

# СИНТЕЗ ИЗОБУТИЛ- И АРИЛОКСИИЗОБУТИЛАЛЮМОКСАНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АКТИВАЦИИ ЦИРКОНОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Е.Е. Файнгольд<sup>а</sup>, О.Н. Бабкина<sup>а</sup>, С.Л. Саратовских<sup>а</sup>,  
А.Н. Панин<sup>а</sup>, Н.М. Бравая<sup>а</sup>, Э.А. Фушман<sup>б</sup>

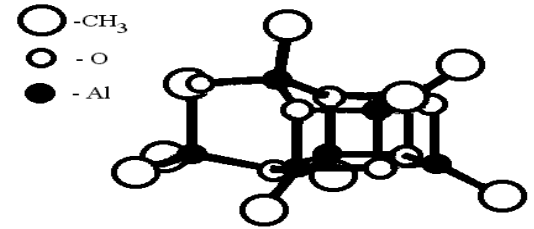
<sup>а</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

<sup>б</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

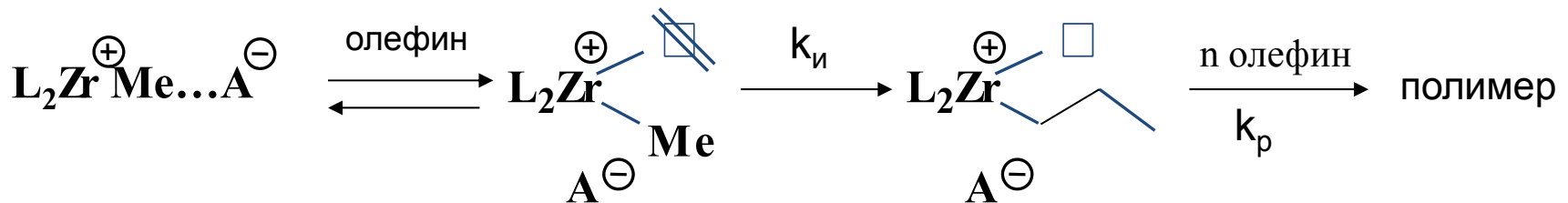
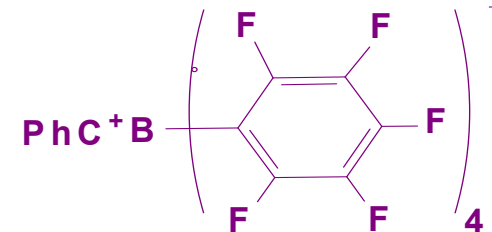
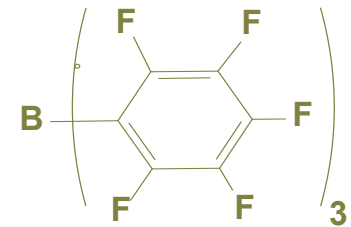
# Наиболее эффективные активаторы металлоценовых каталитических систем.



$\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{M} = 10^3 - 10^4$  моль/моль



