

УДК 541.64:547.315.2

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА–НАТТА¹

© 2023 г. И. И. Салахов^{a,*}, В. Г. Козлов^b, Л. Б. Сосновская^a,
И. Э. Нифантьев^c, П. В. Ивченко^c

^aНижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО
“Казанский национальный исследовательский технологический университет”,
423578 Нижнекамск, пр. Строителей, 47, Россия

^bИнститут экологии Волжского бассейна Российской академии наук
445003 Самарская обл., Тольятти, ул. Комзина, 10, Россия

^cИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
19991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: i.i.salahov@gmail.com

Поступила в редакцию 02.11.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 16.02.2023 г.

Проанализированы публикации отечественных и зарубежных авторов, посвященные исследованиям каталитических систем Циглера–Натта на основе неодима, ванадия и титана, модифицированных хлорорганическими соединениями и используемых в синтезе полиолефинов и полидиенов. Проведен анализ патентной литературы и проанализированы основные тренды развития в области металлокомплексного катализа с использованием хлорорганических соединений. Рассмотрены преимущества и недостатки подобных каталитических систем по сравнению с классическими немодифицированными катализаторами, в которых в качестве источника хлора применяются алкил-алюминийхлориды. Авторами подробно проанализированы опубликованные данные о роли атома хлора как лиганда в активных центрах полимеризации олефинов и диенов. Выявлена и описана роль моно- и полихлорированных органических соединений в неодимовой, ванадиевой и титан-магниевого каталитических системах.

DOI: 10.31857/S2308113923700419, EDN: WZFSOL

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия полиолефины прочно заняли лидирующую позицию среди продуктов нефтехимической промышленности [1, 2], в то время как полидиены по-прежнему незаменимы в производстве резины для шинной промышленности [3, 4]. Современные технологии производства основной массы полиолефинов и каучуков основаны на использовании координационных катализаторов полимеризации. Работы Карла Циглера и Джулио Натта в 50-х годах XX века открыли новый этап в развитии промышленности полимеров [5]. В 1953 г. Карл Циглер в ходе исследования “никель-эффекта” обнаружил, что активация соединений некоторых переходных металлов алюминийалкилами приводит к образованию частиц, способных

катализировать олигомеризацию и полимеризацию этилена [6]. Вскоре после первых публикаций Циглера с сотрудниками о синтезе полиэтилена при низких температурах на катализаторах, полученных взаимодействием галогенидов титана и алюминийорганических соединений [7–9], появилась серия работ Натта с сотрудниками [10–15] по синтезу изотактического полипропилена и других полиолефинов. После публикации Циглером и Натта результатов исследований по эффективной координационной полимеризации этилена и пропилена в конце 1950-х годов ведущие нефтехимические компании активно занялись разработкой технологий, нашедших отражение в патентных заявках, описывающих каталитические процессы полимеризации изопрена, бутадиена-1,3, этилена и пропилена с использованием катализаторов Циглера–Натта [6].

¹ Работа была подготовлена для выпуска, посвященного юбилею академика Ю.Б. Монакова.



В последующие десятилетия было создано несколько поколений катализаторов и технологических процессов, организовано производство разнообразных полимерных материалов — полиэтилена высокой плотности, линейного полиэтилена низкой плотности, изотактического полипропилена, этилен-пропиленового каучука (СКЭП), этилен-пропилен-диенового каучука (СКЭПТ), *цис*- и *транс*-поли(1,3-бутадиена) и поли(1,3-изопрена) [1, 2, 4, 16–21].

С конца 1950-х годов исследования в области координационной полимеризации α-олефинов и 1,3-диенов получили широкое развитие. В нашей стране фундаментальный вклад в исследования на катализаторах и разработку катализаторов Циглера–Натта полимеризации диенов внесли работы Б.А. Долгоплюска и Ю.Б. Монакова. Одним из важных направлений исследований Ю.Б. Монакова и его научной группы — изучение полимеризации диенов в присутствии лантаноидсодержащих катализаторов [22]. Результаты этих исследований имеют фундаментальное значение для теории одно- и многоцентрового катализа полимеризации.

Процессы полимеризации диенов и олефинов в присутствии различных каталитических систем на основе Циглера–Натта, вызывают закономерный интерес из-за высокой стереоспецифичности катализаторов и направлены преимущественно на повышение стереорегулярности эластомеров, в случае полипропилена — на увеличение степени изотактичности, кристалличности и ударнопрочностных показателей полимера. Актуальные исследования в области полимеризации этилена нацелены на эффективное регулирование плотности, управление молекулярно-массовыми

характеристиками и улучшение физико-механических свойств полимера.

Классические катализаторы Циглера–Натта на основе титана, ванадия и неодима для координационной полимеризации диенов и олефинов представляют собой комбинацию соединения переходного металла (ML_n), триалкилалюминия (AlR_3) и источника галогена, который добавляется отдельно или входит в состав ML_n . В ходе взаимодействия ML_n и AlR_3 происходит образование активных центров, позволяющих синтезировать стереорегулярные полимеры [23, 24]. Однако для подобных катализаторов характерны реакции восстановления металла триалкилалюминием, что приводит к понижению активности каталитической системы [23–25]. Для поддержания активности в катализаторах Циглера–Натта дополнительно используют алкилалюминийхлориды.

Одним из путей дополнительной активации катализаторов Циглера–Натта служит введение в каталитический комплекс или непосредственно в процесс полимеризации хлорсодержащих углеводородных соединений, позволяющих реактивировать катализатор. Хлорсодержащие углеводородные соединения менее пирофорны и не чувствительны к влаге и кислороду: так, например, гексахлор-*n*-ксилол (ГХПК), является дешевым, малотоксичным и негорючим соединением [26]. В связи с этим с точки зрения дальнейшего совершенствования технологий получения пластмасс и каучуков модификация катализаторов Циглера–Натта является актуальной и важной задачей, так как позволяет решить вопросы улучшения качества полимеров за счет улучшения однородности, понижения их зольности (остатков каталитического комплекса), повышения безопасности производства путем использования более инертных

Таблица 1. Влияние природы галогена в составе катализаторов $\text{NdHal}_3/\text{EtOH}/\text{Et}_3\text{Al}$ на их выход и молекулярно-структурные характеристики 1,4-*цис*-полибутадиена [36, 37]

Галогенид	Выход, %	[η], дл/г	Массовая доля звеньев, %		
			<i>цис</i> -1,4-	<i>транс</i> -1,4-	1,2-
F	2	—	95.7	2.5	1.8
Cl	94	8.3	96.2	3.5	0.3
Br	80	11.0	96.8	2.0	1.2
I	24	14.8	96.7	2.2	1.1

компонентов и увеличения эффективности промышленных установок.

В настоящее время отсутствуют обзоры, в которых комплексно проанализирована роль хлорорганических соединений в различных типах каталитических систем. Роль хлорсодержащих соединений в каталитической полимеризации и олигомеризации олефинов и диенов до сих пор не ясна, обзор, посвященный участию $\text{M}-(\mu\text{-Cl})\text{-Al}$ комплексов в каталитических превращениях α -олефинов [27], в основном касается проблем механизма координационной полимеризации и структуры каталитических частиц, фактически рассматривая алкилалюминийхлориды в качестве единственного источника хлора. Мы полагаем, что детальный анализ научной периодики и патентной литературы за последние годы и систематизация данных по полимеризации олефинов и диенов на неодимовых, ванадиевых и титан-магнелиевых катализаторах (ТМК) смогут выявить основные особенности влияния хлорсодержащих углеводородных соединений на каталитическое поведение Циглер-Наттовских систем. Актуальность обзора также обусловлена тем, что в России по-прежнему широко используют титан-магнелиевые катализаторы и другие “классические” катализаторы Циглера–Натта, поэтому изучение путей их модификации хлорсодержащих углеводородных соединений способно существенно повысить эффективность процессов получения полимеров, что важно как с научной, так и прикладной точек зрения.

Цель настоящего обзора – рассмотрение основных результатов экспериментальных исследований полимеризации олефинов и диенов под действием катализаторов Циглера–Натта, модифицированных моно- и полихлорированными органическими соединениями.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ НА ЛАНТАНОИДНЫХ (НЕОДИМОВЫХ) КАТАЛИЗАТОРАХ

Согласно классификации, предложенной Ю.Б. Монаковым с сотрудниками [22], лантано-

идсодержащие катализаторы подразделяются на три основные группы.

I. Двухкомпонентные системы. В этих катализаторах тригалогенид лантаноида (Ln) представлен в виде комплексного соединения $\text{LnHal}_3 \cdot n\text{L}$, где L – различные органические лиганды с $n \leq 3$, вторым компонентом является алюминийорганическое соединение R_3Al .

II. Трехкомпонентные системы. Лантаноидная компонента в них не содержит галоген, представляя собой комплекс Ln с карбоксилат-, фосфонат-, алколят-анионами, например $\text{Nd}(\text{OR})_3\text{-R}'_3\text{Al-R}'\text{AlCl}_2$.

III. Двухкомпонентные системы, в которых лантаноидная компонента представляет собой смешанно-лигандный комплекс, причем по меньшей мере один из лигандов является галогенид-анионом (например, $\text{R}'\text{LnHal}_2 \cdot n\text{TGF-R}_3\text{Al}$). Следует отметить, что к группе III относятся каталитические системы на основе $(\eta^5\text{-циклопентадиенил})\text{LnCl}_2$ [28–30] или $(\eta^5\text{-инденил})\text{LnCl}_2$ [31, 32] и AlR_3 , катализирующие 1,4-*цис*-полимеризацию диенов [32–35]. Показано, что металлоорганические производные лантаноидов, формирующие каталитический комплекс, должны содержать не менее двух атомов галогена. Системы с одним атомом галогена, например $\text{R}_2\text{LnHal-AlR}_3$, не катализируют полимеризацию диенов.

В полимеризации диенов наибольшую активность демонстрируют неодимсодержащие катализаторы первых двух групп.

Влияние природы галогена на эффективность катализаторов группы I изучено достаточно хорошо в полимеризации бутадиена-1,3. Фторсодержащие катализаторы дают лишь следовые количества полимера (табл. 1), конверсия мономера для катализаторов, содержащих другие галогены, при прочих равных условиях понижается в ряду $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$, т.е. хлорсодержащие каталитические системы являются наиболее активными. Микроструктура 1,4-*цис*-полибутадиена не зависит от природы галогена в составе лантаноидного катализатора.

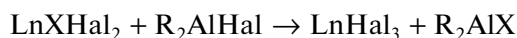
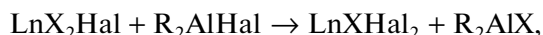
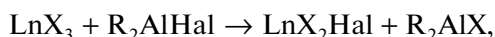
Таблица 2. Влияние доноров хлора на полимеризацию 1,3-бутадиена, катализируемую системами Nd(Versatate)₃/галоидирующий агент/*i*-Bu₂AlH [49]

Образец, №	Источник хлора	Мольное соотношение Cl : Nd	Конверсия, %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Доля 1,4- <i>цис</i> -звеньев, %
1	Et ₃ Al ₂ Cl ₃	3.0	84	240	4.3	97
2	Et ₂ AlCl	3.0	83	220	5.0	96
3	<i>mpem</i> -BuCl	3.0	77	380	5.9	97
4	SiCl ₄	2.0	19	550	11.1	97

Примечание. Условия полимеризации: циклогексан, $T = 70^\circ\text{C}$, 60 мин, $c_{\text{бутадиен}} = 14$ мас. %, $i\text{-Bu}_2\text{AlH}/\text{Nd} = 25$.

Установлено [37–40], что при варьировании природы органического лиганда изменяется степень ковалентности связей Ln–Hal, что влияет на процесс алкилирования лантаноидной компоненты и уровень активности катализатора [36, 41, 42].

Катализаторы первой и второй групп обладают одинаковой стереоспецифичностью [43]. Активность двухкомпонентных и трехкомпонентных каталитических систем зависит от природы галогена [36, 37, 43]. В каталитических системах группы II помимо лантаноидсодержащего соединения LnX₃ и триалкилалюминия (R₃Al) присутствует третий компонент, содержащий галоген. В качестве третьего компонента используют алкилалюминийгалогениды [36, 44–48], алкилтитангалогениды [47, 48], галогениды некоторых металлов III–VI и VIII групп [44, 47, 48], галогеноводородные кислоты [44–48], галогены в элементарном виде [45], алкилхлорсиланы [49–53]. Роль третьего компонента, очевидно, сводится к галоидированию лантаноида с образованием соединений, содержащих от одного до трех атомов галогена. Реакции галоидирования протекают при взаимодействии галоидирующего агента с карбоксилатами, алкоголями и другими подобными соединениями общей формулы LnX₃:

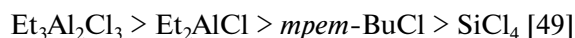


В трехкомпонентных каталитических системах формируются активные центры на основе и моно- и дигалогенсодержащих производных (LnX₂Hal, LnXHal₂), что подтверждают результаты, полученные на катализаторах группы III [43]. Активность каталитических систем группы II зависит от глубины галоидирования лантаноидной компоненты. Если идет галоидирование до стадии LnHal₃, то должны образовываться активные центры, идентичные катализаторам группы I. Действительно, в работе [54] установлено близкое значение констант скорости реакции роста для этих двух видов каталитических систем.

Был исследован широкий круг галоидирующих агентов, начиная от ионогенных галогенидов до ковалентно связанных атомов галогена [55]. Наиболее подробно изучены галогениды, включающие связи Al–Hal, C–Hal, Si–Hal и другие. Алкилалюминийгалогениды наиболее предпочтительны из-за их хорошей растворимости в углеводородных растворителях и достаточно высокой сокаталитической активности [56–59]. Примерами галоидов со связью C–Cl являются такие хлорсодержащие углеводородные соединения как *mpem*-BuCl [60, 61], CCl₄ [62, 63], CHCl₃ [64, 65] и ГХПК [66, 67]. Из кремнийсодержащих галогенидов можно выделить SiCl₄ [49, 62] и RSiCl₃ [62, 68, 69].

Компания JSR заявила об использовании хлоридов олова, метилхлорсиланов, галогенидов бериллия, галогенидов серебра, золота, магния, кальция, бария, цинка, марганца в качестве галоидирующих агентов [70–75].

