

УДК: 544.47; 542.973; 66.095.26

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ И ИХ ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С 5-ЭТИЛИДЕН-2-НОРБОРНЕНОМ НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫХ ТИТАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ И АЛЮМИНИЙ- И БОРОРГАНИЧЕСКИХ АКТИВАТОРОВ

© 2024 г. Е. Е. Файнгольд*, С. Л. Саратовских, С. А. Жуков, А. Н. Панин,
И. В. Жарков, О. Н. Бабкина, Н. Н. Лашманов, Н. М. Бравая

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, 142432 Россия*

* E-mail: fine@cat.icp.ac.ru, fevgeny@mail.ru

Поступила в редакцию 27.02.2024

После доработки 22.03.2024

Принята к публикации 10.04.2024

Полусэндвичевые комплексы титана Cr^*TiCl_3 и $\text{Cr}^*\text{Ti}[\text{O}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-Ph})\text{Cl}_2]$ исследованы как каталитические прекурсоры для синтеза сополимеров этилена с пропиленом и тройных сополимеров с 5-этилиден-2-норборненом с использованием различных активаторов: модифицированного полиметилалюмоксана, бор-содержащих соединений $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и $\text{Rh}_3\text{SB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ в комбинации с триизобутилалюминием (ТИБА)), изобутилалюмооксана (ИБАО) и арилоксида изобутилалюминия $(2,6\text{-}i\text{Bu}_2,4\text{-Me-PhO-})\text{Al}^i\text{Bu}_2(\text{Al}_{\text{ВНТ}})$. В сополимеризации этилена с пропиленом продемонстрирована высокая активность катализаторов с ММАО-12 и ТИБА + $\text{Rh}_3\text{SB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, низкая активность с ТИБА + $(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)$ и $\text{Al}_{\text{ВНТ}}$ и неэффективность с ИБАО. Показана низкая активность катализаторов в тройной полимеризации. Обнаружено формирование в каталитических системах нескольких активных центров отвечающих за образование низкомолекулярного и сверхвысокомолекулярного полимеров. Установлена зависимость состава сополимеров, их теплофизических и физико-механических характеристик от типа и состава каталитической системы.

Ключевые слова: этилен-пропиленовые сополимеры; каучук; этилен; пропилен; диен; сополимеризация; титаноцен; активатор

DOI: 10.56304/S2414215824010076; EDN: QJFZLT

Сокращения

$\text{Al}_{\text{ВНТ}}$ — арилоксид изобутилалюминия, $(2,6\text{-}i\text{Bu}_2,4\text{-Me-PhO-})\text{Al}^i\text{Bu}_2$

ГПХ — гель-проникающая хроматография

ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия

ИБАО — изобутилалюмооксан

РФА — рентгено-фазовый анализ

СКЭП — синтетический каучук этилен-пропиленовый

СКЭПТ — синтетический каучук этилен-пропилен-диеновый терполимер

Cr — циклопентадиенил

Cr^* — пентаметилциклопентадиенил, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$

МАО — метилалюмооксан

ММАО-12 — модифицированный метилалюмооксан

П — пропилен

ТИБА — триизобутилалюминий, Al^iBu_3

Э — этилен

ЭНБ — 5-этилиден-2-норборнен

Этилен/пропиленовые (СКЭП) и этилен/пропилен/диеновые (СКЭПТ) каучуки — широко востребованные эластомерные полимерные материалы, используемые в автомобилестроении, резинотехнической и кабельной промышленности, производстве строительных материалов, ударопрочных пластиков и пр.

Производство СКЭП и СКЭПТ основано исключительно на процессах каталитической координационной полимеризации. От типа каталитической системы зависит формирование СКЭП и СКЭПТ заданного состава и молекулярной массы, определяющее их эксплуатационные свойства: микроструктуру, кристалличность, температуру стеклования, молекулярно-массовые и теплофизические характеристики. Существуют разнообразные классы каталитических систем, используемых, в том числе, и в промышленном производстве СКЭП и СКЭПТ [1–3].

Комплексы «напряженной» геометрии (constrained geometry catalysts, CGCs) содержат η^5 -Cr- и донорный (Don) лиганды, связанные мостиковой группой. Мостиковая группа уменьшает угол Cr–M–Don (M = Ti, Zr, Hf) приблизительно на 20° – 30° по сравнению с сэндвичевыми металлоценовыми комплексами Cr–M–Cr, что обеспечивает высокую доступность переходного металла в активном центре и высокую степень внедрения сомономеров (до 20 мол. % октена-1) [1, 4, 5]. Don связан с переходным металлом σ -связью и обеспечивает высокую стабильность катализаторов этого типа при повышенных температурах (до 160 – 180°C).

Еще более стерически открытыми являются немостиковые моно-Cr-комплексы титана. Так, каталитическая система $\text{Cr}^*\text{TiMe}_3/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Cr^* — $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) в сополимеризации этилена с гексеном-1 в температурном диапазоне 0 ... -78°C и варьруемом составе сомономеров при атмосферном давлении позволяет получать высоко- и сверхвысокомолекулярные сополимеры с содержанием этилена, варьруемым от ~ 5 до $\sim 85\%$ хотя и с умеренной или низкой активностью [6]. В работе [7] исследовали каталитическую систему $\text{Cr}^*\text{TiMe}_3/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в тройной сополимеризации этилен/пропилен/5-этилиден-2-норборнен. Система с умеренной активностью формировала высокомолекулярный сополимер с содержанием пропилена до 40 и диена до 10 моль % при -18°C и суммарном давлении сомономеров 1 атм.

Каталитическая система $\text{Cr}^*\text{TiMe}_3/\text{MAO}$ является одной из наиболее эффективных для синтеза синдиотактического полистирола [8]. Дискуссионным остается вопрос о каталитических интермедиатах как в этой системе (Ti^{II} , Ti^{III} или Ti^{IV}), так и в системах с использованием других активаторов. ЯМР/ЭПР исследование каталитических систем $\text{Cr}^*\text{TiMe}_3/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{Cr}^*\text{TiMe}_3/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ и $\text{Cr}^*\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ для полимеризации стирола указывают на возможность одновременного образования различных типов активных центров в таких системах [9, 10].