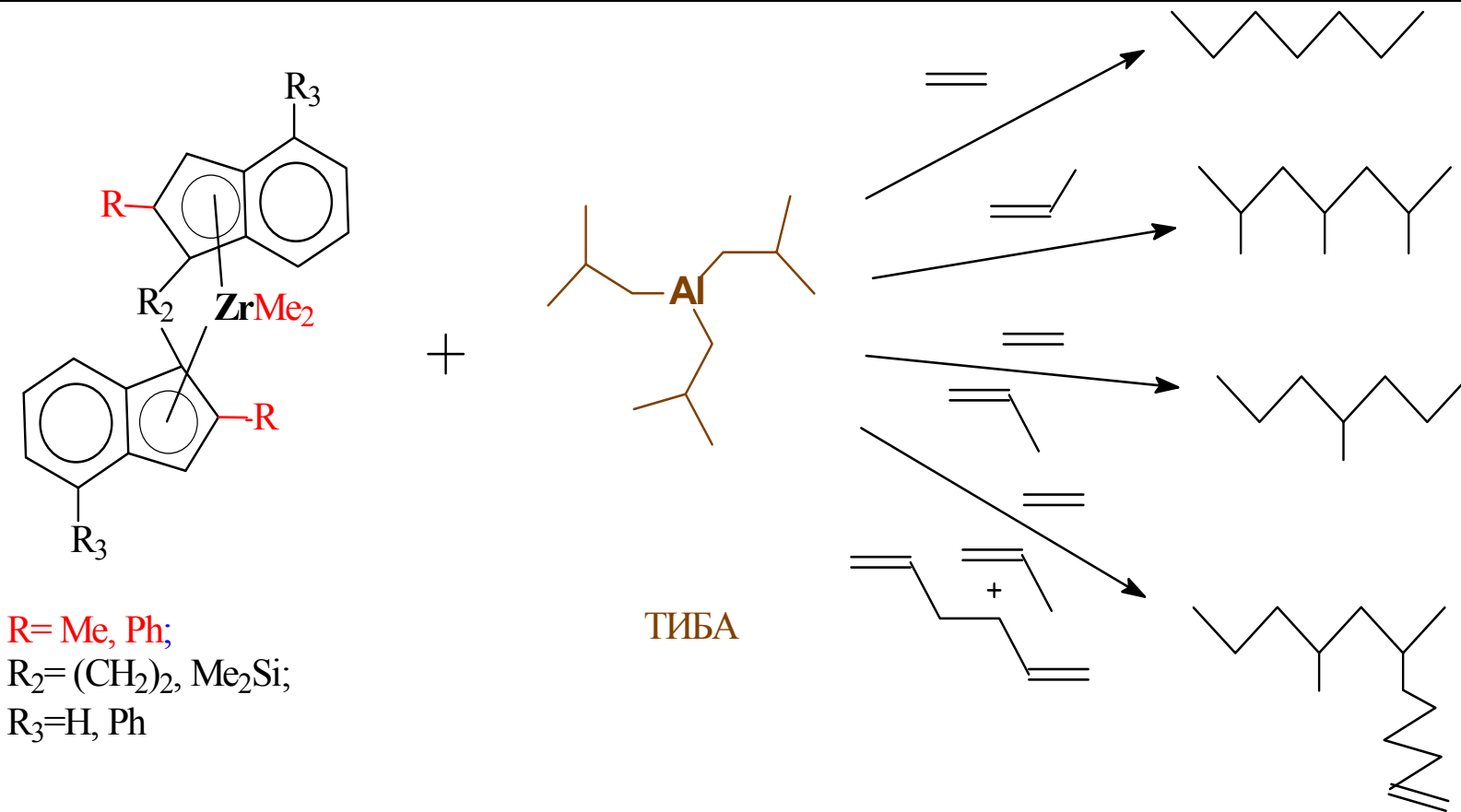
MAO - (-AlMeO-)<sub>n</sub> n = 9 - 40



Для каталитической системы *rac*-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> /MAO:  $k_i = 0.25$  л моль/с,  $k_p = 48$  л моль/с  
полимеризация пропилена