Для каталитических систем группы II установлены следующие ряды активности в полимеризации бутадиена-1,3 в зависимости от источника галогена:



Общие для этих рядов – высокая активность систем, содержащих алкилалюминийхлориды (табл. 2). Выявлено, что значения ММ и M_w/M_n для алкилалюминийхлоридов ниже, для хлорсодержащих углеводородных соединений (*mpem*-BuCl) выше, а для кремнийсодержащего галоида еще выше. Содержание 1,4-*цис*-звеньев для образцов полибутадиена находится на одном уровне.

Значительная разница полимеризационной активности систем при замене галоидирующего агента позволяет заключить, что он участвует не только в процессе галоидирования атомов лантаноида, но и в формировании лигандного окружения центрального атома. Это также подтверждает характер ММР полимеров (рис. 1), полученных на лантаноидных каталитических системах, со-

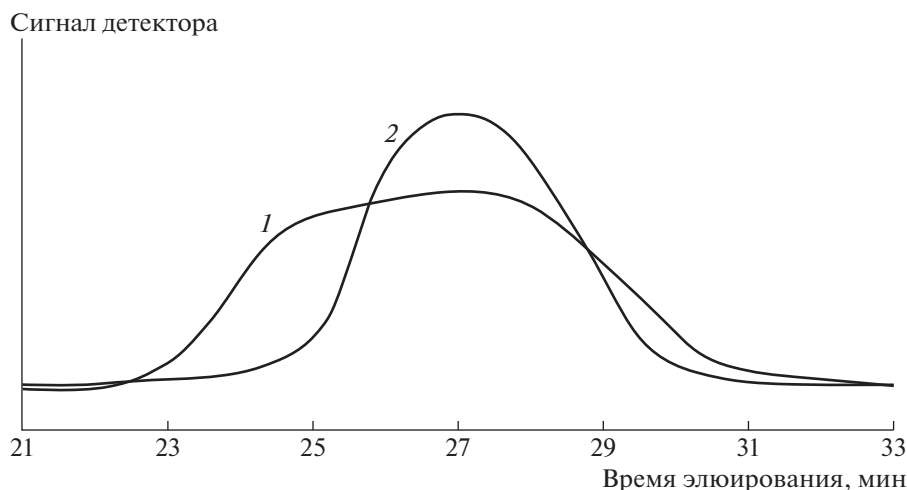


Рис. 1. Кривые ММР 1,4-*цис*-полибутадиена, полученные с использованием разных источников галогена. Каталитические системы: 1 – $\text{Nd}(\text{Versate})_3/\text{SiCl}_4/i\text{-Bu}_2\text{AlH}$, 2 – $\text{Nd}(\text{Versate})_3/\text{Et}_2\text{AlCl}/i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ (Et_2AlCl , модифицированный трибутилфосфат) [49].

державших в качестве галоидирующих агентов соединения различной природы [49].

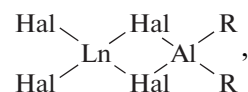
Если в качестве галоидирующего агента использовать диалкилалюминийгалогениды, то область соотношений $\text{Hal} : \text{Ln}$, обеспечивающих максимальную активность, практически не зависит от природы галогена (за исключением фтора) и составляет 2.0–2.5 [45, 77]. Положение максимума активности при варьировании соотношения $\text{Hal} : \text{Ln}$ и активность лантаноидных систем зависят от природы заместителя X в LnX_3 . Это связано с полнотой галоидирования соединения лантаноида, характером связи $\text{Ln}-X$, возможным присутствием X в качестве одного из лигандов в активном центре. Показано, что для систем на основе карбоксилатов максимальная активность достигается при соотношениях $\text{Cl} : \text{Ln} = 2.0\text{--}2.5$, а для алкогалатов лантаноидов – при $\text{Cl} : \text{Ln} = 3$ [40, 44–46, 78, 79].

В работе [80] исследована природа хлорирующего агента (хлорсилана, хлорсодержащих углеводородных соединений и алкилалюминийхлоридов) на полимеризацию бутадиена-1,3 в присутствии каталитической системы $\text{Nd}(\text{OiPr})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$ /хлорирующий агент (табл. 3). Показано, что значение ММ образцов ПБ изменяется в ряду $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 > \text{хлорсодержащие углеводородные соединения} (\text{CCl}_4, m\text{-прет-BuCl}) > \text{алкилалюминийхлориды}$ для $\text{Cl} : \text{Nd} = 2.0$.

При этом для каталитических систем $\text{Nd}(\text{OiPr})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ и $\text{Nd}(\text{OiPr})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ значения полидисперности при прочих равных условиях ниже (1.36–1.74), чем для систем с остальными хлорирующими агентами. В то же время при увеличении мольного соотношения бутадиен : Nd с 1000 до 6000 зна-

чения M_w/M_n для указанных двух систем возрастают до уровня 3.8. Следует отметить, что с этилалюминийсесквихлоридом (ЭАСХ) доля 1,4-*цис*-звеньев в обзцах ПБ оказывается выше, чем с хлорсиланами.

Большое влияние на активность трехкомпонентных каталитических систем и молекулярные характеристики полидиенов оказывает концентрация алкилалюминийгалогенида. Снижение активности катализатора при дозировках диалкилалюминийгалогенида, превышающих оптимальные, обусловлено, вероятно, образованием прочных мостиковых комплексов типа



в которых отсутствует связь $\text{L}-\text{C}$, обеспечивающая полимеризацию. Таким образом, R_2AlHal может в определенных условиях проявлять себя как ингибитор [43].

Учитывая представления, сформулированные при изучении реакций галоидирующего агента в трехкомпонентных каталитических системах группы II [43, 56, 81–83], с увеличением соотношения хлорсодержащего соединения и металлокомплекса группы II можно предположить образование комплексов $\text{Nd}-\text{Al}$

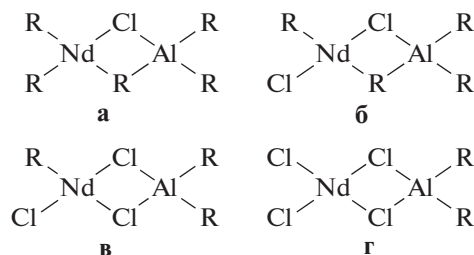


Таблица 3. Влияние доноров хлора на полимеризацию 1,3-бутадиена, катализируемую системами Nd(OiPr)₃/Al(*i*-Bu)₂H/Cl [80]

Образец, №	Источник хлора	Мольное соотношение Cl : Nd	Выход, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Хлорсилан					
1	Me ₂ SiCl ₂	2.0	99.3	7.49	1.36
		3.0	100	7.37	1.54**
		3.0*	68.2	114	3.82
Хлорорганические соединения					
2	CCl ₄	2.0	95.0	6.68	3.67
		3.0	99.6	7.27	4.39
3	<i>mpem</i> -BuCl	2.0	97.6	6.44	3.24
		3.0	97.8	6.39	5.54
Алкилалюминийхлориды					
4	Al(<i>i</i> -Bu) ₂ Cl	2.0	95.8	5.99	3.04
		3.0	96.4	5.69	3.59
5	AlEt ₂ Cl	2.0	94.9	5.82	3.36
		3.0	97.4	5.62	3.70
6	AlEtCl ₂	2.0	94.8	5.63	2.56
		3.0	100	6.45	4.25
7	Al ₂ Et ₃ Cl ₃	2.0	95.3	5.65	1.74***
		3.0	96.6	4.87	2.43
		2.0*	66.6	59.0	3.82

Примечание. Условия полимеризации: в толуоле при 50°C в течение 5 ч, $c_{\text{бутадиен}} = 1.85$ моль/л, $c_{\text{бутадиен}}/c_{\text{Nd}} = 1000$ (моль/моль), Al/Nd = 20.

* Мольное соотношение $c_{\text{бутадиен}} : c_{\text{Nd}} = 6000$.

** Доля 1,4-*цис*-звеньев 71.7% и *** 80.2%.

В трехкомпонентных каталитических системах для эффективного ведения полимеризации необходимо достижение определенного донорно-акцепторного равновесия, которое регулируется введением атомов хлора в систему [84]. По данным работ [85, 86] комплексы типа R₂NdCl–R₃Al (а) менее активны по сравнению с комплексами типа RNdCl₂–R₃Al (б). В первом случае, по всей видимости, равновесие не достигается по причине недостатка анионов хлора, что приводит к понижению реакционной способности центров. Кроме того, на центрах первого комплекса возможен одновременный рост двух полимерных цепочек (по двум связям R–Nd) и можно предположить, что их пониженная реакционная способность по сравнению с центрами типа RNdCl₂–R₃Al (б) связана со стерическими затруднениями [86].

Согласно литературным данным [22, 56, 58, 87–89] обладают более высокой реакционной способностью комплексы RNdCl₂–R₃Al (б) и RNdCl₂–R₂AlCl (в). Это подтверждают положения

максимума активности катализатора при мольных соотношениях Cl : Nd = 2–3 (табл. 4) [90].

Комплекс г, по-видимому, неактивен в полимеризации, или, по меньшей мере, имеет существенно более низкую реакционную способность по сравнению с комплексами а–в, что обусловлено отсутствием связи Nd–R обеспечивающей процесс полимеризации в мостиковом комплексе г [43]. Подтверждением может служить уменьшение скорости процесса и доли активных центров при Cl : Nd = 4.0 (табл. 4).

Необходимо отметить, что при варьировании соотношения Cl : Nd в каталитической системе Nd(OCOC₉H₁₉)₃–*i*-Bu₂AlH–ГХПК изменение скорости процесса связано не только с изменяющейся долей активных центров при различной дозировке ГХПК, но и с различающимися константами скорости реакции роста цепи (табл. 4). Изменение k_p свидетельствует о формировании активных центров различной реакционной способности, что, вполне возможно, связано с разным лигандным окружением атома неодима в активном центре полимеризации. Вероятно, всегда

Таблица 4. Кинетические параметры полимеризации бутадиена-1,3 при разном мольном соотношении Cl : Nd, в присутствии каталитической системы Nd(OCOC₉H₁₉)₃/*i*-Bu₂AlH/ГХПК [90]

Мольное соотношение Cl : Nd	Скорость полимеризации w_p , моль/л мин	Константа скорости роста k_p , л/моль мин	Доля активных центров γ_a , %
1.5	0.13	2100	32
2.0	0.18	2900	32
2.4	0.25	3500	36
3.0	0.25	4800	27
4.0	0.16	4800	17

Примечание. Здесь и в табл. 6 условия полимеризации: 60°C; *i*-Bu₂AlH : Nd = 20; $c_M = 1.4$ моль/л; $c_{кат} = 1.4 \times 10^{-4}$ моль/л; *n*-гексан.

происходит формирование нескольких типов активных центров, показанных выше, и при изменении Cl : Nd в каталитической системе меняется соотношение концентрации различных типов активных центров. Это выражается изменением кажущейся константы скорости реакции роста цепи.

Использование RAlCl₂ вместо R₂AlCl не приводит к изменению зависимости активности системы от соотношения Cl : Ln [78]. Галоидирующий агент оказывает заметное влияние на ММР полидиенов. Увеличение соотношения кислота Льюиса : соединение лантана от 0.8 до 1.4 приводит к уширению ММР и переходу от унимодального распределения к бимодальному [57]. Формирование бимодального ММР для 1,4-*цис*-ПБ с ростом соотношения Cl : Nd с 1.5 до 4.0 также подтверждают результаты, полученные в работах [90, 91].

Исследование каталитической системы Nd(OCOC₉H₁₉)₃-*i*-Bu₂AlH—галоидирующий агент в полимеризации бутадиена-1,3 позволило установить, что при замене хлорсодержащего компонента Et₃Al₂Cl₃ на ГХПК изменений в характере конверсионных зависимостей нет (табл. 5), но при Cl : Nd = 2.0–2.4 использование Et₃Al₂Cl₃ вызывает некоторое повышение скорости полимеризации (рис. 2). При увеличении соотношения Cl : Nd до 3.0 для системы на основе Et₃Al₂Cl₃ наблюдается снижение скорости полимеризации, в то время как для системы Nd(OCOC₉H₁₉)₃ — *i*-Bu₂AlH—ГХПК скорость остается стабильной и высокой в интервале Cl : Nd от 2.4 до 3.0.

На основании полученных кинетических параметров процесса полимеризации бутадиена-1,3 (табл. 6) можно сделать вывод, что при формировании каталитических систем Nd(OCOC₉H₁₉)₃-*i*-Bu₂AlH—ГХПК и Nd(OCOC₉H₁₉)₃-*i*-Bu₂AlH — Et₃Al₂Cl₃ образуются активные центры с различной реакционной способностью, что подтверждает изменение величины k_p . Кроме того, изменяется и вероятность ограничения роста цепи. Для систем с ГХПК вероятность передачи цепи

как на алюминийорганическое соединение (k_o^{Al}/k_p), так и на мономер (k_o^M/k_p) ниже, чем для систем с Et₃Al₂Cl₃. Для лантаноидных каталитических систем передача цепи на мономер и алюминийорганическое соединение являются основными реакциями ограничения роста цепи [22, 43], следовательно, системы, содержащие ГХПК позволяют получать полимер с более высокой ММ. Этот факт позволяет сделать заключение, что ГХПК не полностью удаляется из координационной сферы Nd³⁺ после реакции хлорирования и входит в состав активного центра полимеризации и, таким

Таблица 5. Значения конверсии, средних молекулярных масс и полидисперсности образцов 1,4-*цис*-полибутадиена, полученных в присутствии разных хлорирующих агентов [91]

Образец, №	Время, мин	Конверсия, %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Nd(OCOC ₉ H ₁₉) ₃ / <i>i</i> -Bu ₂ AlH Et ₃ Al ₂ Cl ₃				
1	0.25	5	244	5.7
2	0.50	9	281	4.8
3	0.75	15	300	4.0
4	5	43	326	3.8
5	10	55	329	3.7
6	30	79	385	3.5
7	60	92	410	3.4
Nd(OCOC ₉ H ₁₉) ₃ / <i>i</i> -Bu ₂ AlH ГХПК				
8	0.25	4	230	5.9
9	0.50	9	265	4.9
10	0.75	14	271	3.9
11	5	37	283	3.4
12	10	48	314	3.2
13	30	72	398	2.8
14	60	85	422	2.8

Таблица 6. Кинетические параметры полимеризации бутадиена-1,3 на каталитической системе $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3/i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ /галоидирующий агент [91].