Структурно близкими к известным и широко применяемым для промышленного производства каучуков фосфинимидным, кетимидным, гуанидинатным, иминоимидазолинатным и амидинатным соединениям компании ARLANXEO [3] являются полусэндвичевые немостиковые титановые комплексы с донорными арилоксилигандами. Такие соединения впервые синтезированы и изучены в 1998 г. группой профессора К. Nomura [11, 12] и широко известны в качестве катализаторов полимеризации этилена, сополимеризации этилена с высшими альфа- и циклическими олефинами [11–16]. Полусэндвичевые

комплексы, активированные MAO и перфторфенилборатами, характеризуются высокими значениями активности в полимеризационных процессах и высоким сродством к альфа- и циклическим олефинам. Влиянию борорганического активатора на каталитические свойства $\text{Cr}^*\text{TiMe}_2(\text{O}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ в полимеризации гексена-1 посвящена работа [16]. Наблюдаемая каталитическая активность в полимеризации 1-гексена была крайне низкой при использовании $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в качестве сокатализатора, в то время как при применении $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ наблюдалась значительная активность. Показано, что реакция $\text{Cr}^*\text{TiMe}_2(\text{O}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ с $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ приводит к разложению и/или образованию нескольких соединений даже при -70°C , тогда как в реакции комплекса с $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ разложения не наблюдается. Информации о каталитических арилоксидных комплексах титана в сополимеризации этилена с пропиленом и тройной сополимеризации этилен/пропилен/5-этилиден-2-норборнен для синтеза СКЭП и СКЭПТ в литературных данных не найдено.

Цель проведенного исследования — изучение и сопоставление каталитических свойств немостиковых комплексов титана Cr^*TiCl_3 и $\text{Cr}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ в синтезе двойных (этилен/пропиленовых) и тройных (этилен/пропилен/5-этилиден-2-норборнен) сополимеров для синтеза СКЭП и СКЭПТ с использованием алюминий- и борорганических активаторов, а также установление влияния типа каталитической системы на кинетику процесса сополимеризации и свойства сополимеров. Для активации хлорсодержащих титановых комплексов использовали также разработанные нами оригинальные активаторы ИБАО [17] и арилоксид (2,6- $^i\text{Bu}-2,4\text{-Me-PhO-}$) Al^iBu_2 (Al^iBHT), из серии арилоксидов изобутилалюминия, показавших высокую активирующую способность в реакциях гомополимеризации этилена и пропилена, а также в двойной этилен/пропилен и тройной сополимеризации этилен/пропилен/5-этилиден-2-норборнен с использованием диметилированных металлоценовых прекурсоров [18–22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. В работе использовали растворители марки «ос. ч.», которые осушали и хранили над молекулярными ситами (4 \AA). Все манипуляции с нестабильными к присутствию кислорода и влаги соединениями проводили в атмосфере аргона 99.998%-ной чистоты. Этилен и пропилен (Московский НПЗ) сушили пропусканием через колонку с активированными молекулярными ситами 4 \AA . Cr^*TiCl_3 (ООО «ДалХИМ») использовали без до-

полнительной очистки. ММАО-12, ТИБА, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Sigma-Aldrich Corp., США) использовали без предварительной очистки. 5-Этилиден-2-норборнен (Sigma-Aldrich Corp., США) осушали и хранили над молекулярными ситами (4 Å).

Синтез комплекса $\text{Cr}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$. Синтез этого комплекса проводили по модифицированной методике [11]. Cr^*TiCl_3 смешивали с фенолом $\text{OH}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ в толуоле при мольном соотношении 1 : 2.5. Реакцию проводили перемешиванием полученного раствора при температуре 70°C в течение 5 ч. Для удаления выделяющегося HCl реакционный раствор барботировали аргоном. Контроль полноты протекания процесса проводили с применением метода ^1H ЯМР спектроскопии. Из реакционного раствора отгоняли толуол и получали красный порошок, который перекристаллизовывали в смеси растворителей ДХМ/гептан = 1/3 при температуре 5°C с получением красных игольчатых кристаллов целевого соединения.

^1H ЯМР $\text{Cr}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.22 (д., 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$), 2.18 (с., 15H ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$)), 3.17 (м., 2H $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$), (д., 1H, Ar-H), (тр., 2H, Ar-H).

Синтез изобутилалюмоксана. ИБАО получали контролируемым гидролизом ТИБА [17]. К дозированному количеству воды, освобожденной от растворенного в ней воздуха, вводили охлажденный до -78°C толуольный раствор ТИБА при мольном соотношении $\text{Al}/\text{H}_2\text{O} = 2$. Полученную смесь перемешивали в течение 15 мин, затем медленно в течение 40 мин нагревали до комнатной температуры. Общее время гидролиза 1 ч. ИБАО готовили за 2 ч до полимеризации.

Синтез арилоксида изобутилалюминия, $(2,6\text{-}^i\text{Bu}_2,4\text{-Me-PhO})\text{Al}^i\text{Bu}_2$. Синтез арилоксида $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{NT}$ проводили в соответствии с методикой, описанной в нашей работе [18].

Сополимеризация этилена с пропиленом. Сополимеризацию проводили в 200 мл реакторе из нержавеющей стали. Реактор вакуумировали в течение 1 ч при 50°C, заполняли аргоном и охлаждали до комнатной температуры. В токе аргона в реактор помещали ампулу с навеской титанового прекатализатора. Реактор вакуумировали, вводили толуольный раствор активатора, нагревали до 30°C и закачивали рассчитанное количество пропилена, а затем этилена для достижения мольного отношения $\text{Э}/\text{П} = 0.7$ в растворе и необходимого давления мономеров в газовой фазе. Полимеризацию начинали введением в раствор катализатора, раздавливая ампулу с соответствующей навеской комплекса. Давление поддерживали постоянным добавлением этилена. Процесс останавливали введением в реак-

тор 5%-ного раствора соляной кислоты в этиловом спирте. Полимер промывали смесью вода/этанол, фильтровали и высушивали при температуре 60°C в вакуумном шкафу до постоянного веса.

Термополимеризация этилена, пропилена и 5-этилиден-2-норборнена. При тройной сополимеризации этилена, пропилена и 5-этилиден-2-норборнена методика проведения экспериментов та же. Отличие в том, что в реактор одновременно с толуольным раствором активатора вводили необходимое количество 5-этилиден-2-норборнена.

Характеризация сополимеров. Анализ образцов проводили методами ГПХ, ДСК, ИК-спектроскопией и РФА.

Гель-хроматограммы образцов сополимеров получали на хроматографе «Waters GPCV-2000» с использованием PLgel 5 μm MIXED-C колонки в 1,2,4-трихлорбензоле при 135°C. Для расчета молекулярных масс полученных полимеров использовали универсальную калибровочную зависимость, с учетом констант K и α в уравнении Марка-Хаувинка для полистирола и полиэтилена в 1,2,4-трихлорбензоле.

Температуру плавления и удельную теплоту плавления сополимеров определяли из данных ДСК. Измерения проводили на приборе MettlerToledo DSC-822E (Швейцария) с программным обеспечением STARe15. Запись термограммы состояла из трех циклов нагрев–охлаждение–нагрев в температурном интервале $-100\dots+170^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере со скоростью 10 град/мин. Характеристические температуры плавления и тепловые эффекты переходов плавления в табл. 1 приведены по данным второго нагрева.

Состав сополимеров определяли по ИК-спектрам пленок полимеров в соответствии с методиками [23, 24]. Измерения проводили на ИК-Фурье спектрометре Perkin-ElmerSpectrum 100.

