), 10 – РРР.

дифрактометрии, находится в диапазоне 17–23%, а $T_{\text{пл}}$ достигает 150–157°C.

В отличие от рассмотренных выше образцов ПП, синтезированный на системе ПМЦ-II/МАО, является сравнительно низкомолекулярным аморфным полимером ($M_w = 1.4 \times 10^5$, $M_w/M_n = 3.1$).

Образцы ПЭ, полученные на исследуемых системах, имеют небольшую степень кристалличности $\chi = 37$ –45% и высокую $T_{\text{пл}}$, равную 133–134°C. В ИК-спектрах образцов отсутствуют полосы поглощения деформационных колебаний метильных групп разветвлений (1378 см^{-1}), что свидетельствует о линейном характере полиэтиленовой цепи [31].

Молекулярные массы полимеров, синтезированных на ПМЦ-I и ПМЦ-II, сильно отличаются. Молекулярная масса ПЭ, полученного в присутствии ПМЦ-I, по-видимому, чрезвычайно высока, поскольку при стандартных условиях измерения методом ГПХ этот образец не удалось растворить в 1,2,4-трихлорбензоле. В то же время M_w ПЭ, синтезированного с использованием ПМЦ-II, равна только 3×10^5 . Из этого следует, что константа скорости роста полимерной цепи на активных центрах системы ПМЦ-I/МАО как в случае пропилена, так и в случае этилена значительно превышает константы скорости ограничения растущей цепи.

При сополимеризации пропилена с этиленом активные центры обоих катализаторов избирательно полимеризуют этилен. Даже при соотношении $[\text{C}_3\text{H}_8] : [\text{C}_2\text{H}_4] > 10$ в мономерной смеси образующиеся сополимеры содержат 75–85 мол. % звеньев этилена (табл. 1 и 2). Однако влияние этилена на свойства сополимеров, полученных на ПМЦ-I и ПМЦ-II, различно. При использовании ПМЦ-I введение в полимерную цепь звеньев этилена приводит к уменьшению ММ, степени кристалличности χ и $T_{\text{пл}}$ полимера. Так, образец 7, содержащий 75 мол. % этилена, имеет $M_w = 5.6 \times 10^5$ и $T_{\text{пл}} = 109$ °С, в то время как M_w и $T_{\text{пл}}$ ПП, полученного в аналогичных условиях, соответственно равны 11.8×10^5 и 150°C. При использовании ПМЦ-II наличие этилена в цепи вызывает увеличение ММ и формирование кристаллической фазы ($M_w = 2.5 \times 10^5$, $T_{\text{пл}} = 105$ °С). Интересно отметить, что в этом случае ПЭ и сополимер пропилена с этиленом (образцы 12 и 13) по сравнению с ПП (образец 11) имеют достаточно узкое ММР, близкое к двум, что указывает на однородность центров катализитической системы ПМЦ-II/МАО в полимеризации этилена.

На рис. 3 приведен спектр ЯМР ^{13}C сополимера, синтезированного в присутствии ПМЦ-II, и отнесение сигналов (образец 13). Из спектра были определены содержание этилена в сополимере, константы сополимеризации r_1 , r_2 , а также произведение констант $r_1 r_2$ [24].