Галоидирующий агент	Скорость полимеризации w_p , моль/л · мин	Константа скорости роста k_p , л/моль мин	Константа передачи цепи, моль/л · мин		Доля активных центров, %
			на алюминий k_o^{Al}	на мономер k_o^{M}	
$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	0.27	4200	2.0	0.017	33
ГХПК	0.25	3500	1.2	0.012	36

образом, влияет на реакционную способность каталитической системы.

Установлено, что с повышением концентрации хлорсодержащих углеводородных соединений возрастают средние ММ (рис. 3). При этом наиболее интенсивный рост отмечен на начальном этапе полимеризации (до 10%), далее с увеличением конверсии средние ММ повышаются монотонно. В то же время наиболее широкое ММР полибутадиена характерно на начальных участках полимеризации, а увеличение степени превращения мономера вызывает существенное сужение полидисперсности.

Увеличение концентрации ГХПК в реакционной системе приводит к росту стереоспецифичности катализатора (рис. 4) — подобные закономерности наблюдаются и для других хлорорганических соединений [79, 92]. Так, содержание *цис*-

1,4-звеньев в полибутадиене возрастает с 96 до 98.1%, а доля *транс*-1,4-звеньев соответственно уменьшается.

Одной из важных молекулярных характеристик полимера, определяющей его физико-механические показатели, является наличие разветвленности в макромолекулярных цепях. Фактор разветвленности g — это отношение гидродинамического параметра разветвленного и неразветвленного образцов полимера при одинаковом значении их молекулярной массы. Отклонение g -фактора от единицы свидетельствует о наличии разветвленных макромолекул. Известно, что для неодимовых каталитических систем не характерно наличие разветвленной структуры в ПБ, как это присуще для кобальтовых и никелевых катализаторов. Однако для исследуемой каталитической системы $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3-i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ –ГХПК было обнаружено присутствие разветвленных макромолекул [26, 90].

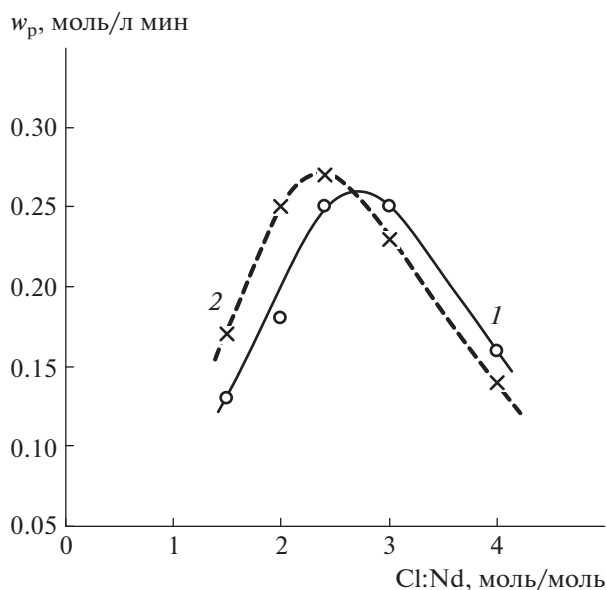


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации w_p от молярного соотношения $\text{Cl} : \text{Nd}$ в интервале 1.5–4.0 при полимеризации на каталитической системе $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3/i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ — хлорирующий агент ГХПК (1) и $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (2) [91]. Условия полимеризации: $T = 60^\circ\text{C}$, $i\text{-Bu}_2\text{AlH} : \text{Nd} = 20$, $c_{\text{M}} = 1.4$ моль/л, $c_{\text{кат}} = 1.4 \times 10^{-4}$ моль/л, n -гексан.

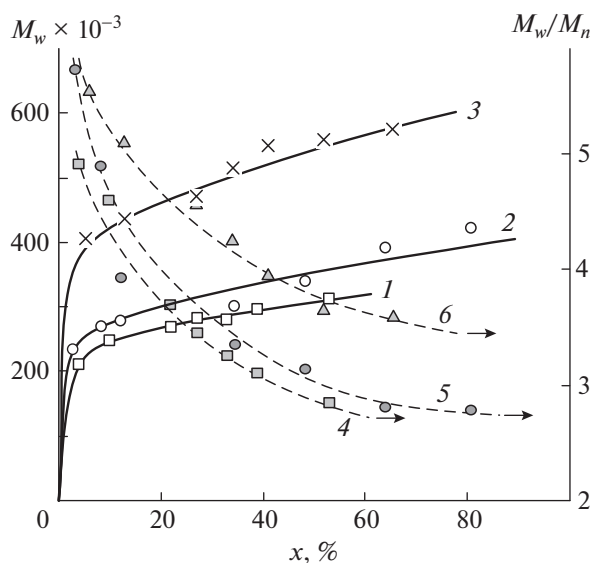


Рис. 3. Зависимость M_w (1–3) и M_w/M_n (4–6) от конверсии мономера x при молярном соотношении $\text{Cl} : \text{Nd} = 1.5$ (1, 4), 2.4 (2, 5) и 4.0 (3, 6) в каталитическом комплексе $\text{Nd}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_3/i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ /ГХПК. Условия указаны в табл. 4.

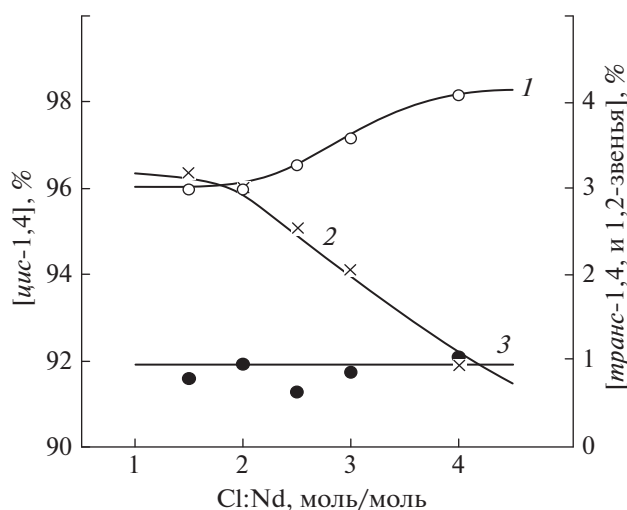


Рис. 4. Зависимость микроструктуры полибутадиена от мольного соотношения Cl : Nd в каталитическом комплексе $\text{Nd}(\text{OSOC}_9\text{H}_{19})_3/i\text{-Bu}_2\text{AlH}/\text{ГХПК}$. 1 — цис-1,4-звенья, 2 — транс-1,4-звенья, 3 — 1,2-звенья. Условия указаны в табл. 4.

На рис. 5 приведены значения фактора ветвленности g для ПБ, полученного при различном содержании ГХПК в системе в начальный период полимеризации и при глубоких степенях превращения мономера. Как видно, имеется явная тенденция к появлению разветвленных макромолекул в ПБ при малых значениях конверсий мономера. Эта тенденция усиливается с увеличением мольного соотношения Cl : Nd. Полимеры, полученные при глубоких конверсиях, практически не содержат разветвленных макромолекул и только при соотношении Cl : Nd = 4.0 можно отметить некоторую разветвленность макромолекул в области высокомолекулярных фракций (рис. 6). Если сопоставить данные по разветвленности с кривыми ММР для соответствующих образцов, можно видеть, что разветвленность характерна для образцов, включающих достаточно высокое количество высокомолекулярной фракции (рис. 6).

По мере роста конверсии доля высокомолекулярной фракции уменьшается и соответственно понижается доля разветвленных молекул. Вероятно, с этим связано отсутствие ветвленности на конечных этапах полимеризации. И только при соотношении Cl : Nd = 4.0, где доля высокомолекулярной фракции достаточно большая даже при высоких конверсиях, можно наблюдать ветвленность и при конверсии 60–70%. Появление разветвленности на исследованной каталитической системе связано с наличием реакций передачи на полимерную цепь. Появление разветвленных макромолекул на начальных стадиях полимеризации, когда содержание макромолекул в системе еще сравнительно небольшое, явление весьма необычное. Вероятность передачи на полимер как

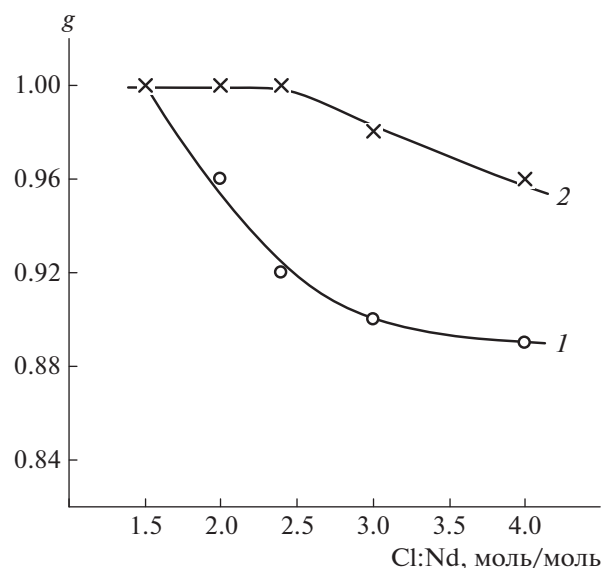


Рис. 5. Зависимость фактора разветвленности g от мольного соотношения Cl : Nd в каталитическом комплексе $\text{Nd}(\text{OSOC}_9\text{H}_{19})_3/i\text{-Bu}_2\text{AlH}/\text{ГХПК}$. 1 — начальный этап полимеризации ($x = 4\text{--}9\%$), 2 — $x > 60\%$. Условия указаны в табл. 4.

правило возрастает при глубоких конверсиях мономера. Если принять возможность участия в полимеризации на рассматриваемых каталитических системах активных центров различной реакционной способности, а следовательно, и с различной вероятностью ограничения роста цепи, то исходя из вида ММР (рис. 6), на начальном этапе процесса формируется значительная доля центров с низкой вероятностью ограничения роста материальной цепи. Именно они ответственны за формирование наиболее высокомолекулярных фракций при малых конверсиях и, как показывает значение фактора ветвленности ($g \leq 1$, рис. 6), эти центры имеют склонность к реакциям передачи цепи на полимерную цепь. В ходе процесса полимеризации изменяется состав полимеризационной системы и, как показывает вид ММР, меняется и распределение по активности центров полимеризации или распределение активных центров по вероятности ограничения роста цепи (это взаимосвязанные понятия). Доля высокомолекулярной фракции, полученной в начале процесса, становится мала, и присутствие разветвленных макромолекул не определяется гидродинамическими методами. Предполагаемые изменения в составе активных центров наиболее вероятно связать с изменением лигандного окружения у центрального атома или с процессами сольватации [93].

Таким образом, для всех рассмотренных лантаноидных каталитических систем роль галоидирующего агента сводится не только к функции

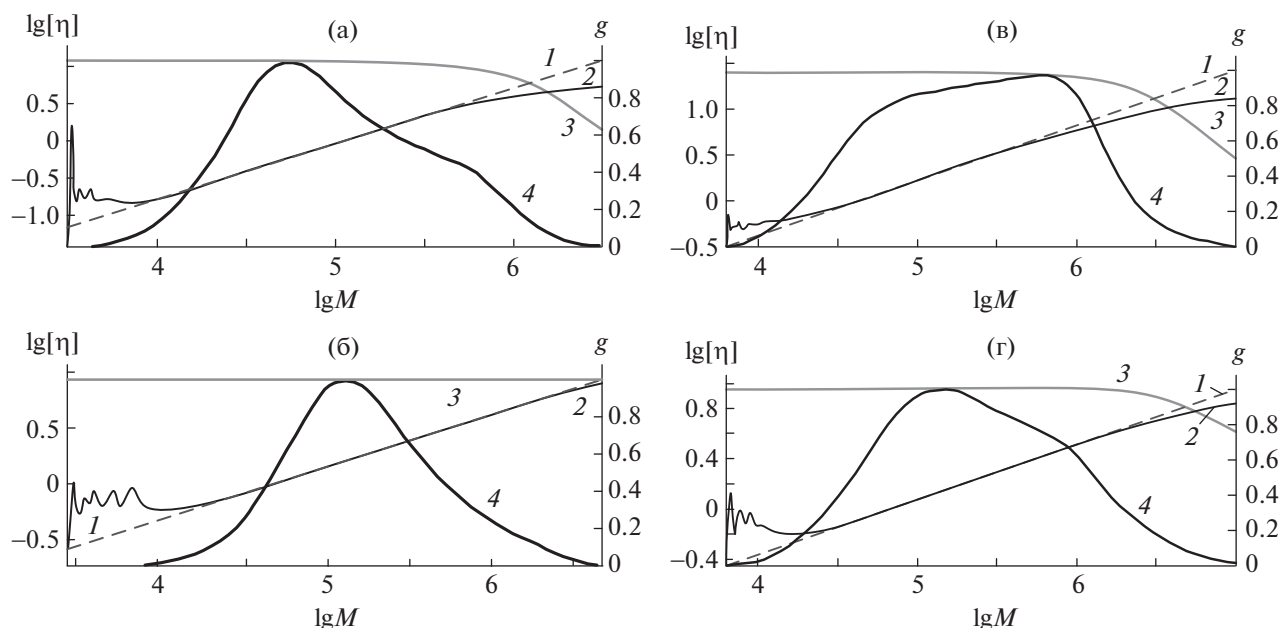


Рис. 6. Логарифмические зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ (1, 2) и фактора разветвленности g (3) от молекулярной массы; 4 – кривая ММР полибутадиена, полученная при $Cl : Nd = 2.0$ (а, б) и 4.0 (в, г). Конверсия мономера 5 (а, в) и 74% (б, г). 1 – расчет, 2 – эксперимент. Условия указаны в табл. 4.

образования связи $Ln-Hal$, необходимой для проявления координирующей и каталитической активности связью $Ln-C$ в каталитическом комплексе; наличие галоидирующего агента определяет параметры этих связей за счет его присутствия в координационной сфере каталитического комплекса. Алкилалюминийхлориды являются эффективными галоидирующими агентами в трехкомпонентных неодимовых системах и позволяют синтезировать ПБ с высоким выходом и содержанием 1,4-*цис*-звеньев, но пониженной ММ, чем с хлорсодержащими соединениями. Последние также демонстрируют высокие каталитические свойства (активность и стереоспецифичность) при полимеризации 1,3-бутадиена, а образующийся ПБ характеризуется повышенной ММ и, в случае ГХПК, появляется разветвленность в полимере. При использовании ГХПК взамен ЭАСХ на неодимовых каталитических системах при синтезе ПБ наблюдаются сужение ММР, что обычно положительно отражается на физико-механических и эксплуатационных характеристиках полимеров и вулканизатов на их основе [94].

