

Дм. В. Муравлев, Дан. В. Муравлев, О. О. Сазонов,
И. М. Давлетбаева

ВЛИЯНИЕ АЛКОКСИСИЛАНОВЫХ ДОНОРОВ НА СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ И КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

Ключевые слова: полипропилен; катализаторы Циглера–Натта; внешние доноры; алкоксисиланы; стереоспецифичность; изотактичность; кинетика полимеризации.

Полипропилен относится к числу наиболее массово производимых термопластичных полимеров и занимает ведущие позиции среди полиолефинов благодаря сочетанию низкой плотности, высокой химической стойкости, удовлетворительных механических характеристик и технологичности переработки. Эксплуатационные свойства полипропилена в значительной степени определяются его микроструктурой, прежде всего степенью стереорегулярности и молекулярно-массовыми характеристиками. Формирование данных параметров происходит непосредственно на стадии полимеризации и зависит от природы каталитической системы и условий процесса. Внешние электронодонорные соединения являются одним из ключевых факторов, определяющих эффективность современных гетерогенных катализаторов Циглера–Натта в промышленной полимеризации пропилена. Алкоксисилановые доноры широко применяются в действующих технологиях производства полипропилена и используются для регулирования изотактичности, молекулярно-массовых характеристик и производительности процесса. В работе проведён анализ влияния строения и концентрации внешних алкоксисилановых доноров на стереоспецифичность активных центров и кинетические параметры полимеризации пропилена в присутствии $MgCl_2$ -поддержанных титаносодержащих катализаторов. Показано, что варьирование природы заместителей при атоме кремния, числа и типа алкоксигрупп позволяет целенаправленно изменять распределение активных центров по стереоспецифичности, скорость роста цепи и степень дезактивации центров. Установлено, что изменение концентрации донора приводит к закономерному изменению каталитической активности и степени изотактичности полимера, что напрямую отражается на его кристалличности, температуре плавления, механических свойствах и перерабатываемости. Обобщение литературных данных позволяет выделить структурные параметры алкоксисиланов, обеспечивающие оптимальный баланс между высокой каталитической активностью и повышенной стереорегулярностью полимера. Полученные выводы представляют интерес для направленной модификации каталитических систем и разработки промышленных процессов синтеза полипропилена с заданным комплексом свойств.

Dm. V. Muravlev, Dan. V. Muravlev, O. O. Sazonov,
I. M. Davletbaeva

INFLUENCE OF EXTERNAL ALKOXYSILANE DONORS ON THE STEREOSPECIFICITY AND KINETICS OF PROPYLENE POLYMERIZATION

Keywords: polypropylene; Ziegler–Natta catalysts; external donors; alkoxy silanes; stereospecificity; isotacticity; polymerization kinetics.

Polypropylene is one of the most widely produced thermoplastic polymers and holds a leading position among polyolefins due to its combination of low density, high chemical resistance, satisfactory mechanical properties, and processability. The performance properties of polypropylene are largely determined by its microstructure, primarily its degree of stereoregularity and molecular weight characteristics. These parameters are formed directly during the polymerization stage and depend on the nature of the catalytic system and process conditions. External electron donor compounds are among the key factors determining the performance of modern heterogeneous Ziegler–Natta catalysts in industrial propylene polymerization. Alkoxy silane donors are widely used in commercial polypropylene production technologies to regulate isotacticity, molecular weight characteristics, and overall process productivity. This work presents an analysis of the influence of the structure and concentration of external alkoxy silane donors on the stereospecificity of active centers and the kinetic parameters of propylene polymerization in the presence of $MgCl_2$ -supported titanium catalysts. It is shown that variation of the substituents at the silicon atom, as well as the number and type of alkoxy groups, enables purposeful control of the distribution of active centers with respect to stereospecificity, chain propagation rate, and the extent of center deactivation. It has been established that changes in donor concentration lead to systematic variations in catalytic activity and polymer isotacticity, which directly affect crystallinity, melting temperature, mechanical properties, and processability of polypropylene. A generalization of the available literature data makes it possible to identify structural parameters of alkoxy silanes that provide an optimal balance between high catalytic activity and enhanced stereoregularity of the polymer. The conclusions obtained are of practical importance for the rational design and optimization of catalytic systems and for the development of industrial polypropylene production processes with tailored material properties.