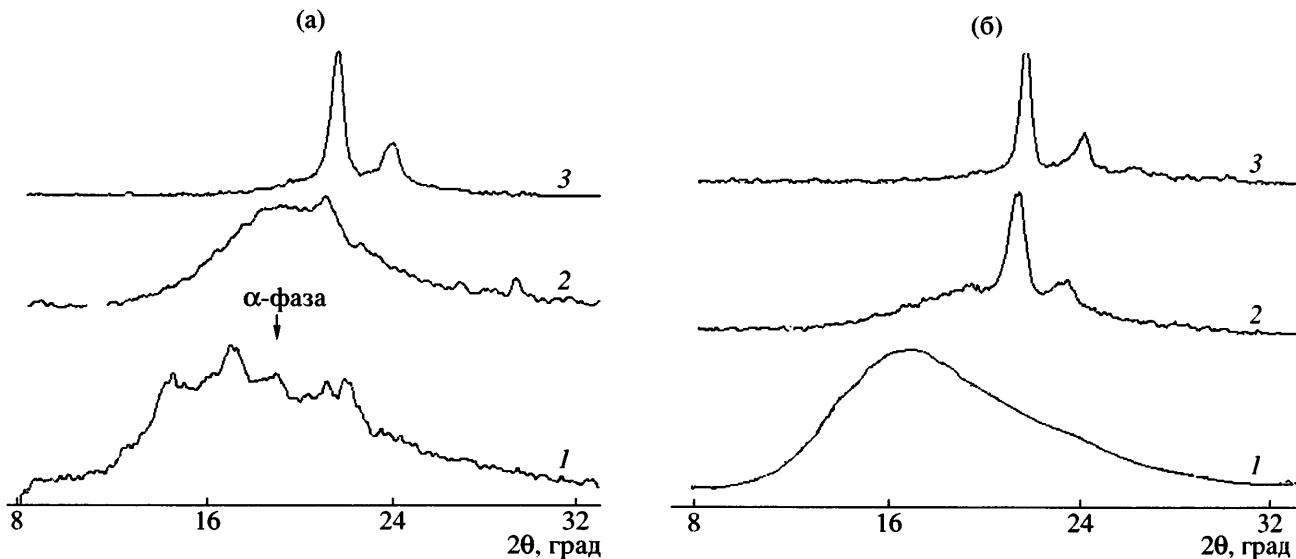


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы ПП, ПЭ и сополимеров пропилена и этилена, синтезированных на системах ПМЦ-I/МАО (а) и ПМЦ-II/МАО (б). Дифрактограммы 1–3 соответствуют образцам 1, 7, 8 (а) и 11, 12, 13 (б).

Состав сополимера рассчитан по уравнениям $P = PP + 1/2PE$ и $E = EE + 1/2PE$, где PP, EE и PE – содержание соответствующих диад пропилена и этилена в сополимере. Содержание диад определяли согласно [25] с помощью выражений

$$PP = S\alpha\alpha(45.07 - 45.95 \text{ м.д.})$$

$$EP = S\alpha\gamma + S\alpha\delta(37.04 - 38.24 \text{ м.д.})$$

$$EE = 1/2(S\beta\delta + S\delta\delta) + 1/4S\gamma\delta(29.56 - 30.63 \text{ м.д.})$$

Значения r_1 , r_2 находили по уравнениям $r_1 = 2(EE)/(PE)X$ и $r_2 = 2(PH)X/(PE)$, где X – отношение мольных концентраций этилена и пропилена в мономерной смеси.

Величины r_1 , r_2 оказались равными 55.14 и 0.08 соответственно, т.е. реакционная способность этилена и пропилена отличается в ~700 раз. Следствием этого является блочный характер образующегося сополимера: $r_1r_2 = 4.6$. Наличие в полимерных цепях длинных этиленовых последовательностей приводит к формированию кристаллической фазы на основе ПЭ (рис. 4).

В табл. 3 представлены данные ЯМР ^{13}C для двух образцов ПП, синтезированных на исследуемых катализитических системах. Видно, что содержание изотактических пентад в этих образцах отличается более чем в 3 раза (25.5 и 7.45%). Это свидетельствует о большей стереорегулирующей

способности катализатора ПМЦ-I и является причиной различной морфологии образующихся полимеров. Обе полимерные цепи содержат изотактические и синдиотактические последовательности, разделенные атактическими блоками, что характерно для эластомерного ПП [11]. Значения средней длины изотактических последовательностей n_{iso} , рассчитанные по уравнению $n_{iso} = 4 + 2 \text{ mmmm/mmmr}$ [32], для образцов 1 и 10 равны 10 и 6 соответственно. Большая длина изотактических последовательностей делает возможным образование в образце 1 кристаллической фазы, которая представляет собой α -модификацию ПП (рис. 4).

Изменение структурных параметров находит свое отражение в деформационно-прочностных характеристиках полимеров и сополимеров (табл. 4, рис. 5). Образцы ПП 1 и 11, полученные как на ПМЦ-I, так и на ПМЦ-II, являются эластомерными материалами ($\epsilon_{\text{ост}} = 27$ и 20% соответственно). Однако механизм их деформирования различен. Как видно из рис. 5, диаграмма растяжения образца 1 имеет S-образный характер. С увеличением удлинения ϵ напряжение σ растет, и при деформации $\epsilon_p = 600\%$ материал разрушается. Отметим, что ПП, синтезированный на катализитической системе ПМЦ-I/МАО, наряду с хорошими эластичными свойствами имеет достаточно высокую $T_{\text{пл}}$ (150–157°C). Сочетание эластичных свойств и высокой $T_{\text{пл}}$ придает этому материалу особую ценность.