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ НА ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Полимеризация олефинов с использованием катализаторов Циглера–Натта (комплексных соединений ванадия) ранее рассматривали в обзор

рах [95–101], где основное внимание уделено различным вариантам соединений на основе ванадия, в том числе, металлоценам. Показано, что в отличие от катализаторов на основе титана и циркония многие ванадийсодержащие катализаторы активируются R_2AlCl или RAI_2Cl_2 ; использование R_3Al и метилалюмоксана менее эффективно. Важное значение связи $V-(\mu-Cl)-Al$ в каталитических процессах обсуждено в обзоре [27]. Катализаторы на основе ванадия зачастую уступают титан-магниево катализаторам и комплексам металлов VI группы по активности, однако они обладают рядом преимуществ. Так, в случае сополимеризации этилена с пропиленом они обеспечивают более высокое включение сомономера; они эффективны в тройной сополимеризации этилен-пропилен-диен [99].

Особенностью каталитических систем на основе ванадия является восстановление ванадия алкилами алюминия в ходе процесса до степени окисления +2, которая неактивна в полимеризации. В результате происходит падение каталитической активности вплоть до полной остановки процесса [102–106]. Один из способов решения этой проблемы – модификация ванадиевых катализаторов окислителями, способствующими реактивации активных центров в полимеризационной системе [103, 105–107]. В том случае, когда окислитель вводят в систему с компонентами катализатора, с мономером или углеводородным растворителем, скорость полимеризации в отли-

чие от процесса в отсутствие окислителя продолжительное время сохраняется постоянной. Помимо этого полимеризация на промотированных окислителями системах вызывает повышение эффективности катализатора. По мнению многих авторов [102, 103, 105, 106, 108], данные эффекты обусловлены регенерацией активных центров катализатора в результате окисления неактивных или малоактивных при (со)полимеризации низковалентного ванадия или понижением скорости восстановительных процессов в реакционной системе. Например, добавка гексахлорциклопентадиена окисляет двухвалентный ванадий в трехвалентное состояние (рис. 7) [109].

С целью совершенствования ванадиевых катализаторов (со)полимеризации олефинов опробованы различные модификаторы, в том числе хлорсодержащие соединения. Например, в работе [110] исследованы гексахлорциклопентадиен, гексахлорацетон, гексахлорпропилен и сложные эфиры трихлоруксусной кислоты при полимеризации этилена в присутствии ванадиевых прекатализаторов и алкилалюминийхлоридов. Влияние различных галоидных углеводородов (CCl_4 , CHCl_3 , CHBr_3 , CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_3CCl_3 , CF_3CCl_3) на активацию в полимеризацию этилена при высоких температурах и соотношениях галоген : V = 30–300 в присутствии ванадиевых катализаторов исследовали в работе [105]. Было показано, что на каталитической системе $\text{VCl}_3/0.3\text{AlCl}_3$ /триэтилалюминий или тригексилалюминий активность существенно возрастает с увеличением числа атомов галогена при одинаковом количестве атомов углерода: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3 < \text{CCl}_4$ (табл. 7).

При этом количество V^{III} , образующегося в присутствии различных хлорорганических соединений, увеличивается в том же порядке, что и активность полимеризации; это подтверждает

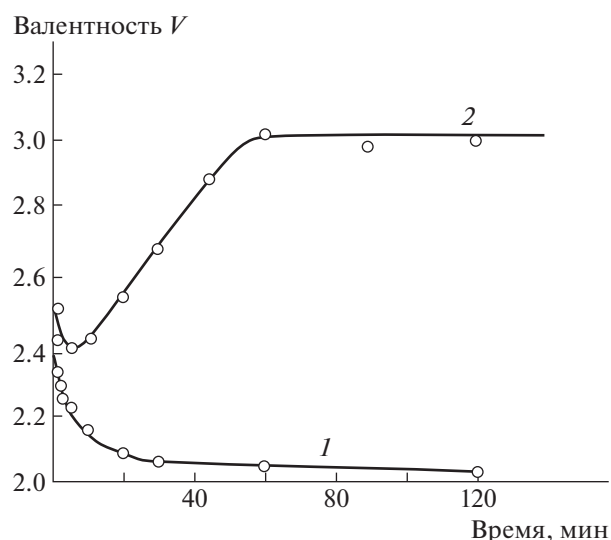


Рис. 7. Зависимость валентности ванадия от времени в системах $\text{VOCl}_3\text{—Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (1) и $\text{VOCl}_3\text{—Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3\text{—гексахлорциклопентадиен}$ (2) [109].

предположение, что два указанных процесса связаны. Уровень ММ и ММР образцов ПЭ существенно не изменяются, стоит лишь отметить некоторое изменение M_n через оптимум и расширение полидисперности при высоком содержании CCl_4 (табл. 8).

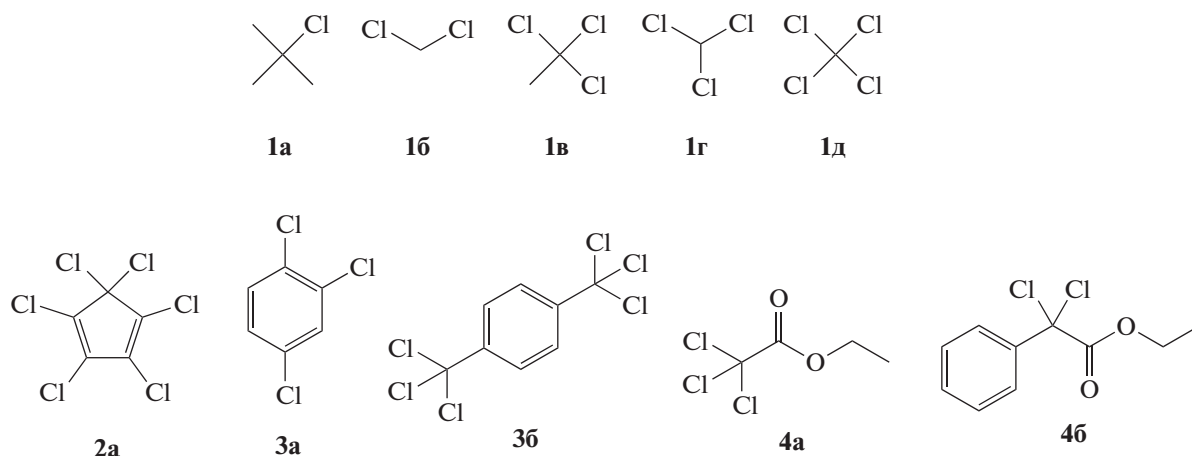
Авторы [104] изучали влияние сомономеров на сополимеризацию этилена с α -олефинами, при этом для поддержания активности катализатора на основе $\text{VCl}_4(\text{ТГФ})/\text{SiO}_2$ в качестве промотора использовали CHCl_3 .

Ниже представлены наиболее изученные хлорорганические соединения при полимеризации на $\text{VOCl}_3\text{—Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ [104–106, 109, 112–114].

Таблица 7. Влияние добавок хлорорганических соединений к ванадиевым катализаторам на их активность при полимеризации этилена и на изменения степени окисления VCl_2 (при 80°C) [105]

Образец, №	Хлорорганическое соединение	Активность для $\text{VCl}_3/0.3\text{AlCl}_3/\text{ТЭА}$, кг ПЭ/г V	Активность для $\text{VCl}_3/\text{ТГА}$, кг ПЭ/г V	Доля V III, %
1	Без промотора	1.4	0.9	0
2	CH_2Cl_2	4.6	1.8	31
3	CHCl_3	11.7	2.3	77
4	CCl_4	14.8	4.5	100

Примечание. Условия полимеризации: 160°C, давление 5 бар, продолжительность полимеризации 1 мин, Al : V = 10, хлорорганическое соединение : V = 30. ТЭА – триэтилалюминий, ТГА – тригексилалюминий.



В работе [109] показано, что введение в систему гексахлорциклопентадиена (соединение 2а) после потери активности каталитической системой $\text{VOCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ при сополимеризации этилена с пропиленом вызывает возобновление процесса. Молекулярная масса сополимеров непрерывно понижается с увеличением соотношения гексахлорциклопентадиен : V, что свидетельствует об участии окислителя в процессах обрыва цепи. ММР сополимера, полученного на модифицированной гексахлорциклопентадиеном системе $\text{VOCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ остается таким же, как и у сополимера, синтезированного на неактивированных катализаторах [102]. Схожие закономерности для молекулярных характеристик наблюдаются и для систем, содержащих ди(хлорсульфонил)-2,4-тиофен и дихлорфенилфосфин, но активирующее действие этих добавок почти в два раза превышает активирующее действие гексахлорциклопентадиена. Модифицирование систем, включающих VOCl_3 , VCl_4 , упомянутыми окислителями позволяет в 4–5 раз повысить интегральный выход продуктов полимеризации [111].

Г.Н. Zohuri и соавторами [112] изучали сополимеризацию этилена с пропиленом и терполимеризацию этилена, пропилена и 5-этилиден-2-норборнена с использованием каталитической

системы на основе $\text{VCl}_4\text{--}i\text{-Bu}_3\text{Al}$ и в присутствии промоторов CHCl_3 и CCl_4 . Продемонстрировано, что CHCl_3 как промотор увеличивает активность сополимеризации при синтезе СКЭПТ в 2.5 раза, а CCl_4 оказывает незначительное влияние на процесс. Авторы работы связывают эти различия с тем, что радикал $\text{CHCl}_2^\bullet$ более стабилен по сравнению с $\text{CCl}_3^\bullet$, и в данном случае хлороформ, обладая более подвижным атомом хлора, легче освобождается от него, чем CCl_4 .

Авторы работы [108] указали, что галогенированные сложные эфиры высокоэффективны в производстве СКЭПТ. Ранее G. Evens [113] запатентовал целый класс подобных соединений. В работе [106] показано, что использование в системе $\text{VOCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ такого хлорорганического соединения, как этилди(хлорфенил)ацетат (соединение 4б), позволяет в несколько раз повысить активность каталитической системы. При этом отмечено, что каталитическая система без промотора и без водорода формирует сополимер с бимодальными ММР, предполагая двухцентровое поведение катализатора [106, 108, 114]. Добавление промотора катализатора вызывает повышение производительности катализатора на порядок и понижает долю высокомолекулярной фракции в ММР сополимера. Введение водорода также предотвращает формирование бимодального ММР, независимо от присутствия промотора. Точно так же G. Evens с соавторами [115] при описании эффектов влияния галоидоуглеводородных промоторов на сополимеризацию этилена и пропилена наблюдали сильную зависимость ММ от промотора и бимодальное ММР в его отсутствие.

В работе [116] приведены данные по сополимеризации этилена с пропиленом на каталитической системе $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ с промотором этилтрихлорацетатом (табл. 9). Самая высокая активность была получена при соотношении этилтрихлорацетат : V = 10 во всех случаях, а даль-

Таблица 8. Влияние мольного соотношения CCl_4 : V на молекулярные характеристики образцов ПЭ [105] (катализатор $\text{VCl}_3/0.3\text{AlCl}_3/\text{TGA}$; давление 5 бар, продолжительность полимеризации 1 мин)

Мольное соотношение CCl_4 : V	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0	423	143	3.0
50	460	170	2.7
100	394	125	3.2
250	415	102	4.0

Таблица 9. Данные по сополимеризации этилена и пропилена на каталитической системе $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, модифицированной с промотором ЭТХА [116]

Мольное соотношение ЭТХА : V	Активность, кг сополимера/моль V ч бар	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	Содержание пропиленовых звеньев, мол. %
0	18.6	19.5	5.69	25
5	38.4	10.3	7.25	29
10	64.0	6.4	7.69	33
20	61.2	2.2	5.46	40

Примечание. Условия полимеризации: гексан, 30°C, время – 30 мин; Al : V = 40, давление 1 атм.

нейшее увеличение содержания ЭТХА привело к незначительному снижению активности. Кроме того, молекулярный вес полученных полимеров уменьшился с увеличением соотношения этилтрихлорацетат : V. Такой результат может быть связан с более высокой концентрацией активных частиц, образованных в присутствии реактиватора. Более того, система с VOCl_3 позволяет получить сополимеры с более широким молекулярно-массовым распределением (5.46–7.69). Между тем, присутствие этилтрихлорацетата также влияло на включение звеньев пропилена в образующиеся сополимеры. Увеличение соотношения этилтрихлорацетат : V привело к росту содержания звеньев пропилена.

Результаты сравнительных исследований сополимеризации этилена с пропиленом на каталитических системах типа $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ с хлорорганическими соединениями имеет единичный характер, и обобщенных сравнительных зависимостей по активности для указанных выше промоторов в литературе приведено мало. В связи с этим в работе [117] нами проведено сравнительное изучение сополимеризации этилена и пропилена в присутствии каталитической системы $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, модифицированной хлорсодержащими соединениями с различными типами углеводородного каркаса и количеством атомов хлора в молекуле от 1 до 6 (соединения 1а, 2а, 3а, 3б, 4а): алифатический *трет*-BuCl, циклический гексахлорциклопентадиен, ароматические – 1,2,4-трихлорбензол и ГХПК (соединение 3б), а также галогенированный сложный эфир – этилтрихлорацетат, при этом мольное соотношение Cl : V варьировали от 4 до 10. Показано, что выход этилен-пропиленового сополимера определяется химической природой хлорорганического соединения (рис. 8).

В целом для каталитической системы $\text{VOCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ /хлорорганическое соединение установлены следующие ряды активности в зависимости от источника хлора:

Этилтрихлорацетат $\geq$ ГХПК $>$ 1,2,4-трихлорбензол $>$ гексахлорциклопентадиен $>$ *трет*-BuCl $>$ без промотора [117].