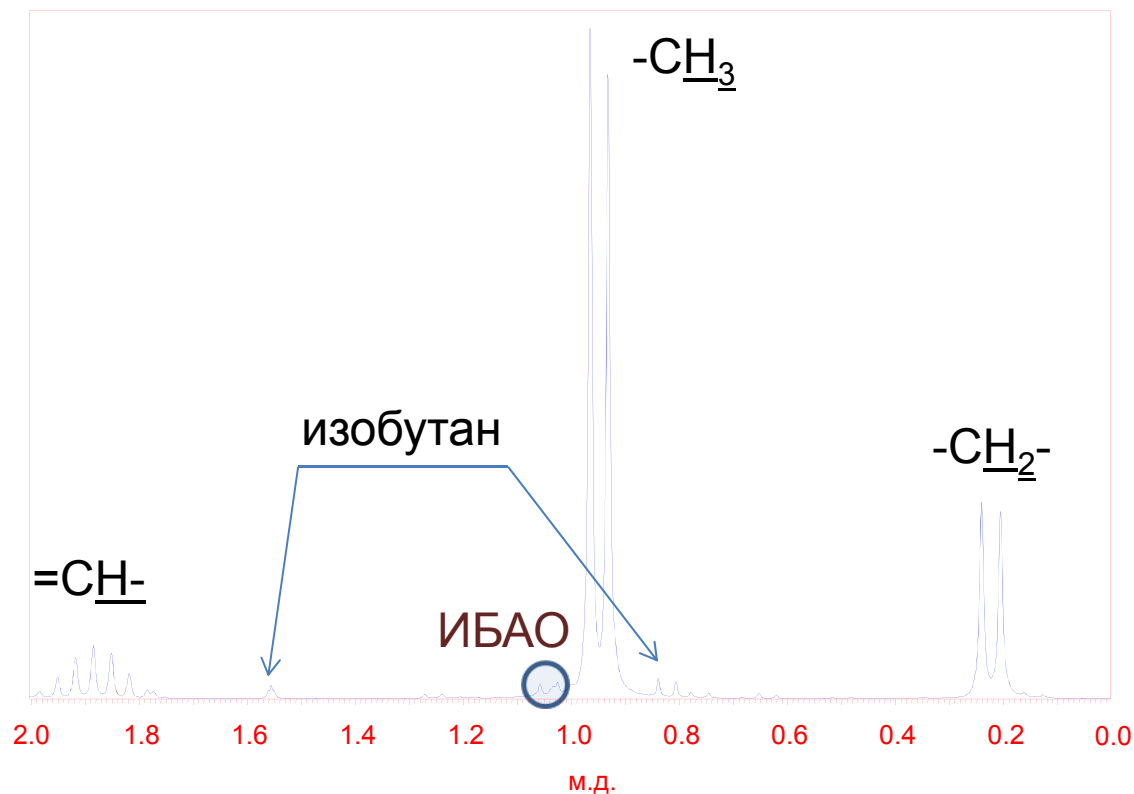
Busico V., Cipullo R., Corradini P. *Makromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 116

# Гомо- и сополимеризация олефинов каталитическими системами $L_2ZrMe_2$ /ТИБА

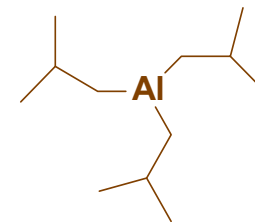


*2-замещенные диметилированные бисинденил цирконоцены активизируются ТИБА в гомо- и сополимеризации олефинов*

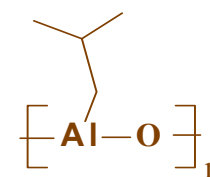
# Спектр триизобутилалюминия (ТИБА)



Растворитель толуол-d<sub>8</sub>



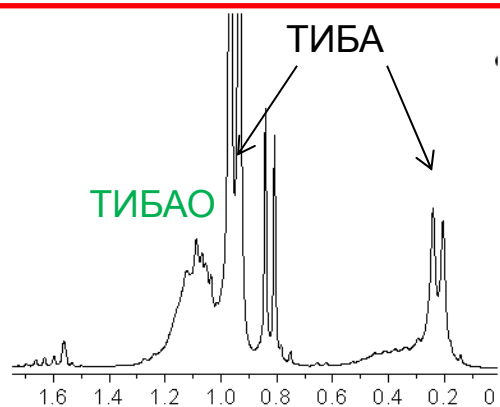
ТИБА



изобутилалюмоксан  
(ИБАО)

*В ТИБА содержатся примеси ИБАО, которые являются активаторами металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов*

Синтез изобутилалюмоксанов гидролизом **ТИБА** медным купоросом  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и изучение их активирующей способности по отношению к  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me},4\text{-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$  в полимеризации пропилена