Таблица 3. Распределение стерических пентад и длины изотактических последовательностей n_{iso} в образцах ПП, полученных в присутствии ПМЦ-І и ПМЦ-ІІ

Образец, №	Содержание стерических пентад, %									
	mmmm	mmmr	mmrg	mmrr	mmmm + mmrg	mmrm	rrrr	rrrm	rrgg	n_{iso}
1	25.5	8.9	3.4	9.6	14.2	5.0	14.4	9.7	9.2	10
10	7.45	8.94	5.35	11.50	22.2	12.5	7.15	14.3	10.6	6

Таблица 4. Деформационно-прочностные характеристики полимеров

Образец, №	Полимер	χ , %	E , МПа	σ_t , МПа	ε_t , %	σ_p , МПа	ε_p , %	ε_{ost} , %
ПМЦ-І/МАО								
1	ПП	17	50	5.0	10	10	600	27
7	ПЭ	45	520			29	10	—
8	Сополимер (75 мол. % этилена)	8	6	1.3	46	5.5	730	26
ПМЦ-ІІ/МАО								
11	ПП	Аморфный	2	0.7	144	<0.3	>1800	20
12	ПЭ	36	435	26.4	12.5	28	240	—
13	Сополимер (85 мол. % этилена)	26	55	5.4	27	19.5	700	70

Примечание. E – модуль упругости; σ_t и σ_p – напряжение при пределе текучести и разрушении; ε_t и ε_p – деформация при пределе текучести и разрушении; ε_{ost} – остаточная деформация после растяжения образца на 300% (отнесена к деформации растяжения).

В случае образца 11 с увеличением ε значение σ сначала растет до 0.7 МПа, после чего постепенно уменьшается. Разрушения образца не происходит даже при удлинении на 1800%. Все прочностные характеристики образца 11 значительно ниже, чем образца 1. Так, например, значения E и σ_t для образца 11 ниже соответствующих значений, найденных для образца 1, в 25 и 7 раз. По сво-

им механическим характеристикам этот материал близок к каучукам.

ПЭ, полученный на ПМЦ-І, хрупко разрушается до начала пластического течения, в то время как ПЭ, синтезированный в присутствии ПМЦ-ІІ, имеет предел текучести ($\sigma_t = 26.4$ МПа) и разрушается только при $\sigma_p = 240$.

Сополимеры пропилена и этилена (образцы 8 и 13), как и гомополимеры пропилена, являются эластомерами ($\varepsilon_{ost} = 26$ и 70% соответственно). Однако влияние этилена на деформационное поведение сополимеров различно. При использовании ПМЦ-І введение в цепь ПП звеньев этилена приводит к снижению степени кристалличности χ и, как следствие, к уменьшению модуля упругости E образца 8 (от 50 до 6 МПа). Также уменьшаются значения σ_t (от 5 до 1.3 МПа) и σ_p (от 10 до 5.5 МПа).

При использовании катализатора ПМЦ-ІІ образующийся сополимер 13 в отличие от аморфного гомополимера 11 является полукристаллическим продуктом ($\chi = 26$). Изменение морфологии полимера находит отражение в увеличении модуля упругости ($E = 55$ МПа). При этом значения σ_t и σ_p достигают 5.4 и 19.5 МПа соответственно. По

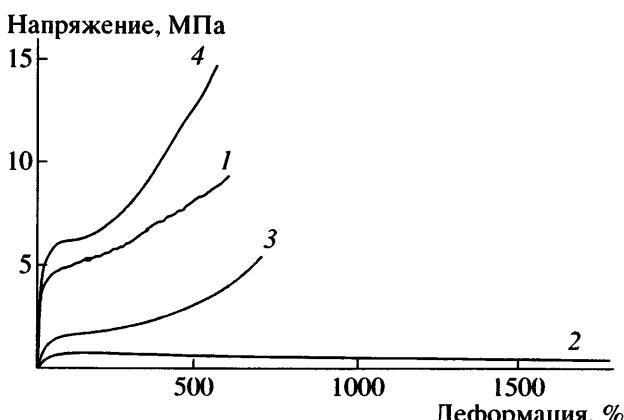


Рис. 5. Диаграммы растяжения образцов ПП и сополимеров пропилена и этилена. Кривые 1–4 соответствуют образцам 1, 11, 8, 13 (табл. 1).