Видно, что наличие в промоторе (этилтрихлорацетат и ГХПК) трех атомов хлора при атоме углерода ($-\text{CCl}_3$) может быть благоприятным фактором для активации ванадиевого катализатора. С другой стороны, ГХПК содержит две группы $-\text{CCl}_3$, а этилтрихлорацетат – одну. В данном случае более важно присутствие сложноэфирной группы ($-\text{COOR}$), которая в большей степени способствует окислению двухвалентного ванадия (или активации катализатора), чем присутствие ароматического кольца в ГХПК. Трихлорбензол имеет значительно меньшую активность как промотор. Наличие трех атомов хлора, связанных непосредственно с ароматическим кольцом – явно менее эффективная комбинация,

Вывод полимера (кг СКЭП/г V)

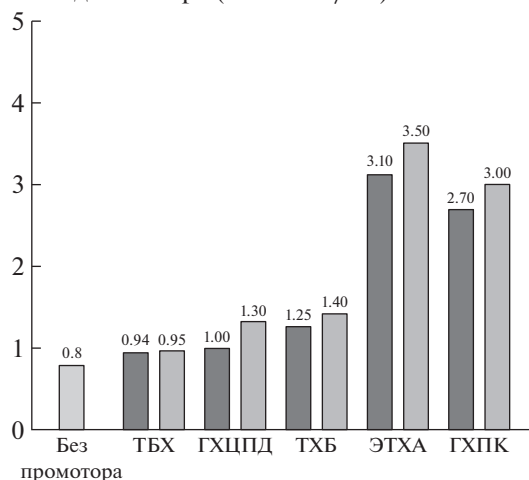


Рис. 8. Уровни активности каталитической системы $\text{VOCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, модифицированной различными хлорсодержащими соединениями. Условия сополимеризации: 30°C, давление 0.6 МПа, время 60 мин; содержание H_2 в газовой фазе 0.005 об. %, мольное соотношение Cl : V = 50. Мольное соотношение Cl : V = 4 (темные столбцы) и 10 (светлые). ТХБ – трихлорбензол, ГХЦПД – гексахлорциклопентадиен.

Таблица 10. Кинетические константы элементарных реакций процесса сополимеризации этилена и пропилена (при мольном соотношении ГХПК/ $\text{VOCl}_3 = 4$), рассчитанных по методу Файнмана–Росса [119] (условия указаны в подписи к рис. 12)

Каталитическая система	Константа скорости инициирования с участием этилена $k_i (\pm 0.04)$, л/моль с	Константа скорости реакции дезактивации центров сополимеризации $k_o (\pm 0.0006)$, с ⁻¹	Константы скоростей реакций роста цепи*, л/моль с			
			$k_{11} \pm 450$	$k_{12} \pm 11$	$k_{22} \pm 1$	$k_{21} \pm 12$
$\text{VOCl}_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$	0.24	0.0243	2150	76	7	91
$\text{VOCl}_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3/\text{ГХПК}$	0.54	0.0100	4550	231	26	410

*1 – этилен, 2 – пропилен.

чем две трихлоруглеродных группы в *para*-положении у ГХПК. Следует отметить, что заявляемый van Doremale с сотрудниками этилдихлорфенилацетат, содержащий в своей структуре комбинацию ароматического кольца, группы $-\text{CCl}_2$ и сложноэфирной группы $-\text{COOR}$, которая сочетает в себе элементы как ГХПК, так и этилтрихлорацетат, также является эффективным промотором.

Присутствие в молекуле гексахлорциклопентадиена шести атомов хлора несколько ускоряет процесс (соединение 2а), но в значительно меньшей степени, чем содержащий также шесть атомов хлора ГХПК (рис. 8). В работе [16] показано, что оптимум активности при сополимеризации этилена с пропиленом для системы $\text{VOCl}_3\text{—Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3\text{—гексахлорциклопентадиен}$ наблюдался при мольном соотношении гексахлорциклопентадиена к ванадию в интервале 60–100. Это соотношение значительно выше, чем при использовании ГХПК. Трихлорбензол практически не оказывает активирующего действия на процесс сополимеризации этилена и пропилена на $\text{VOCl}_3\text{—Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. Таким образом, ГХПК проявляет себя эффективно как промотор и по сравнению с другими исследованными хлорорганическими соединениями ближе по силе активации к этилтрихлорацетату.

Учитывая тот факт, что этилтрихлорацетат как активатор достаточно хорошо изучен [103, 116, 118], а ГХПК нет, были исследованы его некоторые особенности и преимущества. С увеличением мольного соотношения $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6 : \text{VOCl}_3$ выше пяти окраска образующегося сополимера меняется от белой до светло-фиолетовой. Изменение цвета сополимера, наиболее вероятно, связано с окислением ванадия под действием ГХПК. Известно, что ион V^{+4} имеет темно-голубую окраску, а V^{+5} красно-желтую. Смесь двух указанных ионов вполне может давать фиолетовый оттенок. При мольном соотношении $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6 : \text{VOCl}_3 = 4$ сополимер не окрашивается, поэтому дальнейшие ис-

следования проводили при соотношении, равном четырем, оптимальным с точки зрения, как активности катализатора, так и цветности сополимера [117].

Расчет кинетических параметров процесса сополимеризации этилена и пропилена на каталитических системах $\text{VOCl}_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ и $\text{VOCl}_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3/\text{ГХПК}$ показал (табл. 10), что добавление этого промотора в реакционную систему приводит к явному увеличению k_i , констант скоростей роста и понижению константы реакции дезактивации центров полимеризации.

Изменение констант скоростей роста цепи свидетельствует о том, что повышение активности системы связано не просто с изменением числа активных центров, а свидетельствует о различной химической природе активных центров в присутствии и отсутствии промотора (ГХПК) при использовании системы $\text{VOCl}_3\text{—Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$. Следует отметить, что при этом разница в величинах констант реакций инициирования и роста цепи практически сохраняется. Введение ГХПК в систему увеличивает соотношение $(k_{22} + k_{12})/(k_{11} + k_{21})$ с 0.037 до 0.052, т.е. вероятность присоединения пропилена к растущему концу полимерной цепи возрастает практически в полтора раза, что должно приводить к обогащению сополимера вторым мономером. Это подтверждено при анализе полимера, где доля пропиленовых звеньев в сополимере увеличилась с 29 до 33 и 40% (при соотношении ГХПК : $\text{VOCl}_3 = 0, 4$ и 10 соответственно). Полученные в работе результаты по кинетическим константам близки к значениям кинетических данных, установленных ранее на подобной системе [120, 121].

Данные в табл. 11 показывают, что к повышению выхода полимера при прочих равных условиях приводит увеличение мольного соотношения ГХПК : VOCl_3 от 0 до 6. В отсутствие ГХПК выход сополимера составляет 0.8 кг СКЭП/г V, а при мольном соотношении ГХПК : $\text{VOCl}_3 = 6$ наблюдается максимальный выход – 3.3 кг СКЭП/г V.

Таблица 11. Влияние мольного соотношения ГХПК : VOCl_3 на выход и характеристики сополимера этилена с пропиленом

Образец, №	Мольное соотношение ГХПК : VOCl_3	Выход сополимера, кг/г V	M_w	M_w/M_n	Содержание пропиленовых звеньев, мас. %	Степень кристалличности, %	T_c , °C	Цвет полимера
1	0	0.8	172	1.8	29	13.2	–48	Белый
2	0.5	0.9	—	—	29	—	—	«
3	1	1.0	198	2.8	29	—	—	«
4	4	2.7	217	3.0	33	11.8	–51	«
5	4*	1.9	—	—	30	—	—	«
	5	3.0	250	3.0	34	—	—	Белый с сиреневым оттенком
6	6	3.3	264	2.9	36	—	—	Белый с фиолетовым оттенком
7	10	3.1	—	—	40	9.2	–57	Желтый с фиолетовым оттенком
8	15	2.9	—	—	—	—	—	То же

Примечание. Условия сополимеризации: 30°C, $P = 0.6$ МПа, время 60 мин, мольное соотношение Al : V = 50.

* Третий сомономер 5 мас. % этилденнорборнена.

Дальнейшее увеличение соотношения ГХПК : VOCl_3 до 10 и 15 не вызывает существенного изменения выхода полимера (табл. 11). Введение третьего сомономера этилденнорборнена понижает активность полимеризационной системы — выход полимера уменьшается с 2.7 до 1.9 кг на грамм ванадия; это коррелирует с результатами работы [112], где показано, что ввод этилденнорборнена при тройной сополимеризации также сопровождается понижением активности. Однако если провести сравнение с опытом 1 (табл. 11), то выход тройного сополимера увеличился более чем в два раза. Следовательно, ГХПК можно с полным основанием считать эффективным промотором для каталитической системы VOCl_3 —ЭАСХ при сополимеризации этилена и пропилена, а также при тройной сополимеризации этилена, пропилена и этилденнорборнена.

Присутствие в системе ГХПК независимо от его количества в пределах исследованных концентраций приводит к расширению ММР сополимера приблизительно с двух до трех (табл. 11), что, видимо, можно связать с изменением соотношения скоростей реакций инициирования и гибели активных центров (табл. 10). Увеличение концентрации ГХПК дает некоторое возрастание среднemasовой молекулярной массы M_w (табл. 2), но если рассмотреть изменение среднечисленной молекулярной массы M_n , то введение ГХПК приводит к снижению M_n , но при соотношениях ГХПК : VOCl_3 на уровне 6 наблюдается некоторая тенденция к повышению до значения, характерного для систем без ГХПК.

При увеличении содержания ГХПК в каталитической системе VOCl_3 —ЭАСХ—ГХПК при сополимеризации этилена с пропиленом доля пропиленовых звеньев в сополимере растет. Из приведенных в табл. 10 значений констант сополимеризации это логичный результат, поскольку введение ГХПК повышает вероятность вхождения пропилена в полимерную цепь. Изменение указанных констант свидетельствует о различной химической природе активных центров в присутствии и отсутствии промотора (ГХПК) при использовании системы VOCl_3 —ЭАСХ. Обнаруженный эффект позволяет оптимизировать начальное соотношение мономеров, так как одной из особенностей синтеза СКЭП(Т) является необходимость повышенной дозировки пропилена в исходной смеси мономеров для обеспечения заданного количества его звеньев в сополимере. С увеличением доли пропилена в сополимере степень кристалличности и температура стеклования сополимеров ожидаемо понижаются (табл. 11), что для статистической сополимеризации (см. величины r_1 и r_2 , табл. 12) обусловлено более короткими последовательностями, способными к кристаллизации этиленовых звеньев.

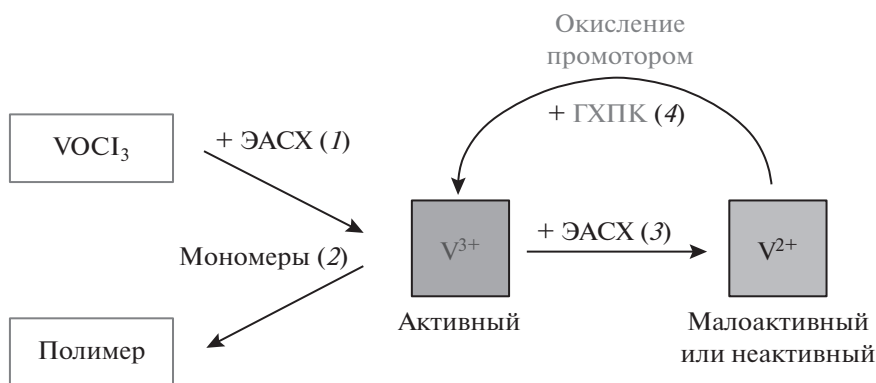
Влияние ГХПК на структуру образуемого сополимера изучали с использованием ЯМР и поляризованного инфракрасного излучения. Было установлено [123], что модификация каталитической системы VOCl_3 —ЭАСХ гексахлор- n -ксиолом позволяет получать однородный по составу сополимер.

Таблица 12. Значения констант сополимеризации этилена (M_1) и пропилена (M_2) при разной температуре (уравнение Майо–Льюиса [122])

Каталитическая система	Температура сополимеризации, С	$r_1 (\pm 1.25)$	$r_2 (\pm 0.002)$	$r_1 r_2$
$\text{VOCl}_3/\text{ЭАСХ}$	20	13.6	0.099	1.35
	30	16.5	0.082	1.35
	40	21.3	0.063	1.34
	50	21.0	0.064	1.34
$\text{VOCl}_3/\text{ЭАСХ}/\text{ГХПК}$	20	8.4	0.049	0.41
	30	12.5	0.047	0.59
	40	17.5	0.056	0.98
	50	22.5	0.060	1.35

Процесс сополимеризации этилена и пропилена на $\text{VOCl}_3\text{—Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ можно представить в со-

ответствии с работами [105, 108] в виде следующих упрощенных реакций:



В отсутствие ГХПК процесс протекает по направлениям 1 – образование активных центров (+EASC), 2 – сополимеризация (Monomers) и 3 – побочный процесс восстановления ванадия (+EASC). При введении ГХПК добавляется новый процесс 4 – окисления V^{+2} и возврат какой-то доли ванадия к образованию новых активных центров (+HCPX). Именно этот процесс, видимо, и приводит к уширению ММР сополимера. Кроме того, к направлению 1 необходимо добавить новый компонент – ГХПК, так как повышение скорости процесса связано не только с изменением числа активных центров, но и с величиной констант относительной активности (табл. 10), что свидетельствует о большей вероятности участия ГХПК в формировании активных центров.