Рентгеновские дифракционные картины пленок сополимеров были получены на дифрактометре ARLX'TRA (ThermoFisher scientific, Швейцария), оснащенном твердотельным детектором, с использованием схемы $\theta-\theta$ в диапазоне $5\text{--}50^\circ$ с шагом сканирования 0.02° . Время экспозиции составляло 1 с.

Физико-механические испытания полимерных образцов. Физико-механические испытания образцов сополимеров проводили на машине для испытания пластмасс 2166 P-5 при комнатной температуре в соответствии со стандартом ISO 37 (Dietype 1). Скорость растяжения образцов составляла 10 мм/мин. Физико-механические характеристики образцов определяли по усредненным значениям испытаний пяти образцов сополимера. Относительное остаточное удлинение при разрыве (EL) сополиме-

Таблица 1. Э/П- и Э/П/ЭНБ-сополимеризация на каталитических системах Ti–Cl/активатор и Ti–I/активатор

№ опыта	Катализатор	Активатор	Мономеры	[Ti], мкмоль	t, мин	A ^a	M _{np} ^б	M _w /M _n	Состав, П/ЭНБ ^в	T _{пл} , °C ^г	ΔH _д , Дж/г	χ ² , %	D ^и , нм	σ _p ^к , МПа	ε _p ^л , %
1	Ti–Cl	ММАО-12 Al/Ti = 1000	Э/П	7.95	18	192	17 ^е (88%)	1.9	7.3/0	87; 113; 123	53	54.1	10	2.6	5
2	Ti–Cl	ММАО-12 Al/Ti = 1000	Э/П/ЭНБ	9.67	47	41	25 ^е (70%)	3.9	10.5/1.2	86; 123	35.8	42.7	14	6.0	57
3	Ti–Cl	ТИБА + Ph ₃ СВ(C ₆ F ₅) ₄	Э/П	5.53	15.5	370	55	2.2	9.3/0	85; 119	57.6	36.2	14	4.4	460
4	Ti–Cl	ТИБА + Ph ₃ СВ(C ₆ F ₅) ₄	Э/П/ЭНБ	8.29	67.4	29	31 ^е (51%)	3.6	7.3/0.3	89; 120	39.3	37.2	14	11.0	150
5	Ti–I	ММАО-12	Э/П	5.57	5.7	2050	821 ^{е,ж} (56%)	2.8	19.7/0	100; 115	25	26.4	9	1.3	290
6	Ti–I	Al/Ti = 1000	Э/П/ЭНБ	4.87	60	62	55 (44 ⁹)	1.7	13.9/2	60	11	19.8	8	9.1	450
7	Ti–I	ММАО-12 Al/Ti = 1000	Э/П	6.73	4.5	2200	1391 ^{е,ж} (36%)	2.7	11/0	107; 124	54.8	29.7	18	1.9	46
8	Ti–I	ТИБА + Ph ₃ СВ(C ₆ F ₅) ₄ Al/Ti = 300 В/Ti = 1	Э/П/ЭНБ	4.87	90	1	75 (64%)	1.7	12/1	47; 93; 123	—	—	—	—	—
9	Ti–I	ТИБА + Ph ₃ СВ(C ₆ F ₅) ₄ Al/Ti = 300 В/Ti = 1	Э/П	9.74	35	74	100 ^е (53%)	—	19/0	101	6.6	22.4	7	0.8	360
10	Ti–I	ТИБА + В(C ₆ F ₅) ₃ Al/Ti = 300 В/Ti = 1	Э/П	9.04	36	59	62 (47%)	3.7	6/0	95 124	8	16.9	9	0.5	770
11	Ti–I	ТИБА + В(C ₆ F ₅) ₃ Al/Ti = 300 В/Ti = 5	Э/П/ЭНБ	8.23	41	13	—	—	13/2.7	93 125	16.4	33.7	14	7.6	550
12	Ti–I	Al _{внт} Al/Ti = 300	Э/П	8.81	55	9	—	—	9.4/0	91 123	4	4	12	4.9	520
13	Ti–I	ИБАО Al/Ti = 300	Э/П	4.63	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

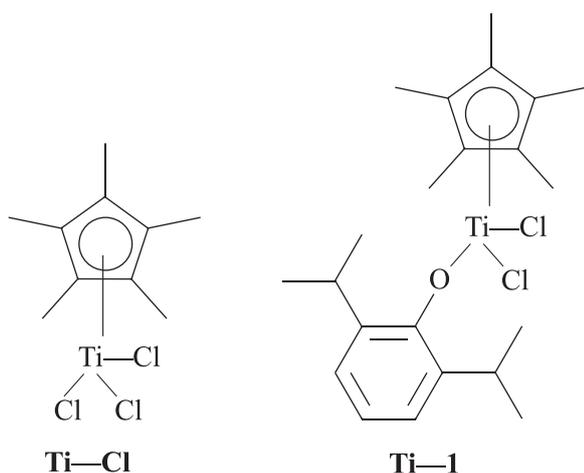
Э — этилен, П — пропилен, ЭНБ — 5-этилиден-2-норборнен. Условия реакции: растворитель толуол, 60 мл, T = 30°C; сополимеризация Э/П = 0.7/1, Э/П/ЭНБ = 4.7/4.3/1.

^a Активность в кг полимер/(моль·Ti·ч·атм); ^б средневесовая молекулярная масса растворимой части сополимера, кг/моль; в П/ЭНБ моль % в сополимере; ^г определено по максимуму пика плавления на втором прогреве образцов после перекристаллизации; ^д удельная теплота плавления; ^е образцы растворились частично, остается нерастворимая фракция сополимера, в скобках указан весовой % растворимой фракции от общего количества полимера; ^ж кривая ММР представлена двумя пиками. В скобках указан вклад каждой из составляющих; ^з степень кристалличности определены по соотношению площадей интерференционных интенсивностей кристаллической и аморфной фаз по данным РФА; ^и средний размер кристаллитов, определенный по данным РФА; ^к напряжение при разрыве; ^л удлинение при разрыве.

ров определяли по формуле: $EL = (l_1 - l_0)/l_0 \times 100$, где l_1 — длина рабочего участка разрушенного образца, измеренная из двух сложенных частей, l_0 — начальная длина рабочего участка испытываемого образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В исследовании каталитических процессов этилен-пропиленовой (двойной) и этилен-пропилен-5-этилиден-2-норборненовой (тройной) сополимеризации использовали титановые комплексы, представленный ниже:



Исследования каталитических свойств Ti-Cl и Ti-1 в двойной и тройной сополимеризации с использованием различных активаторов. Свойства получаемых сополимеров. Каталитические свойства комплексов Ti-Cl и Ti-1 в двойной (этилен/пропилен) и тройной (этилен/пропилен/5-этилиден-2-норборнен) сополимеризации с использованием различных активаторов, а также свойства полученных сополимеров представлены в табл. 1.