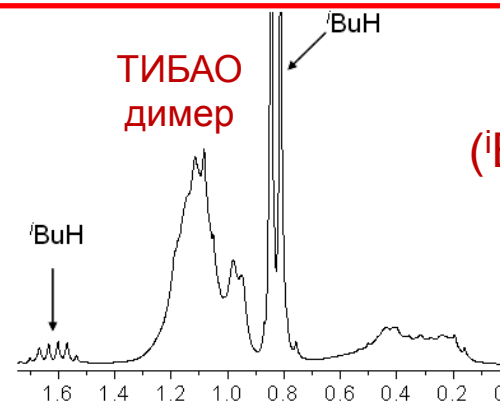
$$\text{Al}/\text{H}_2\text{O} = 4$$



$n$  ТИБА

$$*A_{\text{кат}} = 11$$

$M_w$	$M_w/M_n$
260000	2.1

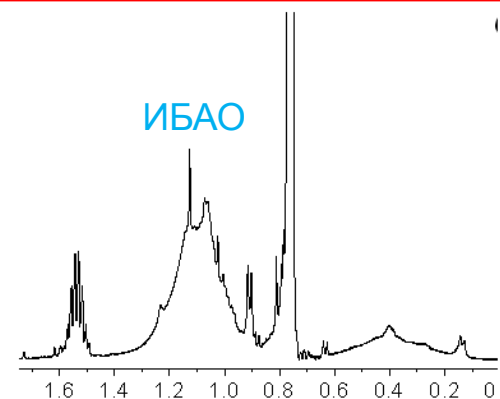


$$\text{Al}/\text{H}_2\text{O} = 2$$



$$A_{\text{кат}} = 0$$

Неэффективный активатор

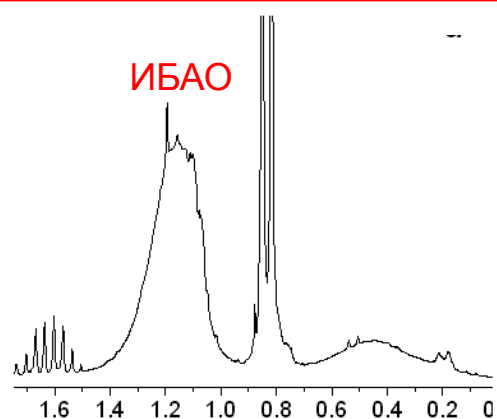


$$\text{Al}/\text{H}_2\text{O} = 1.5$$



$$A_{\text{кат}} = 61$$

$M_w$	$M_w/M_n$
404000	1.9



$$\text{Al}/\text{H}_2\text{O} = 1$$



$$A_{\text{кат}} = 0.7$$

Получен тримодальный ПП

\* $A_{\text{кат}}$  - кг ПП/(моль Zr мин атм)