Таким образом, модификация ванадиевых катализаторов с помощью хлорорганических соединений при сополимеризации этилена и пропилена является эффективным решением проблем низкой активности подобных систем, позволяющим повысить в несколько раз выход сополимера и улучшить его некоторые характеристики. Понимание процессов восстановления катализато-

ра, когда может происходить постепенное понижение валентности ванадия вплоть до 0 [$V(V) \rightarrow V(IV) \rightarrow V(III) \rightarrow V(II) \rightarrow V(I) \rightarrow V(0)$], является важным фактором для оптимизации процесса сополимеризации. В свою очередь подбор хлорорганических соединений определенного типа, содержащих повышенное количество атомов хлора, позволит сохранять баланс валентности ванадия и его окружения, необходимого для проведения высокоактивной полимеризации в заданном направлении. Что касается молекулярных характеристик, то выбор того или иного промотора может позволить получить продукт как с пониженной, так и с повышенной ММ, а также синтезировать СКЭП(СКЭПТ) с высокой композиционной однородностью.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

К титан-магниевым катализаторам синтеза ПЭ предъявляется ряд таких требований, как высокая активность и способность к сополимериза-

Таблица 13. Сравнительные данные по активации катализатора $\text{TiCl}_3\text{--MgCl}_2\text{--ТГФ/SiO}_2$ с использованием различных хлорорганических соединений [131]

Вид хлорорганического соединения	Хлорорганическое соединение	$P(\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4)$, МПа	Время, ч	Активность ($\times 10^4$), г ПЭ /г Ti ч
Без промотора	—	0.15/0.58	2	7.3
	—	0.25/0.48	2	5.6
Алициклический	Хлорциклогексан	0.25/0.48	2	24.0
	Хлорциклогексан	0.15/0.58	0.5	36.6
Ароматический	Хлорбензол	0.25/0.48	2	12.0
	<i>o</i> -Дихлорбензол	0.15/0.58	2	12.45
	<i>m</i> -Дихлорбензол	0.15/0.58	2	9.75
	<i>p</i> -Дихлорбензол	0.15/0.58	2	10.2
Алифатический	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)-\text{Cl}$	0.15/0.58	1	15.6
	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_2-\text{Cl}$	0.15/0.58	1	24.2
	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_3-\text{Cl}$	0.15/0.58	2	6.25
	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_4-\text{Cl}$	0.15/0.58	1	20.6
	$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_5-\text{Cl}$	0.15/0.58	1	26.2
	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	0.15/0.58	2	5.0
	CHCl_3	0.15/0.58	2	0
	CCl_3CH_3	0.15/0.58	2	0
	<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	0.15/0.58	2	13.85

Примечание. Условия полимеризации: 80°C, *n*-гексан, 1 ммоль триэтилалюминия, молярное соотношение хлорорганическое соединение : Ti = 40.

ции, повышенная чувствительность к водороду, удовлетворительные молекулярные/вязкостные характеристики и улучшенная морфология образующегося порошка полимера. В настоящее время при совершенствовании ТМК используют два основных подхода: оптимизацию методов подготовки катализаторов и модификацию каталитических систем введением различных добавок — промоторов [102, 124–127].

Анализ литературы показал, что до 2000-х годов активацию хлорорганическими соединениями преимущественно использовали для “ванадиевых” катализаторов [104–106, 113, 128–130]. В последние годы появилось достаточно большое число публикаций, посвященных промотированию ТМК хлорорганическими соединениями [126, 127, 131–138]. Промоторами полимеризации этилена, подходящими для катализаторов на основе ванадия, являются такие соединения как CHCl_3 , CFCl_3 , $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_6$ и C_3Cl_8 [131, 139–142]; а компания “Union Carbide” (сейчас “Dow Chemical”) успешно использовала промоторы активности в катализаторах на основе ванадия при получении линейного полиэтилена низкой плотности: например, CHCl_3 и CFCl_3 [120–139], CH_2Cl_2 и $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ [121], $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_6$ и C_3Cl_8 [142]. Однако,

изучая ванадиевые катализаторы, К.Д. Сана с сотрудниками [143, 144] обнаружили, что CFCl_3 , CHCl_3 и CCl_4 дезактивируют катализатор на основе титана, а CH_2Cl_2 может повысить активность этого же катализатора примерно на 50%. Для каждого промотора имеется оптимальное молярное соотношение галоген(Cl) : Ti, при котором активность катализатора достигает максимума. Влияние хлорорганических добавок на катализаторы Циглера–Натта ранее отмечено в обзорах, посвященных титан-магниевым катализаторам [126, 131].

Н.К. Луо и сотрудниками изучено влияние галоидсодержащих промоторов (преимущественно, хлорсодержащих) на активность гомополимеризации этилена в присутствии ТМК [131]. Было исследовано 16 галоидоуглеводородов различной природы — алициклических, алифатических и ароматических в присутствии каталитической системы на основе $\text{TiCl}_3\text{--MgCl}_2\text{--ТГФ/SiO}_2$ и Et_3Al (табл. 13). Как видно из этой таблицы, при молярном соотношении промотор : Ti = 40 (за исключением $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$, $\text{CCl}_2\text{FCCl}_3$, CHCl_3 , CCl_3CH_3 , которые отравляют катализатор), двенадцать галогенуглеродов повышают каталитическую активность, а $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_5-$

Таблица 14. Активность ТМК, модифицированного различными хлорорганическими соединениями и некоторые характеристики порошка ПЭ [133]

Хлорорганическое соединение	Активность, кг ПЭ/г кат ч	Показатель текучести расплава*	Средний размер частиц порошка, мкм	$T_{пл}$, °C	Кристалличность, %
Без промотора	16.88	0.40	123	135	64
Хлорциклогексан	31.18	0.48	197	137	70
Хлорциклопентан	30.54	0.45	192	136	68
Хлорбутил	27.86	0.45	188	136	65
1,4-Дихлорбутан	28.70	0.47	154	135	65
Хлороформ	28.07	0.44	180	136	67

Примечание. Условия полимеризации: 83°C, давление 8.5 бар, время 60 мин, Al : Ti = 180, H₂ отсутствует.

* Нагрузка при 2.16 кг и температуре 190°C.

Cl, CF₂ClCFCl₂ обладают очень высокой эффективностью промотирования.

В целом активность каталитической системы при полимеризации этилена для TiCl₃–MgCl₂–ТГФ/SiO₂ изменяется в зависимости от природы хлорорганического соединения в указанном ряду промоторов следующим образом:

для алифатических

CF₂ClCFCl₂ > Cl-(CH₂)₅-Cl > Cl-(CH₂)₂-Cl > Cl-(CH₂)₄-Cl > CH₂Cl₂ > n-C₄H₉Cl;

для ароматических

C₆H₅Cl > (1,2-, *орто*)C₆H₄Cl₂ > (1,3-, *мета*)C₆H₄Cl₂ ≈ (1,4-, *пара*)C₆H₄Cl₂;

для монохлоридов

C₆H₁₁Cl > C₆H₅Cl > n-C₄H₉Cl.

Хлорциклогексан (C₆H₁₁Cl) обладает наиболее высокой активностью — при его использовании для модификации TiCl₃–MgCl₂–ТГФ/SiO₂ наблюдается увеличение выхода ПЭ в 3 раза. Однако этими же авторами выявлено [131], что модификация катализатора TiCl₄–MgCl₂–ТГФ/SiO₂ тем же хлорциклогексаном не приводит к столь заметному изменению скорости процесса (повышение только на 27%), т.е. для разных катализаторов рост активности для одного и того же промотора может отличаться.

N. Bahri-Laleh с сотрудниками [133] исследовали серию хлорорганических соединений — хлорциклогексан, хлорциклопентан, n-C₄H₉Cl (хлорбутил), 1,4-дихлорбутан и CHCl₃ (хлороформ) при модификации ТМК, где оптимальные соотношения хлорорганическое соединение : Ti составляли 128, 110, 20, 0,54 и 0,033 для хлорциклогексана, хлорциклопентана, хлорбутила, дихлорбутана и хлороформа (табл. 14).

Как видно из представленных данных, наибольший рост активности достигается при использовании хлорциклогексана и хлорциклопентана, однако, независимо от содержания водоро-

да, хлорциклогексан явно выделяется среди монохлоридов. Остальные соединения также позволяют значительно повысить активность, при этом уровень изменения для хлорбутила, дихлорбутана и хлороформа практически одинаков. Следует отметить, что в отличие от результатов [131], полученных Н.К. Луо и сотрудниками с катализатором на основе TiCl₃, группа N. Bahri-Laleh [133] выявила, что сочетание CHCl₃ с катализатором на основе TiCl₄ позволяет получить существенный рост активности (до ~70%). В то же время обе группы установили, что хлорциклогексан является высокоэффективным промотором полимеризации этилена.

В дополнение к предыдущим исследованиям N. Bahri-Laleh и сотрудниками [126] для наилучшего понимания природы промоторов и механизма реактивации каталитических центров была проведена вторая серия исследований полимеризации этилена на титан-магниево катализаторе TiCl₄–MgCl₂/трихлорэтан, модифицированного хлорсодержащими соединениями различной природы — алициклического, алифатического и ароматического типа [126]. Было использовано квантово-химическое моделирование на основе теории функционала плотности (DFT) в попытке установить возможный механизм реактивации/восстановления каталитического центра галогенорганическими соединениями [145]. Исследовали хлорсодержащие соединения, включая хлорциклогексан и хлорциклопентан (алициклические), CH₃Cl, CH₂Cl₂ и CHCl₃ (алифатические), хлорбензол и 1,2,4-трихлорбензол (ароматические) и 3,3,3-трихлорпроп-1-ен (органогалогенид алкенового типа) при различных молярных соотношениях хлорорганическое соединение : Ti. Показано, что активность ТМК, модифицированного указанными соединениями, понижается в следующем ряду хлорсодержащих углеводородов: алициклические—алифатические—ароматические. Использование добавки алкенового типа

(аллилхлорида) приводило к отравлению катализатора. Применение хлорциклогексана приводит к увеличению выхода полимера и показателя текучести расплава, а также улучшению морфологии полимерного порошка (средний размер частиц возрастает с 123 до 197 мкм) [133]. При этом повышается температура плавления и кристалличности гомополимеров этилена (табл. 14).

С помощью DFT-моделирования установлено, что восстановление активности Ti катализатора (в ряду CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4) происходит в основном за счет окислительного присоединения органогалогенидов к менее активному центру Ti II и превращения его в центр Ti IV, а не в центр Ti III. Кроме того, для промоторов с большим содержанием атомов хлора окисление (реактивация) центра Ti II становится термодинамически более благоприятным.

В ряде работ было исследовано влияние монохлорированных органических соединений, таких как $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ [134] и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ [136]. Было показано, что в процессе полимеризации этилена активность каталитической системы $\text{TiCl}_4/\text{Mg}(\text{OEt})_2/\text{Et}_3\text{Al}$, модифицированной EtCl и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, имеет оптимум в области мольного соотношения хлорэтил : Et_3Al до 0.5, при которой выход полимера возрастает на ~30%. Уменьшение или увеличение этого соотношения приводило к понижению активности реакционной системы. Общее для этих модифицированных каталитических систем — улучшение морфологии образующегося порошка ПЭ и понижение средних ММ с проявлением тенденции на расширение ММР.

В работах [135, 137] также подтверждена высокая эффективность хлорциклогексана при модификации ТМК, содержащего в своем составе внутренние доноры на основе спиртов и эфиров. Кроме того, ТМК с хлорциклогексаном показали высокий отклик на водород, высокие значения показателя текучести расплава, низкие значения M_w и M_w/M_n .

В работе [146] проведен анализ 122 публикаций по катализаторам синтеза линейного ПЭНП. Так, при полимеризации этилена на титан-магниевом катализаторе на основе TiCl_3 в суспензии при 85°C введение в реакционную среду 1,2-дихлорэтана, 2,2,4,4-тетрахлорэтана, 1,1,2-трихлорпропана, дибромметана или хлорэтана приводило к расширению ММР полимера с 5–9 до 18–20 при практически постоянной активности катализатора и среднечисленной молекулярной массы. При полимеризации этилена на $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ в суспензии при 90°C в присутствии триэтилалюминия введение в реакционную среду *n*-, *втор*- и *трет*-бутилхлорида, бромистого этила и хлорбензола резко изменились реологические свойства образующегося полимера: текучесть расплава возрастала в ряду $n\text{-BuCl}$ —*трет*- BuCl — EtBr —

втор- BuCl [147]. В присутствии хлорбензола наблюдалось двукратное увеличение среднечисленной молекулярной массы ПЭ.

Следует отметить, что практически все представленные работы [131, 133, 135–137] посвящены исследованию хлорциклогексана в гомополимеризации этилена, и в них практически отсутствуют данные о влиянии хлорорганического соединения на сополимеризацию этилена с α -олефинами. В то же время большинство производимых марок ПЭ являются сополимерами этилена и α -олефинов [148–150]. В связи с этим исследование сополимеризации этилена с α -олефинами на ТМК, модифицированных хлорорганическими соединениями, имеет важное научное и практическое значение. В работах [151, 152] в качестве промоторов ТМК использовали хлорциклогексан и ГХПК.

По результатам исследования полимеризации этилена и сополимеризации этилена и гекс-1-ена на каталитической системе $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ в присутствии моно- и мультихлорированных хлорорганических соединений установлено, что хлорциклогексан и ГХПК позволяют увеличить активность ТМК в 2–4 раза в гомополимеризации и в 1.2–2.0 раза в сополимеризации (табл. 15). Природа хлорорганических соединений оказывает влияние на показатель текучести расплава и молекулярные характеристики ПЭ, а при введении гекс-1-ена, различия в этих параметрах становятся более явными.

Как видно из табл. 15, для ПЭ наибольшее значение показателя текучести расплава характерно для полимера, полученного на ТМК в отсутствие хлорорганического соединения. При гомополимеризации этилена на системе без хлорорганического соединения и на системе ТМК—хлорциклогексан близкий уровень показателя текучести расплава согласуется с достаточно близкими величинами M_w . Показано, что при увеличении содержания гекс-1-ена как в случае сополимеризации на ТМК без промотора, так и ТМК с хлорциклогексаном наблюдается понижение M_n и еще большее возрастание показателя текучести расплава. Но наиболее существенное снижение ММ и соответственно повышение показателя текучести расплава происходит при использовании в качестве промотора хлорциклогексана. Для катализатора с ГХПК уровень показателя текучести расплава как гомополимера, так и сополимеров достаточно низкий и мало изменяется с повышением содержания гексена-1, а ММ имеет наиболее высокое значение. Полидисперсность как гомоПЭ, так и сополимеров практически не зависит от присутствия хлорорганического соединения в каталитической системе (табл. 15). Модификация ТМК исследуемыми промоторами не приводит к существенному изменению вида кривых

Таблица 15. Активность катализатора ТМК/триизобутилалюминий без промотора и в присутствии хлорциклогексан/ГХПК, а также некоторые характеристики образцов ПЭ [151]

Хлорорганическое соединение	Содержание гексен-1 в системе, моль/л	w_G , кгПЭ/г кат ч	Показатель текучести расплава *	M_w	M_w/M_n	$T_{пл}$, °C	Степень кристалличности, %
Без промотора	0	1.8	1.1	170	4.3	137.9	62
	0.16	4.3	2.0	145	3.9	130.3	55
	0.32	3.2	3.1	120	3.8	130.8	40
Хлорциклогексан	0	6.7	1.0	180	3.9	137.5	64
	0.16	7.0	2.7	140	3.8	133.7	54
	0.32	6.5	5.1	100	3.8	131.0	48
ГХПК	0	3.8	0.6	200	3.9	138.6	61
	0.16	5.2	1.1	165	3.8	134.5	54
	0.32	4.0	1.3	160	3.8	132.3	51

* Нагрузка при 5.0 кг и температуре 190°C.