При активации катализатора Ti-Cl MMAO-12 ($[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2]_{0.95}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_{0.05}\text{AlO}]_n$), активность каталитической системы в двойной сополимеризации этилена с пропиленом (оп. 1) составляет 192 кг сополимера/(моль·Ti·ч·атм). В составе сополимера при мольном отношении сомономеров 0.7/1 в реакционной среде содержится около 7 моль % пропилена. В тройной сополимеризации при мольном соотношении сомономеров 4.7/4.3/1 (оп. 2) при прочих равных условиях активность падает почти в пять раз, что может быть связано как с меньшей реакционной способностью диена по сравнению с пропиленом, так и с возможными реакциями дезактивации катализатора. В составе сополимера, несмотря на снижение мольного отношения пропилена к этилену в реакционной среде по сравнению с двойной сополимеризацией от 1.43 до 0.91, наблюдается увеличение содержания

пропилена в сополимере до 10.5 моль %. Содержание диена около 1 моль %. При активации Ti-Cl ТИБА + $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ активность каталитической системы в двойной сополимеризации (оп. 3) и приблизительно в 2 раза выше, чем с MMAO-12, но снижается более чем в 10 раз в тройной сополимеризации (оп. 4). В составе двойного сополимера содержится около 9.3 моль % пропилена, а тройного сополимера — 7.3% пропилена, что приблизительно соответствует понижению его отношения к этилену в исходном растворе. Каталитическая система Ti-Cl с объемными боратным и MMAO-активаторами обеспечивает значительно меньшее внедрение диена, что, вероятно, является следствием более строгих стерических ограничений для вхождения диена в каталитически активный центр. Сходную картину наблюдали в тройной сополимеризации при низкой температуре на каталитической системе $\text{Cr}^*\text{TiMe}_3/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [7]. Аналогичные эффекты влияния диена в тройной сополимеризации (~10-кратное падение активности в тройной сополимеризации при введении диена) наблюдали и при использовании металлоценовых катализаторов, активированных MAO [25] или ТИБА/борат [26].

Кинетические кривые двойной и тройной сополимеризации на каталитических системах Ti-Cl/MMAO-12 и Ti-Cl/ТИБА + $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ представлены на рис. 1. В присутствии диена для системы с боратным активатором процесс сопровождается наиболее выраженной дезактивацией.

В сополимеризации этилена с пропиленом каталитическая система Ti-Cl/ТИБА + $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ формирует однородный сополимер с $M_w = 55\,000$ и узким коэффициентом полидисперсности $M_w/M_n = 2.2$ (оп. 3). При активации MMAO-12 образуется сополимер частично растворимый (88%) в условиях измерений ГПХ с $M_w = 17\,000$ и низким значением коэффициента полидисперсности $M_w/M_n = 1.9$ (оп. 1). Нерастворимая сверхвысокомолекулярная часть сополимера формируется на активных центрах другого типа, возможно в результате трансформации титанового катионного комплекса в ходе сополимеризации. В тройной сополимеризации комплекс Ti-Cl при активации как MMAO-12, так и ТИБА + $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ формирует более неоднородный сополимер (растворимая часть 70 и 51%, соответственно). Молекулярные массы растворимой части сополимеров имеют большие, чем у двойных сополимеров, значения, с большими коэффициентами полидисперсности (оп. 2 и 4). Кривые молекулярно-массового распределения растворимой фракции двойных и тройных сополимеров, полученных на комплексе Ti-Cl с различными активаторами представлены на рис. 2. На металлоценовых

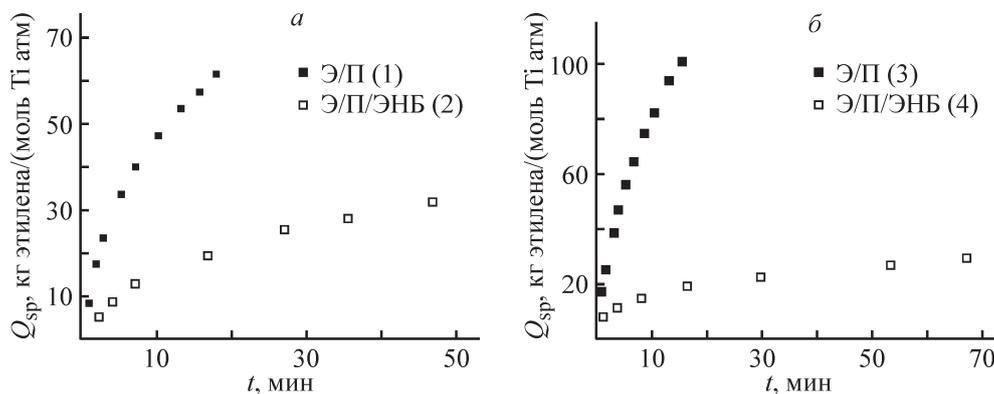


Рис. 1. Зависимость удельного расхода этилена (Q_{sp}) от времени на каталитических системах **Ti-Cl** с ММАО-12 и ТИБА + $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ в двойной и тройной сополимеризации: *a* — ММАО-12/ $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$; *б* — ТИБА + $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам опытов в табл. 1.

катализаторах с МАО и ТИБА + борат активаторами образуются однородные сополимеры с низким значением коэффициента полидисперсности [24, 25]. Это сравнение дает основание предполагать, что в исследуемых каталитических системах титановый комплекс подвержен трансформации с образованием различных активных центров, ответственных за образование низко- и высокомолекулярных сополимеров.

Как следует из табл. 1 и сопоставления рис. 1, каталитическая система **Ti-1** с активаторами ММАО-12 и ТИБА + $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ проявляет очень высокую активность в сополимеризации этилена с пропиленом, больше чем на порядок превышающую активность комплекса **Ti-Cl** при прочих равных условиях (оп. 5, 7 и 1, 3 в табл. 1). Комплекс с арилоксидным лигандом в процессе сополимеризации проявляет

также значительно большую стабильность (рис. 3). При активации ТИБА + $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ активность и стабильность системы крайне низки, что соответствует поведению метилированного аналога комплекса $\text{Cr}^*\text{TiMe}_2(\text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ при аналогичной активации в полимеризации гексена-1 [16]. Катализатор **Ti-1**, также проявил очень низкую активность в тройной сополимеризации. В двойной сополимеризации комплекс с арилоксидным лигандом обеспечивает существенно большее внедрение пропилена, чем комплекс **Ti-Cl** (сравните, например, пары опытов 2 (7.3% П), 5 (19.7% П) и 4 (9.3% П), 7 (11.0% П), см. табл. 1). В сополимеризации этилена с пропиленом были протестированы каталитические системы **Ti-1**, активированные эффективными для металлоценов активаторами: арилоксидом изобутилалюминия Al_{BHT} [18, 21] и изобутилалюмоксаном [17]. В комбинации с Al_{BHT} каталитическая система проявляет низкую активность, а при активации ИБАО — неэффективна (опыт 12 и 13, см. табл. 1). Возможным объяснением низкой эффективности активаторов является способность к активации только алкилированных металлокомплексов.