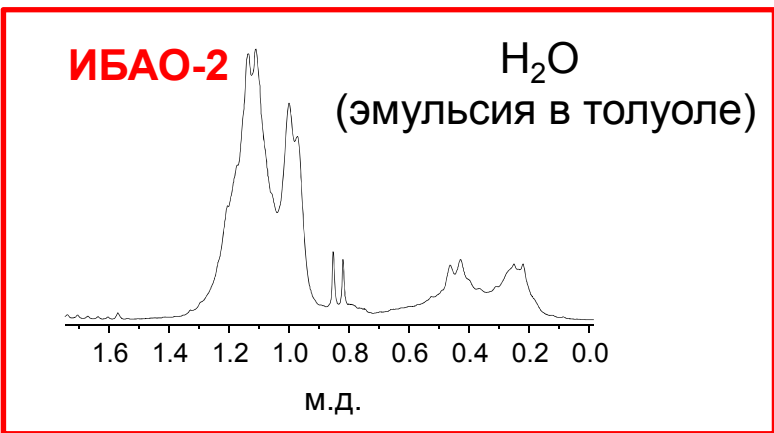
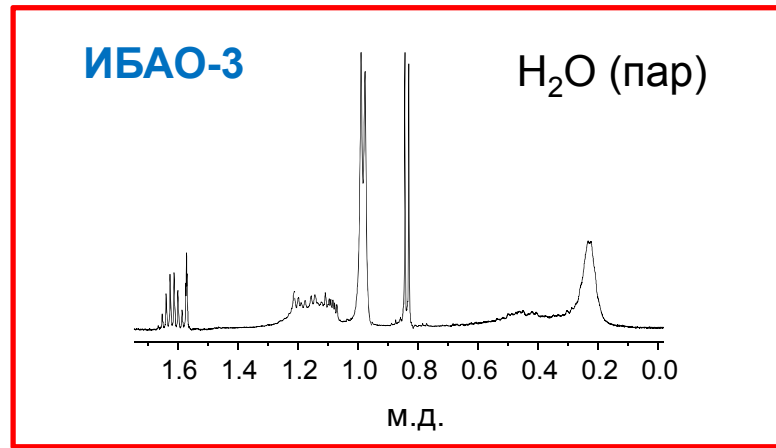
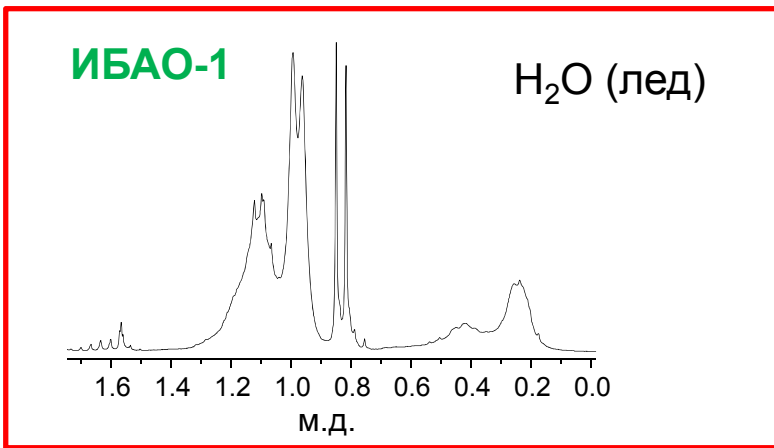
$\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me},4\text{-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$ /активатор, Al/Zr=300, растворитель толуол, T = 50 °C, p= 4 атм

$A_{\text{кат}}$  ( $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me},4\text{-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$ /MAO, Al/Zr=1000) = 31 кг ПП/(моль Zr мин атм)

**Активирующие формы изобутилалюмоксанов получены гидролизом ТИБА при мольных соотношениях  $\text{Al}/\text{H}_2\text{O} = 1.5$  и 4**

**Синтез изобутилалюмоксанов (ИБАО) гидролизом ТИБА водой и изучение их активирующей способности по отношению к  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me},4\text{-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$  в полимеризации пропилена**