своим прочностным характеристикам этот сополимер приближается к ПП, полученному на ПМЦ-I, однако его эластичные свойства хуже, чем у образца 1 ($\epsilon_{ост} = 70\%$), а $T_{пл}$ значительно ниже (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезированные нами новые дихлоридные комплексы титана ПМЦ-I и ПМЦ-II являются катализаторами гомо- и сополимеризации пропилена и этилена. По своей активности ПМЦ-II сопоставим с известными FI-катализаторами [10, 12, 13]. Активность ПМЦ-I в несколько раз ниже активности ПМЦ-II, однако этот катализатор обладает большей стереорегулирующей способностью. В то время как образец ПП, полученный в присутствии ПМЦ-II, – сравнительно низкомолекулярный аморфный полимер, образец, синтезированный с использованием ПМЦ-I, является высокомолекулярным полукристаллическим продуктом с $T_{пл} = 150–157^{\circ}\text{C}$. Такие результаты оказались неожиданными, поскольку не согласуются с известными представлениями о строении активных центров и механизме полимеризации α -олефинов на МЦ-катализаторах [33], а также о влиянии геометрического окружения атома металла на стереоспецифичность этой реакции. Как было показано в работах [12, 34], атом металла в ПМЦ-I имеет тетраэдрическое, а в ПМЦ-II – октаэдрическое окружение. Из этого следует, что стерически менее нагруженные активные центры ПМЦ-I должны быть менее стереоспецифическими. Полученные данные указывают на принципиальные различия в строении активных центров МЦ- и ПМЦ-катализаторов и механизме полимеризации олефинов с использованием каталитических систем на их основе. Исследования в этом направлении будут продолжены.

Авторы благодарны К.П. Брылякову за анализ образцов методом спектроскопии ЯМР ^{13}C , А.Н. Щеголихину – за исследования полимеров методами ИК-спектроскопии и ДСК, Д.П. Шашкину – за съемку рентгеновских дифрактограмм, А.О. Баранову и В.А. Оптову – за исследование деформационно-прочностных свойств полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-81036-Бел_а, 06-03-33038-а и 06-03-08172-офи).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beyond-Metallocenes: Next Generation Polymerization Catalysts / Ed. by Patil O.F., Hlatky G.G. Washington D.C.: Am. Chem. Soc., 2003.
2. Fujita T., Tohi Y., Mitani M., Saito J., Nitabaru M., Sugii K., Makio H., Tsutsui T. Eur. pat. 874005. 1998.
3. Mitani M., Yoshida Y., Mohri J., Tsuri K., Ishii S., Kojob S., Matsugi T., Saito J., Matsukawa N., Matsui S., Tanaka H., Kashiwa N., Fujita T. WO pat. 55231 A1. 2001.
4. Gibson V.C., Spitzmesser S.K. // Chem. Rev. 2003. V. 103. № 1. P. 283.
5. Makio H., Kashiwa N., Fujita T. // Adv. Synth. Catal. 2002. V. 344. № 9. P. 447.
6. Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1169.
7. Mitani M., Saito J., Ishii S.-I., Nakayama Y., Makio H., Fujita T. // The Chemical Record. 2004. V. 4. № 3. P. 137.
8. Nakayama Y., Hideki H., Sonobe Y., Fujita T. // J. Molec. Catal. A. 2004. V. 213. P. 141.
9. Иванчев С.С., Трунов В.А., Рыбаков В.Б., Альбов Д.В., Рогозин Д.Г. // Докл. РАН. 2005. Т. 404. № 1. С. 57.
10. Yada K., Tsuji M., Johoji H., Hosoda S. // Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysts / Ed. by Terano M., Shiono T. Tokio: Technology and Education Publ., 2002. С. 327.
11. Бравая Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 1. С. 57.
12. Гагиева С.Ч., Сухова Т.А., Савинов Д.В., Оптов В.А., Бравая Н.М., Белоконь Ю.Н., Булычев Б.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. V. 52. № 5. С. 1605.
13. Гагиева С.Ч., Сухова Т.А., Савинов Д.В., Тускаев В.А., Бравая Н.М., Белоконь Ю.Н., Булычев Б.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. Т. 54. № 10. С. 2605.
14. Mason A.F., Coates G. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 50. P. 16326.
15. Mitani M., Furuyama R., Mohri J.I., Saito J., Ishii S., Terao H., Kashiwa N., Fujita T. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 27. P. 7888.
16. Gottwald K., Seebach D. // Tetrahedron. 1999. V. 55. № 3. P. 723.
17. Moharram S.M., Hirai G., Koyama K., Oguri H., Hiramatsu M. // Tetrahedron Lett. 2000. V. 41. № 11. P. 6669.