Характерной особенностью сополимеров, полученных с использованием катализатора **Ti-1** является бимодальность кривых ГПХ сополимеров, полученных с активаторами ММАО-12 и ТИБА + $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. Как отмечалось выше, фракционная неоднородность сополимеров (наличие нерастворимой сверхвысокомолекулярной фракции) наблюдали и для сополимеров, полученных с **Ti-Cl** (оп. 1, 2 и 4, см. табл. 1). В случае сополимеров, полученных с **Ti-1** образцы полностью растворялись в 1,2,4-трихлорбензоле (ТХБ) при 135°C. На рис. 4 представлены данные ГПХ для некоторых сополимеров. Разделение пиков и процентное содержание различных фракций представлены в

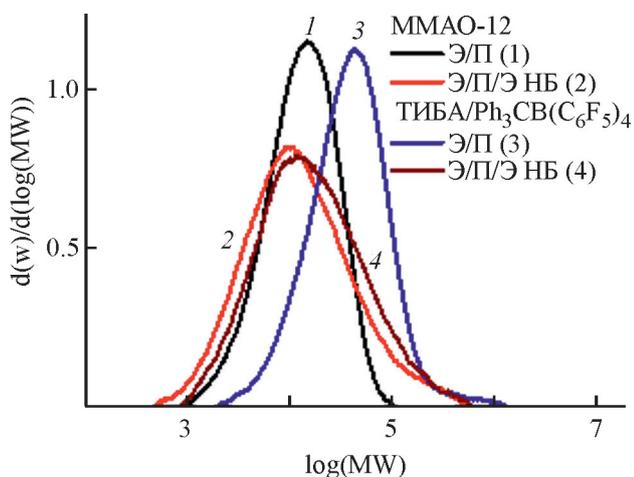


Рис. 2. Кривые ММР растворимых фракций двойных и тройных сополимеров, полученных на комплексе **Ti-Cl** с различными активаторами. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам опытов в табл. 1.

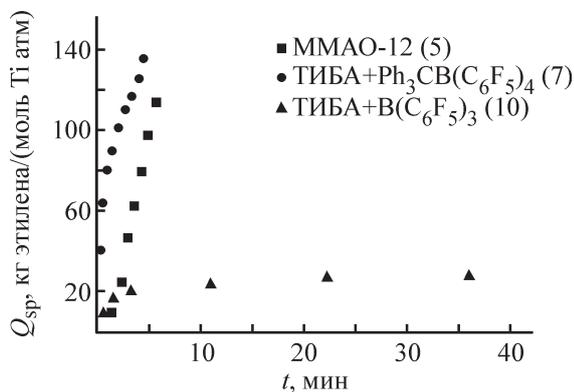


Рис. 3. Кинетика поглощения этилена на каталитической системе **Ti-1** в сополимеризации этилена с пропиленом при использовании сокатализаторов MMAO-12, ТИБА + $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ и ТИБА + $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам опытов в табл. 1.

табл. 1. Из рис. 4 и табл. 1 видно, что сополимеры, полученные с объемными активаторами (MMAO-12 и $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), бимодальны с коэффициентами полидисперсности для каждого из пиков близкими к 2. Это указывает на существование в этих каталитических системах двух различных типов активных центров, ответственных за формирование высокомолекулярного (M_w близкого к 1×10^6 г/моль) и низкомолекулярного (M_w $(33-45) \times 10^4$ г/моль) полимеров. Вклад каждого из пиков указан в табл. 1.

Дифференциальный фракционный состав сополимеров этилена с пропиленом, полученных на катализаторе **Ti-1** с различными активаторами, представлен на рис. 5. Интересно отметить, что вклад низкомолекулярных фракций (M_w , г/моль) 4 ($5 \times 10^4 - 1 \times 10^5$) и 5 ($1 - 5 \times 10^4$) значительно боль-

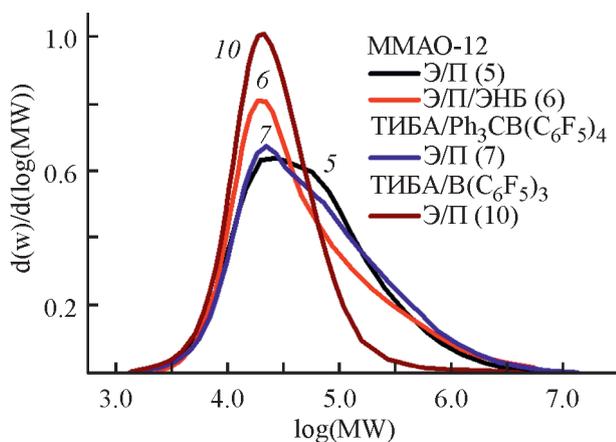


Рис. 4. Кривые ММР сополимеров, полученных на комплексе **Ti-1** с различными активаторами. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам опытов в таблице.

ше для сополимера, полученного с более прочным противоионом на основе $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, обеспечивающем наименьшее внедрение пропилена (6 моль %) (оп. 10, см. таблицу). Содержание фракции 3 ($1 \times 10^5 - 5 \times 10^5$) преобладает и приблизительно одинаково для всех трех сополимеров. Содержание высокомолекулярных фракций сополимеров, полученных с объемными активаторами MMAO-12 и $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 1 ($1 \times 10^6 - 1 \times 10^7$) и 2 ($5 \times 10^5 - 1 \times 10^6$), приблизительно одинаково и значительно выше, чем для сополимера, полученного с $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Эти результаты с учетом значительного уменьшения активности (приблизительно в 35 раз) и способности к внедрению пропилена указывают на значительный рост вероятности передачи цепи на активном центре **Ti-1**/ $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ по сравнению с менее прочными противоионами.

Следует отметить, что неоднородность большинства полученных сополимеров проявляется не только в данных ГПХ, но и в теплофизических характеристиках. В большинстве случаев кривые ДСК на первом прогреве представлены несколькими эндотермическими пиками (рис. 6). Интенсивность пиков значительно меньше для тройных сополимеров за исключением опыта 11. В процессе перекристаллизации на втором прогреве в условиях ДСК анализа происходит уменьшение количества пиков за счет исчезновения низкотемпературных. Значения температур плавления, определенных по максимумам эндотермических пиков после перекри-

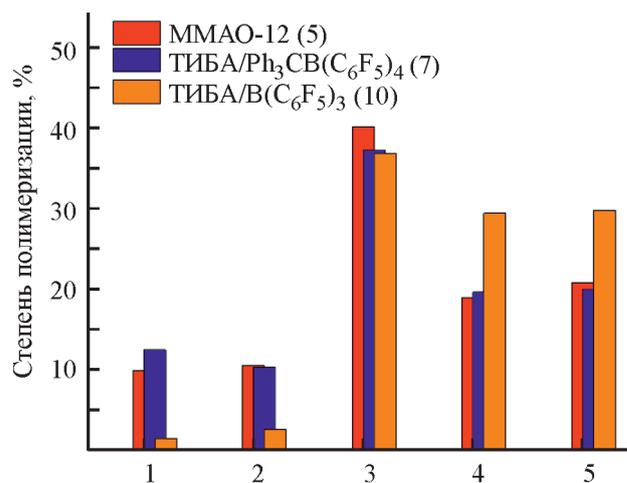


Рис. 5. Содержание различных фракций, растворимых в условиях ГПХ измерений, в сополимерах этилена с пропиленом, полученных на **Ti-1** с использованием различных активаторов.