ММР. Кривые являются мономодальными для всех образцов полимеров [151]. Используемые в работе промоторы не оказывают влияния на термические свойства образующегося на ТМК полиэтилена.

Общее для всех исследованных каталитических систем – снижение средних ММ при введении гексена-1 вследствие увеличения роли процессов ограничения роста цепи при сополимеризации по сравнению с гомополимеризацией этилена. Уменьшение M_n при увеличении содержания гексена-1 в случае сополимеризации на ТМК и ТМК с хлорциклогексаном связано с высокой вероятностью участия α -олефина в процессе ограничения роста цепи. В случае использования ГХПК такое заключение сделать нельзя, хотя вероятность ограничения роста цепи также выше в сополимеризации, чем при гомополимеризации этилена.

Механизм активирующего действия промоторов с подвижным атомом хлора на титан-магниевого катализаторы Циглера–Натта ($TiCl_4 \cdot MgCl_2/R_3Al$) при полимеризации этилена является предметом дискуссий. В литературе существует несколько предположений.

1. Регенерация (реактивация) низкоактивных центров катализатора в результате окисления низковалентного титана [102, 126, 145].

2. Снижение восстановительной способности алюминийорганических соединений при замещении алкильных групп на атомы хлора в реакциях R_3Al с RCI и уменьшение скорости восстановительных процессов в каталитической системе [102]; это может изменять соотношение Ti^{2+}/Ti^{3+} в составе активных центров.

3. Образование при взаимодействии R_3Al с RCI небольшого количества кислот Льюиса ($AlCl_2$, $AlCl_3$) [102]; кислоты Льюиса могут связывать продукты, образующиеся в процессе полимеризации (R_2AlH , R_2AlCl и т.д.), которые блокируют активные центры, тем самым повышая концентрацию центров роста [153].

4. Галоидоуглеводороды могут слабо координироваться на титановом центре, тем самым изменять его реакционную способность [131].

По мнению авторов [151], введение хлорорганического соединения в каталитический комплекс влияет на соотношение Ti^{2+}/Ti^{3+} в составе активного компонента катализатора, который формируется после взаимодействия ТМК с алюминийорганическим сокатализатором ($i-Bu_3Al$). Исходя из этого, максимальная доля Ti^{2+} образуется в немодифицированном ТМК, доля Ti^{2+} уменьшается, а Ti^{3+} возрастает в ТМК/хлорциклогексан. Минимальная доля Ti^{2+} (максимальная – Ti^{3+}), по-видимому, в катализаторе ТМК/ГХПК. Результаты DFT-моделирования позволили подтвердить [126, 145], что для богатых хлором промоторов окисление (реактивация) центра Ti^{2+} в Ti^{3+} становится термодинамически более выгодным.

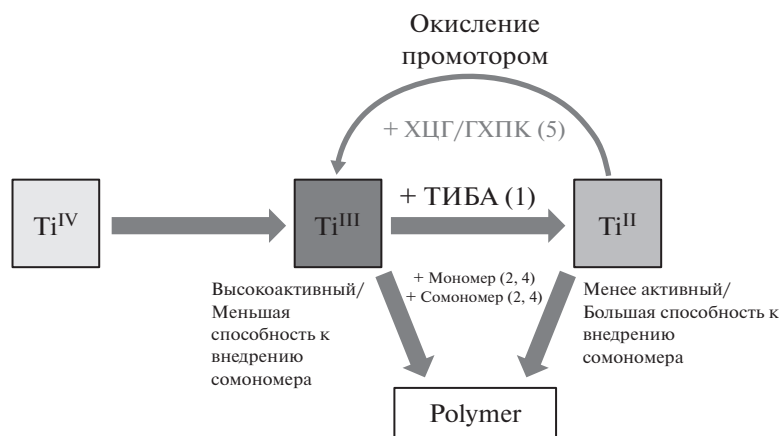
На основании данных работы [153] ТМК, содержащие в активном центре Ti^{2+} , имеют более высокую вероятность вхождения α -олефина в полимерную цепь при сополимеризации с этиленом, чем системы ТМК/хлорорганическое соединение. В отсутствие в каталитической системе хлорорганического соединения доля активных центров, содержащих Ti^{2+} , выше, чем в системах с промотором. В работе [153] для катализаторов, содержащих Ti^{3+} получены значения r_1 в диапазо-

не 100–114, что близко к данным для систем ТМК с хлорциклогексаном. В связи с этим значение r_1 для немодифицированного ТМК, ниже, а содержание звеньев α -олефина выше, чем у систем ТМК/хлорорганическое соединение, в которых в активных центрах преобладают соединения Ti^{3+} .

С точки зрения механистических аспектов действия хлорсодержащих промоторов, по мнению авторов [151], наблюдаемые изменения в структуре сополимера, по-видимому, обусловлены образованием более высококристаллического полимера при модификации катализатора. Очевидно, что при введении хлорорганического соединения в исходный ТМК происходит изменение концентрации менее активных центров с повышенной сополимеризующей способностью Ti^{2+} в более активные центры с меньшей сополимеризующей способностью Ti^{3+} и дальнейшим формированием полимера с высоким выходом и кристалличностью. Что касается чувствительности к водороду в процессе сополимеризации, то

предполагается, что в ТМК с хлорциклогексаном активные центры характеризуются повышенной лабильностью (повышенной вероятностью обрыва цепи), в то время как для ГХПК образуются активные центры с повышенной стабильностью (меньшей вероятностью обрыва цепи). Эту особенность можно объяснить другой причиной, а именно, природой углеводорода в хлорорганическое соединение. Циклические кольца в хлорциклогексане и ароматические в ГХПК, по-видимому, могут за счет координации создавать стерические затруднения для активного центра и снижать внедрение гекс-1-ена (низкое r_2) или в случае ГХПК – влиять на взаимодействие с водородом (низкий показатель текучести расплава, повышенное значение M_w).

Процесс сополимеризации этилена и гексена-1 на ТМК/триизобутилалюминий/хлорорганическое соединение представлен в работе [151] в виде следующих упрощенных реакций, представленных ниже.



(ХЦГ – хлорциклогексан, ТИБА – триизобутилалюминий).

В отсутствие хлорорганических соединений процесс протекает по следующим направлениям: 1 – образование активных центров ($+i-Bu_3Al$), 2 – сополимеризация на Ti^{3+} (Monomers&Comonomers). 3 – дальнейший процесс восстановления титана ($+i-Bu_3Al$), 4 – сополимеризация на Ti^{2+} (Monomers&Comonomers). При введении хлорорганических соединений добавляется новый процесс 5 – окисление Ti^{+2} и возврат какой-то доли титана к образованию новых активных центров в более высокой степени окисления Ti^{+3} . Кроме того, к направлению 1 необходимо добавить новый хлорорганический компонент – хлорциклогексан или ГХПК, поскольку повышение скорости процесса связано не только с окислением $Ti^{+2} \rightarrow Ti^{+3}$, но и с различным изменением констант сополимеризации, а также чувствительности к водороду. Это свидетельствует о большой

вероятности участия хлорциклогексан/ГХПК в формировании центров сополимеризации. Что касается чувствительности к водороду для ТМК с ГХПК, то нельзя исключать [146], что хлорорганическое соединение с бензольным кольцом в случае координации на активном центре может одновременно активировать за счет окисления хлором и создавать стерические затруднения при взаимодействии с гекс-1-еном и водородом.

Таким образом, литературные данные показывают, что среди исследованных хлорорганических соединений наибольшее повышение активности каталитических систем на основе ТМК вызывают циклические соединения с одним атомом хлора. Подобные различия с ванадиевыми системами обусловлены тем, что глубина и скорость восстановления соединений титана и ванадия различаются, так как восстановление ванадия

протекает гораздо быстрее. При этом сам TiCl_4 нанесен на хлорид магния, который, как известно, также влияет на активность катализатора. В то же время для систем на основе $\text{TiCl}_4\text{—MgCl}_2$, в отличие от TiCl_3 , хлорорганические соединения с числом атомов хлора более одного также влияет на процесс полимеризации, вызывая существенную активацию. Характеристики ПЭ в зависимости от используемого хлорорганического соединения, претерпевают заметные изменения. Особенно это наблюдается при сополимеризации этилена с α -олефинами, когда встраиваемость сомономеров в структуру полимера несколько снижается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре рассмотрены литературные данные, описывающие влияние хлорорганических соединений на полимеризацию диенов и олефинов под действием широко применяемых в промышленности катализаторов Циглера—Натта на основе неодима, ванадия и титана. Многие исследователи подчеркивали промотирующую роль атома хлора, который входит в состав активных центров катализаторов Циглера—Натта и обеспечивает важную функцию активации каталитической системы.

Отмечено разное влияние хлорсодержащих соединений — использование мультихлорированных соединений в неодимовой и ванадиевой системах благоприятно сказывается на их каталитических свойствах. Напротив, для титан-магниевого катализатора высокоэффективными являются моноклорированные соединения. Важную роль играют и углеводородные заместители в хлорсодержащих соединениях: так, например, наличие циклических и ароматических колец является ключевым фактором, влияющим на лигандное окружение активных центров катализаторов и скорость полимеризации.

Применение промоторов, разумеется, не решает всех вопросов, которые возникают при создании новых полиолефиновых технологий и продуктов, но могут существенно повысить производительность катализаторов, улучшить молекулярно-массовые характеристики, композиционную однородность и микроструктуру полимеров.

Работа выполнена при поддержке Гос. задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sauter D.W., Taoufik M., Boisson C. // *Polymers*. 2017. V. 9. № 6. P. 185.
2. Jubinville D., Esmizadeh E., Saikrishnan S., Tzoganakis C., Mekonnen T. // *Sust. Mater. Technol.* 2020. V. 25. P. e00188.
3. Ricci G., Leone G. // *Polyolefins J.* 2014. V. 1. № 1. P. 43.
4. Ricci G., Pampaloni G., Sommazzi A., Masi F. // *Macromolecules*. 2021. V. 54. № 13. P. 5879.
5. Долгоплоск Б.А., Тунякова Е.И. // *Высокомолек. соед. А*. 1994. Т. 36. № 10. С. 1653.
6. Ziegler Catalysts: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements / Ed. by G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger. New York: Springer, 1995.
7. Ziegler K., Gellert H., Holzkamp E., Wilke G. // *Brennstoffe*. 1954. B. 35. S. 321.
8. Ziegler K. // *J. Petr. Refiner.* 1955. V. 34. № 8. P. 111.
9. Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H. // *Angew. Chem.* 1955. B. 67. S. 426, 541.
10. Natta G., Corradini P. // *Rend. Accad. Naz. Lincei VIII*. 1955. V. 19. № 5. P. 239.
11. Natta G., Corradini P. // *J. Polym. Sci.* 1956. V. 20. P. 251.
12. Natta G. // *J. Polym. Sci.* 1957. V. 26. P. 120.
13. Natta G., Corradini P., Porri L. // *Rend. Accad. Naz. Lincei VIII*. 1956. V. 20. P. 728.
14. Natta G. // *Rubber Plastics Age*. 1957. V. 38. P. 495.
15. Natta G., Porri L., Mazzei A., Morero D. // *Chim. e Ind. (Milan)*. 1959. V. 41. № 5. P. 398.
16. Baier M.C., Zuideveld M.A., Mecking S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 37. P. 9722.
17. Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 3. P. 1398.
18. Stalzer M.M., Delferro M., Marks T.J. // *Catal. Lett.* 2015. V. 145. P. 3.
19. Mohite A.S., Rajpurkar Y.D., More A.P. // *Polym. Bull.* 2021. V. 79. P. 1309.
20. Zanchin G., Leone G. // *Progr. Polym. Sci.* 2021. V. 113. P. 101342.
21. Kumawat J., Gupta V.K. // *Polym. Chem.* 2020. V. 11. № 38. P. 6107.
22. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М. // *Высокомолек. соед. А*. 1994. Т. 36. № 10. С. 1680.
23. The Stereo Rubbers / Ed. by W. Saltman. New York: Wiley-Interscience, 1977.
24. Taniike T., Terano M. // *Adv. Polym. Sci.* 2013. № 257. P. 81.
25. Trischler H., Höchfurner T., Ruff M., Paulik C. // *Kinet. Catal.* 2013. V. 54. № 5. P. 559.
26. Salakhov I., Akhmetov I., Kozlov V. // *Polymer Science B*. 2011. V. 53. № 7—8. P. 385.
27. Nifant'ev I.E., Salakhov I.I., Ivchenko P.V. // *Molecules*. 2022. V. 27. № 21. P. 7164.
28. Yu G., Chen W., Wang Y. // *Kexue Tongbao*. 1983. V. 28. № 7. P. 408.
29. Yu G., Chen W., Wang Y. // *Kexue Tongbao*. 1984. V. 29. № 3. P. 421.
30. Qian H., Yu G., Chen W. // *Gaofenzi Tongxun*. 1984. № 3. P. 226.
31. Chen W., Xiao S., Wang Y., Yu G. // *Kexue Tongbao*. 1984. V. 29. № 7. P. 892.
32. Маркевич И.Н., Шараев О.К., Тунякова Е.И., Долгопоск Б.А. // *Докл. АН СССР*. 1983. Т. 268. № 4. С. 892.