18. Органикум. М.: Мир, 1992. Т. 2.
19. Skar Merete L., Svendsen John S. // Tetrahedron. 1997. V. 53. № 51. P. 17425.
20. Lygo B. // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. № 4. P. 1389.
21. Rishina L.A., Kissin Y.V., Dyachkovsky F.S. // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. № 10. P. 727.
22. Kissin Yu.V. Isospecificic Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts. New York: Springer, 1985.
23. Kissin Yu.V. // Advances in Polym. Sci. 1974. V. 15. P. 92.
24. Soga K., Shiono T., Doi Yo. // Polym. Bul. 1983. № 10. P. 168.
25. Kakugo M., Naito Yu., Mizunomo K., Miyatake T. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1150.
26. Turner-Jones A., Aizewood J.M., Beckert D.R. // Makromol. Chem. 1964. B. 75. № 1. S. 134.
27. Turner-Jones A. // Polymer. 1971. V. 12. № 8. P. 487.
28. Мартинов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
29. Цветкова В.И., Недорезова П.М., Бравая Н.М., Савинов Д.В., Дубникова И.Л., Оптов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 389.
30. Quevedo-Sanchez B., Nimmons J.F., Coughlin E.B., Henson M.A. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 13. P. 4306.
31. Тарутина А.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986.
32. Corrigan J.F., Collins S. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 11. P. 3771.
33. Brintzinger H.H., Fisher D., Mulhaupt R., Rieger B., Waymouth R. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. P. 1143.
34. Seebach D., Beck A.K., Imwinkelried R., Roggo S., Wonacott A. // Helv. Chim. Acta. 1987. V. 70. P. 954.

Homo- and Copolymerization of Propylene and Ethylene in the Presence of Titanium Dichloride Complexes with Dioxolane Dicarboxylate and Bis(difurylmethanephenoxyimine) Ligands

L. A. Rishina^a, N. M. Galashina^a, S. Ch. Gagieva^b, V. A. Tuskaev^b,
B. M. Bulychev^b, and Yu. N. Belokon^c

^a Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

^b Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

^c Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia
e-mail: rishina@polymer.chph.ras.ru

Abstract—The polymerization of propylene and ethylene and the copolymerization of these olefins with post-metallocene catalysts [(4R,5R)-2,2-dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(perfluorophenyl)-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol]titanium(IV) dichloride and bis[N-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-4-[bis(5-methyl-2-furyl)methyl]aniline]titanium(IV) dichloride have been studied. The polymerization of propylene and its copolymerization with ethylene have been carried out in a liquid monomer, while the polymerization of ethylene has been performed in toluene at the constant concentration of the monomer. Polymethylaluminoxane has been used as a cocatalyst. The activity of the catalysts in the polymerization of propylene and ethylene at 50°C is ~10 and ~45 kg PP/mol Ti h mol C₃H₆/l and 178.5 and 2700 kg PE/mol Ti h mol C₂H₄/l, respectively. It has been established that, in the copolymerization of propylene with ethylene, the active sites of both catalysts selectively polymerize ethylene. The resulting copolymers have the block structure ($r_1r_2 = 4.6$); as a result, the crystalline phase of polyethylene is formed in them. Polypropylene and propylene–ethylene copolymers are elastomeric materials. Polypropylene samples synthesized with [(4R,5R)-2,2-dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(perfluorophenyl)-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol]titanium(IV) dichloride demonstrate a high melting point (150–157°C) in combination with good elastic properties. Polyethylene is a linear polymer with the degree of crystallinity varying from 37 to 45% and a melting point of 133–134°C. The mechanical properties of the polymers and copolymers have been investigated.