Диапазоны: 1 — $1 \times 10^6 - 1 \times 10^7$, 2 — $5 \times 10^5 - 1 \times 10^6$, 3 — $1 \times 10^5 - 5 \times 10^5$, 4 — $5 \times 10^4 - 1 \times 10^5$, 5 — $1 - 5 \times 10^4$. Номера сополимеров на рисунке соответствуют номерам образцов из опытов в табл. 1.

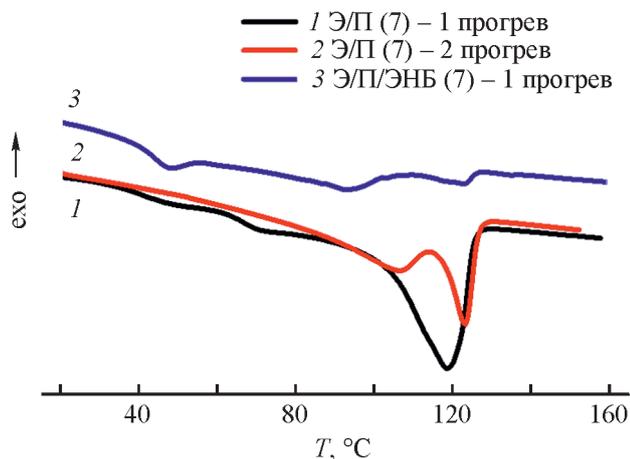


Рис. 6. Термограммы Э/П и Э/П/ЭНБ сополимеров полученных на каталитических системах $\text{Ti-1/ТИБА} + \text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. (оп. 7 и 8, табл. 1 соответственно).

сталлизации, приведены в табл. 1, колонка $T_{\text{пл}}$, °С. Представленные в табл. 1 значения удельной теплоты плавления (ΔH) определяли по суммарному тепловому эффекту.

Кристалличность сополимеров (колонка χ в табл. 1), определяемая соотношением интенсивностей кристаллической и аморфной фаз по данным РФА, выше для сополимеров, полученных на Ti-Cl (до 54%). Интересно отметить, что большую кристалличность сополимеров, формирующихся на Ti-Cl , имеют образцы с низкой молекулярной массой и малым количеством нерастворимой (сверхвысокомолекулярной) фракции, что, вероятно связано с большей подвижностью низкомолекулярных цепей, участвующих в рекристаллизации.

Размеры кристаллитов (D) оценивали с использованием уравнения Шеррера по спектрам РФА. Видно, что они малы и не зависят от степени кристалличности. Как будет показано ниже, ни степень кристалличности, ни размеры кристаллитов не являются факторами, однозначно определяющими физико-механические характеристики этих сополимеров.

Кристалличность сополимеров, полученных на Ti-1 , в которых отсутствует сверхвысокомолекулярная фракция, но которые также проявляют фракционную неоднородность, значительно ниже (~20–30%). Только в случае применения боранов в системе Ti-1 (оп. 9–11, см. табл. 1) наблюдается существенное увеличение кристалличности при введении диена в полимерную цепь (рис. 7), что отражается на прочностных свойствах тройных сополимеров.

Кривые растяжения и физико-механические характеристики сополимеров приведены на рис. 8 и в табл. 1. Можно отметить, что на начальном участке деформации, в целом, сополимеры, полученные на

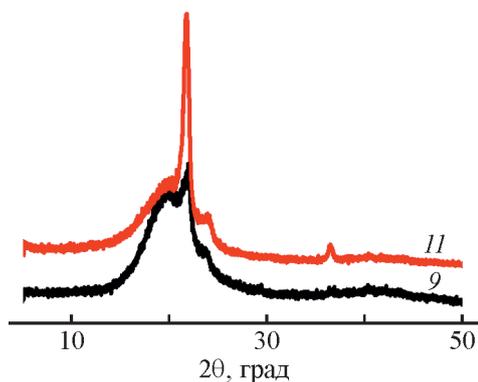


Рис. 7. Дифрактограммы Э/П и Э/П/ЭНБ сополимеров полученных на каталитических системах $\text{Ti-1/ТИБА} + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (оп. 9 и 11, табл. 1 соответственно).

комплексе Ti-Cl , и имеющие значительно большие значения кристалличности (40–60%), чем сополимеры, полученные на Ti-1 (20–30%), имеют более высокие значения модуля упругости. Начальные участки упругой деформации сополимеров, полученных на комплексе Ti-1 , зависят от различных факторов, таких как тип сополимера, кристалличность и каталитическая система, на которой они формировались. Исключение составляет сополимер этилена с пропиленом, полученный на каталитической системе Ti-Cl/MMAO-12 (оп. 1). Образец с самым низким содержанием фракции, нерастворимой в условиях ГПХ измерений (12%), самой низкой молекулярной массы ($M_w = 17000$) и максимальной кристалличности (54%) разрушается, не достигая предела текучести, при деформации около 5%. Тройной сополимер, полученный на этой каталитической

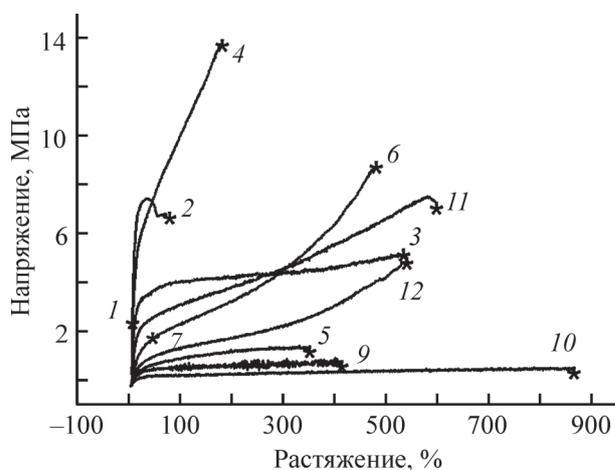


Рис. 8. Диаграммы растяжение — напряжение двойных и тройных сополимеров, полученных на комплексах Ti-Cl и Ti-1 с участием различных активаторов. Нумерация кривых соответствует сополимерам, представленным в табл. 1.

системе (оп 2) (содержание растворимой фракции 70%, $M_w = 25000$, кристалличность 43%) достигает предела текучести 7 МПа при деформации 36% и хрупко разрушается при дальнейшей деформации. Остальные сополимеры проявляют эластичные свойства при деформации выше предела текучести и их характеристики зависят от типа сополимера, кристалличности и каталитической системы, на которой были получены (значения σ_p и ε_p приведены в табл. 1).