33. Яковлев В.А., Воллерштейн Е.Л., Черезова Л.С., Тинякова Е.И., Долгопосок Б.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 6. С. 1422.
34. Гайлюнас Г.А., Биктимиров Р.Х., Хайруллина Р.М., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 6. С. 1385.
35. Гайлюнас Г.А., Биктимиров Р.Х., Савельева И.Г. Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений. Уфа: Ин-т химии Башкирского филиала АН СССР, 1987.
36. Shen Z., Ouyang J., Wang F., Hu F., Yu F., Qian B. // Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 12. P. 3345.
37. Shen Z., Ouyang J. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. / Ed. by K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. Elsevier Sci. Publ. 1987. V. 9. P. 395.
38. Yang J., Hu J., Feng S., Pan E., Xie D., Zhong C., Ouyang J. // Sci. Sin. 1980. V. 23. № 6. P. 734.
39. Gallazzi M.C., Bianchi F., Depero L., Zocchi M. // Polymer. 1988. V. 29. № 8. P. 1516.
40. Mazzei A. // Macromol. Chem. 1981. B. 182. № 4. S. 61.
41. Ceaulescu E., Dimonie M., Fieroiu V., Hubca G., Gruber V., Badea E., Vladulescu V., Verestoi A., Iovu H., Vasile I. // Rev. Roum. Chim. 1989. V. 34. № 1. P. 5.
42. Санягин А.А., Кормер В.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1209.
43. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
44. Пат. 3794604 США // РЖХим. 1975. С279П.
45. Throckmorton M.C. // Kautsch. Gummi Kunstst. 1969. B. 22. № 6. S. 293.
46. Пат. 2011543 ФРГ // Chem. Abstrs. 1971. 13981y.
47. Пат. 2399447 Франция // РЖХим. 1980. С379П.
48. Пат. 2833721 ФРГ // Chem. Abstrs. 1979. 169316b.
49. Quirk R.P., Kells A.M. // Polym. Int. 2000. V. 49. № 7. P. 751.
50. Liao Y., Lin X., Zhang S. Пат. 85101899 Китай // Chem. Abstrs. 1986. V. 105. № 26. P. 227542.
51. Yang C., Zheng Y., Wang F. // Hecheng Xiangjiao Gongue. 1987. V. 10. № 6. P. 409.
52. Liao Y., Zhang S., Liu X. // Yingyong Huaxue. 1987. V. 4. № 1. P. 13.
53. Liao Y., Zhang S., Liu X. // Yingyong Huaxue. 1988. V. 5. № 2. P. 34.
54. Pan E., Zhong C., Xie D., Ouyang J. // Huaxue Xuebao. 1982. V. 40. № 4. P. 301.
55. Friebe L., Nuyken O., Obrecht W. // Neodymium Based Ziegler Catalysts – Fundamental Chemistry / Ed. by O. Nuyken Munich: Springer, 2006.
56. Friebe L., Nuyken O., Windisch H., Obrecht W. // Macromol. Chem. Phys. 2002. № 203. P. 1055.
57. Witte J. // Angew. Makromol. Chem. 1981. № 94. P. 119.
58. Friebe L., Windisch H., Nuyken O., Obrecht W. // Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2004. 41. P. 245.
59. Friebe L., Muller J.M., Nuyken O., Obrecht W. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2006. 43. P. 11.
60. Черненко Г.М., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгопосок Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 637.
61. Dong W., Endo K., Masuda T. // Macromol. Chem. Phys. 2003. № 204. P. 104.
62. Jenkins D.K. // Polymer. 1985. V. 26. № 1. P. 152.
63. Пат. 2206577 Россия. 2001 // Б.И. 2003. C08F136/06.
64. Zhang Q., Ni X., Shen Z. // Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2004. № 41. P. 39.
65. Zhang Q., Ni X., Shen Z. // Polym. Int. 2002. № 51. P. 208.
66. Пат. 2268894 Россия 2004 // Б.И. 2006. C08F4/14.
67. Ахметов И.Г., Махиянов Н.К., Салахов И.И., Хачатуров А.С. // Каучук и резина. 2007. № 5. С. 2.
68. Knauf T., Braubach W. Pat. 1095952 Eur. 2001.
69. Knauf T., Braubach W. // Chem. Abstr. 2001. V. 134. № 312297.
70. Jang Y.C., Kwag K.H., Kim P.S. Pat. 2000032230 Korean. 2000.
71. Jang Y.C., Kwag K.H., Kim P.S. // Chem. Abstrs. 2002. V. 136. № 341170.
72. Sone T., Hattori I., Yamazaki D., Nonaka K. Eur. pat. 1099710 2001.
73. Sone T., Hattori I., Yamazaki D., Nonaka K. // Chem. Abstrs. 2001. V. 134. № 354405.
74. Ishino Y., Nakayama S., Mori Y., Hattori I. Pat. 6391990 USA. 2003.
75. Ishino Y., Nakayama S., Mori Y., Hattori I. // Chem. Abstrs. 2000. V. 133. № 151837.
76. Wilson D.J. // J. Polym. Sci. A. 1995. V. 33. P. 2505.
77. Монаков Ю.Б., Биешев Я.Х., Берг А.А., Рафигов С.Р. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 5. С. 1125.
78. Рафигов С.Р., Монаков Ю.Б., Биешев Я.Х., Валитова И.Ф., Муринов Ю.И., Толстиков Г.А., Никитин Ю.И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 5. С. 1174.
79. Shokri A., Talebi S., Salami-Kalajahi M. // Polym. Bull. 2020. V. 77. P. 5245.
80. Wang F., Liu H., Zheng W., Guo J., Zhang C., Zhao L., Zhang H., Hu Y., Bai C., Zhang X. // Polymer. 2013. V. 54. P. 6716.
81. Quirk R.P., Kells R.P., Yunlu K., Cuif J.P. // Polymer. 2000. № 41. P. 5903.
82. Mello I.L., Coutinho F.M.B. // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 112. P. 1496.
83. Manuiko G.V., Salakhov I.I., Aminova G.A., Akhmetov I.G., Dyakonov G.S., Bronskaya V.V., Demidova E.V. // Theor. Found. Chem. Eng. 2010. V. 44. № 2. P. 139.
84. Taube R. // Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by W. Kaminsky. Berlin; Heidelberg; New York: Spring-Verlag, 1999.
85. Авдеева О.Г., Маркевич И.Н., Шараев О.К., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.И., Долгопосок Б.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 3. С. 641.
86. Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Дуваккина Н.В., Глухов Е.А., Понотарева О.А., Спирихин Л.В. // Polymer Science A. 2001. V. 43. № 2. P. 91.
87. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 378.
88. Гольштейн С.Б., Яковлев В.А., Бондаренко Г.Н., Ямпольский Ю.П., Долгопосок Б.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 3. С. 657.

89. Воллерштейн Е.Л., Глебова Н.Н., Гольштейн С.Б., Завадовская Э.Н., Шараев О.К., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгопосок Б.А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 4. С. 860.
90. Akhmetov I.G., Kozlov V.G., Salakhov I.I., Sakhabutdinov A.G., D'yakonov G.S. // Int. Polym. Sci. And Tech. 2010. V. 37.
91. Салахов И.И. Дис. ... канд. тех. наук. Казань: Казанский национальный исслед. технол. ун-т, 2009.
92. De León R.D., Corral F.S., Enríquez-Medrano F.J., Ibarra G.B., Martínez P.L., Gámez F.H., López-González H.R., De Valle L.F.R. // Int. J. Polym. Sci. 2016. P. 1.
93. Zolotarev V.L., Markov B.A., Yartseva T.A. // Int. Polym. Sci. Tech. 2013. V. 40. № 11. P. 17.
94. Аксенов В.И., Галибеев С.С., Аширов Р.В., Тихомирова И.Н., Казаков Ю.М., Максимов Д.А., Каблов В.Ф. Координационная полимеризация бутадиена-1,3 на различных каталитических системах. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2011.
95. Hagen H., Boersma J., van Koten G. // Chem. Soc. Rev. 2002. V. 31. № 6. P. 357.
96. Wu J.-Q., Li Y.-S. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. № 19–20. P. 2303.
97. Redshaw C. // Dalton Trans. 2010. V. 39. № 24. P. 5595.
98. Nomura K., Zhang S. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 3. P. 2342.
99. Zambelli A., Sessa I., Grisi F., Fusco R., Accomazzi P. // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. № 5. P. 297.
100. Soshnikov I.E., Semikolenova N.V., Shubin A.A., Bryliakov K.P., Zakharov V.A., Redshaw C., Talsi E.P. // Organometallics. 2009. V. 28. № 23. P. 6714.
101. Bravaya N.M., Faingol'd E.E., Badamshina E.R., Sanginov E.A. // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 1. P. 1.
102. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
103. Zhang H.X., Hu Y.M., Zhang C.Y., Lee D.H., Yoon K.B., Zhang X.Q. // Catal. Commun. 2016. V. 83. P. 39.
104. Karol F.J., Kao S.C., Cann K.J. // Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. P. 2541.
105. Adisson E., Deffieux A., Fontanille M., Bujadoux K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. P. 1033.
106. D'Agnillo L., Soares J.B.P., van Doremaele G.H.J. // Macromol. Mater. Eng. 2005. V. 290. P. 256.
107. Reinking M.K., Bauer P.D., Seyler J.W. // J. Appl. Catal. A. 1999. V. 189. P. 23.
108. van Duin M., van Doremaele G., van der Aar N. // Rubber World. 2018. 258. P. 20.
109. Gumboldt A., Helberg J., Schleitzer G. // Makromol. Chem. 1967. V. 101. P. 229.
110. Christman D.L. // J. Polym. Sci. A. 1972. V. 10. P. 471.
111. Maric G.J., Mornet Ph.J. // Rev. Gen. Caoutch. Plast. 1971. V. 48. № 10. P. 1016.
112. Zohuri G.H., Vakili M., Jamjah R., Ahmadjo S., Nekomanesh M. // Rubber Chem. Technol. 2005. V. 78. P. 682.
113. Evens G., Pijpers E., Seevens R. Eur. pat. 0044119B1. 1985.
114. van Doremaele G., Hazen J. NASCRE1, First North American Symposium on Chemical Reaction Engineering. Houston, USA. 2001.
115. Evens G.G., Pijpers E.M.J., Seevens R.H.M. // Transition Metal Catalyzed Polymerizations / Ed. by R. Quirk. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1988.
116. Hao X., Zhang C., Li L., Zhang H., Hu Y., Hao D., Zhang X. // Polymers. 2017. V. 9. № 8. P. 325.
117. Salakhov I., Tkacheva E., Kozlov V., Galanina D., Sakhabutdinov A. // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 20916.
118. Cozewith C., Ver Strate G. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 4. P. 482.
119. Fineman M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 259.
120. Karasev V.N., Minsker K.S. // Polym. Sci. USSR. 1971. V. 13. P. 1652.
121. Подольный Ю.Б., Соловьева Г.В., Каменев Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2767.
122. Mayo F.R., Lewis F.M. // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1594.
123. Bhargava R., Wang S.Q., Koenig J. // Liquid Chromatography / FTIR Microspectroscopy / Microwave Assisted Synthesis. Advances in Polymer Science. Springer, Berlin, Heidelberg, 2003. V. 163.
124. Mikenas T.B., Zakharov V.A., Nikitin V.E., Echevskaya L.G., Matsko M.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. P. 2210.
125. Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Cherepanova S.V., Zakharov V.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. P. 2558.
126. Bahri-Laleh N., Arabi H., Mehdipor-Ataei S., Nekoomanesh-Haghighi M., Zohuri G., Seifali M., Akbari Z. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 123. P. 2526.
127. Abedi S., Majdabadi-Farahani N., Daftari-Besheli M., Ghasempour H., Azadi F. // Polym. Bull. 2015. V. 72. P. 2377.
128. Rosario Ribeiro M., Deffieux A., Fontanille M., Portela M.F. // Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. P. 3833.
129. Spitz R., Pasquet V., Patin M., Guyot A. // Ziegler Catalysts / Ed. by G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger. Berlin; Heidelberg: Springer, 1995.
130. Linda N. Winslow. Pat. 5534472 USA. 1996.
131. Luo H.K., Tang R.G., Yang H., Zhao Q.F., An J.Y. // Appl. Catal. A. Gen. 2000. V. 203(2). P. 269.
132. Farrer D.K. Pat. 6646073 USA. 2003.
133. Bahri-Laleh N., Abbas-Abadi M.S., Haghighi M.N., Akbari Z., Mohammad R.T., Mirjahanmardi S.H. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 117(3). P. 1780.
134. Abedi S., Azadi F., Daftari-Besheli M., Majdabadi-Farahani N., Safinejad A. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 40189.
135. Abbas-Abadi M.S. // Designed Monomers and Polymers. 2017. V. 20. P. 524.
136. Gholami Y., Abdouss M., Abedi S., Azadi F., Baniani P., Arsalanfar M. // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2018. V. 13. P. 412.
137. Abbas-Abadi M.S., Rashedi R., Sepahi A., Farhadi A., Biglarkhani M. // Iran Polym. J. 2020. V. 29. P. 659.

138. *Bazgir H., Abbas-Abadi M.S., Haghighi M.N., Darounkola M.R.R., Issaabadi Z.* // J. Polym. Res. 2021. V. 28. P. 301.
139. *Beran D.L., Cann K.J., Jorgensen R.J.* Eur. pat. 120501. 1984.
140. *Karol F.J.* WO 88 02377. 1988.
141. *Nicoletti J.W., Cann K.J., Karol F.J.* Eur. pat. 286001. 1988.
142. *Cann K.J., Karol F.J., Lee K.H.* Pat. 4892853 USA. 1990.
143. *Cann K.J.* // Polym. Mater. Sci. Eng. 1991. V. 64. P. 106.
144. *Cann K.J., Nicoletti J.W., Karol F.J.* Pat. 5442018 USA. 1995.
145. *Bahri-Laleh N., Correa A., Mehdipour-Ataei Sh., Arabi H., Haghighi M.N., Zohuri G., Cavallo L.* // Macromolecules. 2011. V. 44. № 4. P. 778.
146. *Крыжановский А.В., Иванчев С.С.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1383.
147. *Крыжановский А.В., Захаров П.С., Богданов-Катков Н.В., Поляков А.А., Иванчев С.С.* // Пласт. массы. 1988. № 4. С. 20.
148. *Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L.* // Sci. Adv. 2017. V. 3.
149. *Gupta P., Wilkes G.L., Sukhadia A.M., Krishnaswamy R.K., Lamborn M.J., Wharry S.M., Tso C.C., DesLauriers P.J., Mansfield T., Beyer F.L.* // Polymer. 2005. V. 46.
150. *Meng W., Li H., Li J., Chen B.* // J. Korean Chem. Soc. 2011. V. 55. № 4. P. 673.
151. *Salakhov I.I., Mikenas T.B., Zakharov V.A., Kozlov V.G., Matsko M.A., Suslova T.N.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. P. 10335.
152. *Салахов И.И., Сахабутдинов А.Г., Батыришин А.З., Шайдуллин Н.М., Бородин Р.Г., Михайлов В.Н., Назаров В.В., Хакимова Т.М., Волков В.Л., Суслова Т.Н.* Пат. 2759723 Россия. 2021.
153. *Mikenas T.B., Tregubov A.A., Zakharov V.A., Echevskaya L.G., Matsko M.A.* // Polimery. 2008. V. 53. P. 353.