**ИБАО получены гидролизом ТИБА водой в разных агрегатных состояниях**



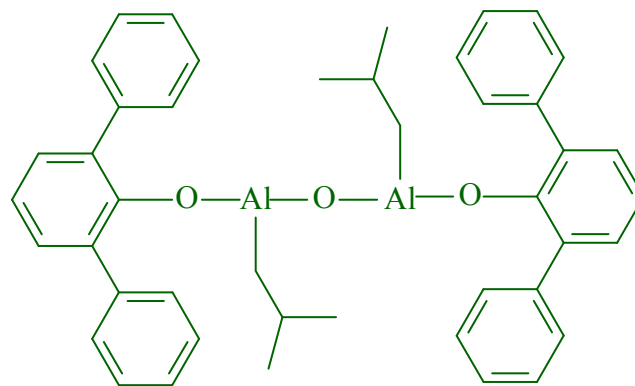
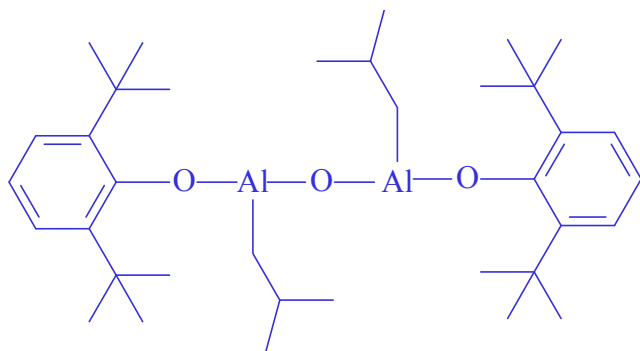
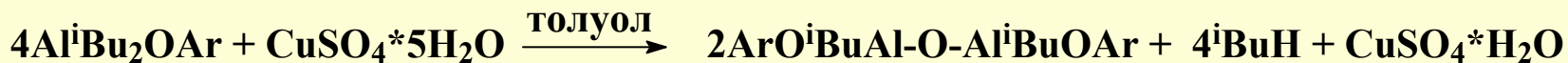
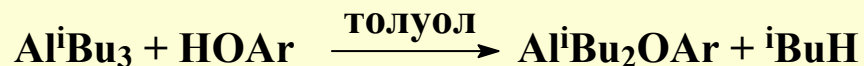
	[Zr], μмоль	Al/Zr,	t, ми н	Y, г	A <sup>a)</sup>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
<b>ИБАО-1</b>	1.3	500	2.0	1.8	173	953000	2.1
<b>ИБАО-2</b>	1.8	500	3.3	8.3	350	449000	2.9
<b>ИБАО-3</b>	2.2	300	7	3.6	58	427000	2.0
<b>MAO</b>	1.2	1000	15	2.3	33	35000	1.9

<sup>a)</sup>Активность в кг ПП/(моль Zr мин атм)  
толуол, T=30°C, p=4 атм.

**Гидролиз ТИБА водой проходит не селективно. Получены смеси изобутилалюмоксанов ИБАО 1-3 – эффективные активаторы  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me},4\text{-PhInd})_2\text{ZrMe}_2$  в полимеризации пропилена**

# Синтез арилоксиизобутилалюмоксанов и изучение их активирующей способности по отношению к $rac\text{-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ в полимеризации олефинов

## Схема синтеза



Кат.	Мономер	t, мин	Y, г	A <sup>a</sup>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
I	этилен	7.5	3.3	1815	172000	2.4
I	этилен/пропилен, 1/1	3	4.3	1600	-	-
I	пропилен	60	следы	-	-	-
II	этилен	20		73		
II	этилен/пропилен, 1/1	20		150	118000	2.15

<sup>a</sup>Активность в кг полимер/(моль Zr мин атм); растворитель толуол; [Zr]=4.9\*10<sup>-6</sup> моль; Al/Zr=300; p(этилен)=11 атм.; p(пропилен)=4 атм.

**Синтезированы новые эффективные активаторы**

**$rac\text{-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$  в гомополимеризации этилена и сополимеризации этилена с пропиленом - бис(арилоксиизобутил)алюмоксаны**

## Выводы

1. Контролируемым гидролизом триизобутилалюминия (ТИБА) медным купоросом впервые синтезированы изобутилалюмоксаны разного состава и строения при варьируемых мольных соотношениях  $Al/H_2O$ . Обнаружено, что эффективными активаторами диметильных цирконоценов в полимеризации пропилена, являются изобутилалюмоксаны полученные при  $Al/H_2O=1.5$  и 4.

2. Показано, что гидролиз ТИБА водой в виде пара, жидкости или льда проходит неселективно с образованием смесей изобутилалюмоксанов. Каталитические системы, активированные смесями изобутилалюмоксанов, проявляют активность в полимеризации пропилена выше, чем у MAO активированных катализаторов.

3. Впервые синтезированы арилоксиизобутилалюмоксаны со стерически объемными заместителями. Обнаружено, что они являются эффективными активаторами цирконоценов в полимеризации этилена и сополимеризации этилена с пропиленом.



**Спасибо за внимание**