Существенные изменения в виде кривых растяжения происходят при введении диена в реакционную среду. Во всех случаях для сополимеров, полученных на обоих катализаторах, наблюдается улучшение прочностных свойств (оп. 3 и 4). При появлении или увеличении доли нерастворимой фракции в сополимере, полученном на **Ti-Cl**, увеличивается напряжение до разрыва (оп. 2 и 4) и снижается растяжение (сравните оп. 3 и 4).

На **Ti-1** формируются полностью растворимые полимеры. Тройные сополимеры, полученные на **Ti-1** с ММАО-12 и борсодержащими активаторами (оп. 6 и 11), имеют вид кривых растяжения, близкий к эластомерам, при этом остаточная деформация образцов после растяжения до разрыва составляет $EL \sim 190\%$ и $EL \sim 300\%$ соответственно. Увеличение соотношения В/Тi (образцы 9 и 10) также влияет на механические свойства и приводит к получению двойных сополимеров с пределом растяжения до 770%.

В заключение отметим, что другие, эффективные в активации диметилированных металлоценовых комплексов активаторы, такие как ИБАО [17] и арилоксиды изобутилалюминия [18, 19] оказались недостаточно эффективными в каталитических системах с исследованными полусэндвичевыми комплексами титана. Образования сополимеров на этих каталитических системах с ИБАО не наблюдали. Сополимер этилена с пропиленом, полученный на **Ti-1** с активатором Al_{BHT} , в большей степени проявляет свойства эластомеров. При низком значении кристалличности (менее 10%) сополимер имеет низкий предел текучести и достаточно высокие прочностные свойства, а остаточная деформация составляет около 180% после растяжения до разрыва. Возможным объяснением такого поведения полимера может быть наличие большого количества зацеплений (запутанность цепей) в аморфной части полимера.

Проведенное исследование показывает, что использование различных полу-сэндвичевых комплексов титана с использованием различных алюминий- и борорганических активаторов в двойной и, особенно, в тройной сополимеризации, дает возможность получения сополимеров с широким спектром свойств. Мы предполагаем, что дальнейшие исследова-

ния будут направлены на синтез и исследование каталитических свойств новых полусэндвичевых комплексов титана с варьированием лигандов в арилокси фрагменте, изучение влияния условий проведения процессов сополимеризации (тип активатора, соотношение сомономеров, температуры и др.) для получения СКЭП и СКЭПТ с требуемыми эксплуатационными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы процессы сополимеризации этилена с пропиленом и терполимеризации этилен/пропилен/5-этилиден-2-норборнен на полусэндвичевых комплексах титана Cr^*TiCl_3 (**Ti-Cl**) и $Cr^*TiCl_2(O-2,6-Pr_2C_6H_3)$ (**Ti-1**), активированных разными активаторами (ММАО-12, ТИБА + $Ph_3CB(C_6F_5)_4$, ТИБА + $B(C_6F_5)_3$, изобутилалюмоксаном и арилоксидомизобутилалюминия). Активность каталитической на основе **Ti-Cl** систем в 2 раза выше с ТИБА + $Ph_3CB(C_6F_5)_4$ чем с ММАО-12, в то время как для **Ti-1** активности сопоставимы. Комплекс **Ti-1** проявляет большую стабильность в двойной сополимеризации с обоими активаторами, чем комплекс **Ti-Cl**. Активности каталитических систем в терполимеризации на порядок ниже, чем в двойной сополимеризации. Комплекс **Ti-1** в комбинации с эффективным активатором металлоценов — $(2,6-Bu_2,4-Me-PhO-Al)AlBu_2$ (Al_{BHT}) проявляет низкую активность в двойной сополимеризации, и неэффективен при активации ИБАО. В сополимерах, полученных на исследуемых каталитических системах с ММАО-12 и борсодержащими активаторами наблюдается фракционная неоднородность (одновременное образование сверхвысокомолекулярного и низкомолекулярного сополимеров), бимодальность кривых молекулярно-массового распределения и полимодальность пиков термограмм ДСК, что указывает на формирование нескольких типов активных центров в исследованных каталитических системах.

Представленные результаты указывают на перспективность продолжения исследований, направленных на синтез и изучение каталитических свойств новых полусэндвичевых комплексов титана с варьированием лигандов в арилокси фрагменте, установление причин полимодальности свойств полученных сополимеров, установление возможности активации метилированных производных комплексов ИБАО и арилоксидов изобутилалюминия, оптимизацию условий сополимеризации (тип активатора, соотношение сомономеров, температуры и др.) для получения СКЭП и СКЭПТ с требуемыми эксплуатационными свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Статья подготовлена по государственному заданию Министерства науки и высшего образования РФ, № гос. регистрации 124013000722-8.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Файнгольд Евгений Ефимович, к.х.н., в.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3332-3741>

Саратовских Станислав Львович, с.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2419-807X>

Жуков Сергей Александрович, студент ФФФХИ МГУ

ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-0624-1280>

Панин Андрей Николаевич, с.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6279-5975>

Жарков Игорь Владимирович, м.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6355-923X>

Бабкина Ольга Николаевна, к.х.н., с.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7803-5965>

Лашманов Никита Николаевич, аспирант, м.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-2598-3873>

Бравая Наталья Михайловна, к.х.н., зав.лаб.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7773-5521>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Baier M. C., Zuideveld M. A., Mecking S.* Post-metallocenes in the industrial production of polyolefins // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 9722–9744. <https://doi.org/10.1002/anie.201400799>
- Klosin J., Fontaine P. P., Figueroa R.* Development of group IV molecular catalysts for high temperature ethylene- α -olefin copolymerization reactions (CGC, DOW) // *Acc. Chem. Res.* 2015. V. 48. P. 2004–2016. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00065>
- Bravaya N. M., Faingol'd E. E., Sanginov E. A., Badamshina E. R.* Homogeneous group IVB catalysts of new generations for synthesis of ethylene-propylene-diene rubbers: a mini-review // *Catalysts.* 2022. V. 12. P. 704–718. <https://doi.org/10.3390/catal12070704>
- Stevens J. C., Timmers F. J., Wilson D. R., Schmidt G. F., Nickias P. N., Rosen R. K., Knight G. W., Lai S.-Y.* Constrained geometry addition polymerization catalysts, processes for their preparation, precursors therefor, methods of use, and novel polymers formed therewith // *Patent EP № 0416815 A2*, 13 March, 1991.
- Braunschweig H., Breitling F. M.* Constrained geometry complexes — synthesis and applications // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. P. 2691–2720. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.10.022>
- Murray M. C., Baird M. C.* Copolymerization of 1-hexene and ethylene catalyzed by the Ziegler catalyst $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000. V. 38. P. 3966–3976. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20001101\)38:21<3966::AID-POLA140>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20001101)38:21<3966::AID-POLA140>3.0.CO;2-4)
- Bavarian N., Baird M. C., Parent J. S.* EPDM synthesis by the Ziegler catalyst $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. P. 3248–3252. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20011101\)202:17<3248::AID-MACP3248>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20011101)202:17<3248::AID-MACP3248>3.0.CO;2-L)
- Tomotsu N., Ishihara N., Newman T. H., Malanga M. T.* Syndiospecific polymerization of styrene // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1998. V. 128. P. 167–190. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00171-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00171-4)
- Williams E. F., Michael C. Murray M. C., Baird M. C.* Oxidation state(s) of the active titanium species during polymerization of styrene to syndiotactic polystyrene catalyzed by $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, and $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ // *Macromolecules.* 2000. V. 33. P. 261–268. <https://doi.org/10.1021/ma991006f>
- Bryliakov K. P., Semikolenova N. V., Zakharov V. A., Talsi E. P.* ^{13}C -NMR study of Ti(IV) species formed by Cp^*TiMe_3 and Cp^*TiCl_3 activation with methylaluminoxane (MAO) // *J. Organomet. Chem.* 2003. V. 683. P. 23–28. [http://doi.org/10.1016/S0022-328X\(03\)00232-8](http://doi.org/10.1016/S0022-328X(03)00232-8)
- Nomura K., Naga N., Miki M., Yanagiand K. Imai A.* Synthesis of various nonbridged titanium(IV) cyclopentadienyl-aryloxy complexes of the type $\text{CpTi}(\text{OAr})\text{X}_2$ and their use in the catalysis of alkene polymerization. Important roles of substituents on both aryloxy and cyclopentadienyl groups // *Organometallics.* 1998. V. 17. P. 2152–2154. <https://doi.org/10.1021/om980106r>
- Nomura K., Naga N., Mikiand M., Yanagi K.* Olefin polymerization by (cyclopentadienyl)(aryloxy) titanium(IV) complexes-cocatalyst systems // *Macromolecules.* 1998. V. 31. P. 7588–7597. <https://doi.org/10.1021/ma980690f>
- Nomura K., Liu J., Padmanabhan S., Kitiyanan B.* Nonbridged half-metallocenes containing anionic ancillary donor ligands: new promising candidates as catalysts for precise olefin polymerization // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. V. 267. P. 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.11.006>
- Zhao W., Nomura K.* Design of efficient molecular catalysts for synthesis of cyclic olefin copolymers (COC) by copolymerization of ethylene and α -olefins with norbornene or tetracyclododecene // *Catalysts.* 2016. V. 6. P. 175–182. <https://doi.org/10.3390/catal6110175>
- Zhao W., Yan Q., Tsutsumi K., Nomura K.* Efficient norbornene (NBE) incorporation in ethylene/NBE copolymerization by half-titanocene catalysts containing

- chlorinated aryloxo ligands // *Organometallics*. 2016. V. 35. P. 1895–1905.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00242>
16. *Nomura K., Fudo A.* A study concerning the effect of organoboron compounds in 1-hexene polymerization catalyzed by $\text{Cp}^*\text{TiMe}_2(\text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$. Structural analysis for $\text{Cp}^*\text{TiMe}_2(\text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ and $\text{Cp}^*\text{TiMe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ // *Inorg. Chim. Acta*. 2003. V. 345. P. 37–43.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01371-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01371-3)
 17. *Bravaya N. M., Panin A. N., Faingol'd E. E., Saratovskikh S. L., Babkina O. N., Zharkov I. V., Perepelitsina E. O.* Isobutylaluminumoxanes as high-performance activators of $\text{rac-Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$ in copolymerization of ethylene with propylene and ternary copolymerization of ethylene, propylene, and 5-ethylidene-2-norbornene // *Polym. Bull.* 2016. V. 73. P. 473–491.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00289-015-1505-2>
 18. *Faingol'd E. E., Bravaya N. M., Panin A. N., Babkina O. N., Saratovskikh S. L., Privalov V. I.* Isobutylaluminum aryloxides as metallocene activators in homo- and copolymerization of olefins // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 133. P. 43276.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.43276>
 19. *Faingol'd E. E., Zharkov I. V., Bravaya N. M., Panin A. N., Saratovskikh S. L., Babkina O. N., Shilov G. V.* Sterically crowded dimeric diisobutylaluminum aryloxides: synthesis, characteristics, and application as activators in homo- and copolymerization of olefins // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 871. P. 86–95.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.07.001>
 20. *Faingol'd E. E., Saratovskikh S. L., Panin A. N., Babkina O. N., Zharkov I. V., Garifullin N. O., Shilov G. V., Bravaya N. M.* Ethylene/propylene and ethylene/propylene/5-ethylidene-2-norbornene copolymerizations on metallocene/(2,6-Bu₂PhO-)AlⁱBu₂ catalyst systems // *Polymers*. 2021. V. 220. P. 123559.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123559>
 21. *Faingol'd E. E., Saratovskikh S. L., Panin A. N., Babkina O. N., Zharkov I. V., Kapasharov A. T., Bubnova M. L., Shilov G. V., Bravaya N. M.* Synthesis and properties of ethylene/propylene and ethylene/propylene/5-ethylidene-2-norbornene copolymers obtained on $\text{Rac-Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2/\text{isobutylaluminum aryloxo}$ catalytic systems. // *Polymers*. 2023. V. 15. P. s487.
<https://doi.org/10.3390/polym15030487>
 22. *Faingol'd E. E., Saratovskikh S. L., Panin A. N., Babkina O. N., Zharkov I. V., Kapasharov A. T., Lashmanov N. N., Shilov G. V., Bravaya N. M.* Influence of reaction conditions on catalytic properties of $\text{rac-Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2/(2,6\text{-}i\text{Bu}_2\text{PhO-})\text{Al}^i\text{Bu}_2$ in ethylene–propylene copolymerization // *Polyolefins J.* 2023. V. 10. P. 205–210.
<https://doi.org/10.22063/poj.2023.3417.1270>
 23. ASTM D3900-05a. Standard Test Methods for Rubber-Determination of Ethylene Units in Ethylene-Propylene Copolymers (EPM) and in Ethylene-Propylene-Diene Terpolymers (EPDM) by Infrared Spectrometry, 2010.
 24. *Cran M. J., Bigger S. W.* Quantitative analysis of polyethylene blends by Fourier transform infrared spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 2003. V. 57. P. 928–932.
<https://doi.org/10.1366/000370203322258887>
 25. *Sobhanmanesh K., Hajizadeh A.* Comparative studies on ethylene/propylene/diene terpolymerization // *Iranian Polymer Journal*. 2004. V. 13. P. 257–262.
<https://www.sid.ir/paper/85918/en>
 26. *Ali A., Moradian J. M., Naveed A., Aziz T., Muhammad N., Maouche C., Guo Y., Yaseen W., Yassen M., Haq F., Hassan M., Fan Z., L. Guo L.* Progress toward polymerization reaction monitoring with different dienes: how small amounts of dienes affect ansa-zirconocenes/borate/triisobutylaluminum catalyst systems // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 3239.
<https://doi.org/10.3390/polym14163239>