Введение

Полипропилен относится к числу наиболее массово производимых термопластичных полимеров и занимает ведущие позиции среди полиолефинов благодаря сочетанию низкой плотности, высокой хими-

ческой стойкости, удовлетворительных механических характеристик и технологичности переработки. Эксплуатационные свойства полипропилена в значительной степени определяются его микроструктурой, прежде всего степенью стереорегулярности и моле-

кулярно-массовыми характеристиками. Формирование данных параметров происходит непосредственно на стадии полимеризации и зависит от природы каталитической системы и условий процесса [1,2].

Промышленный синтез изотактического полипропилена осуществляется преимущественно с использованием гетерогенных катализаторов Циглера–Натта на основе соединений титана, иммобилизованных на носителе $MgCl_2$. Высокая активность и стереоспецифичность таких систем обусловлены сложным взаимодействием нескольких компонентов: титанового предшественника, магнийсодержащего носителя, алкилалюминиевого сокатализатора и электронодонорных соединений. Наличие различных типов активных центров обуславливает сложный характер кинетики полимеризации и формирование полимера с неоднородным распределением тактичности и молекулярной массы.

Существенную роль в регулировании активности и стереоспецифичности каталитической системы играют электронодонорные соединения, подразделяемые на внутренние и внешние. Если влияние внутренних доноров на формирование стереоспецифичных центров достаточно подробно изучено, то действие внешних доноров, вводимых непосредственно в процессе полимеризации, остаётся предметом активных исследований. Внешние доноры способны изменять распределение активных центров, влиять на скорость роста цепи, процессы дезактивации и реакции переноса цепи, что в совокупности отражается на молекулярно-массовых характеристиках и тактичности полимера [3-5].

Особое значение в промышленной практике имеют алкоксисилановые внешние доноры. Их использование позволяет существенно повысить изотактичность полипропилена и снизить содержание атактической (ксилорастворимой) фракции. Вместе с тем влияние строения алкоксисиланов — природы заместителей при атоме кремния, числа и типа алкоксигрупп — а также их концентрации в системе на кинетику полимеризации и распределение активных центров носит сложный и нередко нелинейный характер. Изменение концентрации внешнего донора может приводить как к росту стереоспецифичности, так и к снижению общей каталитической активности вследствие конкурентной координации на поверхности $MgCl_2$ и титановых центрах [1].

Несмотря на наличие значительного объёма экспериментальных и теоретических исследований, данные о взаимосвязи между структурными параметрами алкоксисилановых доноров, их концентрацией и кинетическими характеристиками процесса остаются фрагментарными и требуют систематизации с учётом современных представлений о природе активных центров катализаторов Циглера–Натта.

Целью настоящей работы является анализ влияния строения и концентрации внешних алкоксисилановых доноров на стереоспецифичность активных центров и кинетику полимеризации пропилен в системах $MgCl_2$ -поддержанных титансодержащих катализаторов, а также выявление структурных факторов, обеспечивающих оптимальный баланс между

высокой каталитической активностью и заданными свойствами полипропилена.

Активные центры катализатора и их значение для промышленной полимеризации

Стереоспецифичность полимеризации пропилен в катализаторах Циглера–Натта определяется распределением активных центров по их способности формировать изотактическую последовательность звеньев. В промышленной практике наличие центров различной природы приводит к образованию полимера с неоднородной микроструктурой, что отражается на содержании ксилорастворимой фракции, степени кристалличности и молекулярно-массовых характеристиках продукта [1,6-8].

Активные центры в гетерогенных системах не являются идентичными: они различаются по активности, стереоспецифичности и чувствительности к водороду. Часть центров обеспечивает высокую скорость роста цепи, но формирует полимер с пониженной изотактичностью; другие характеризуются более выраженной стереоселективностью, однако могут обладать меньшей активностью. Итоговые свойства полимера определяются соотношением этих типов центров.

Для промышленного процесса принципиально важно не только повышение общей активности катализатора, но и контроль: степени изотактичности (снижение XS), молекулярно-массового распределения, показателя текучести расплава (ПТР), чувствительности на водород и так далее [9-10].

Даже незначительное перераспределение доли стереоспецифичных центров способно привести к существенному изменению кристалличности, температуры плавления и механических характеристик полипропилена. Одновременно изменение активности отдельных типов центров отражается на скорости полимеризации, тепловыделении и управляемости процесса.

Внутренние доноры формируют первичную структуру поверхности $MgCl_2$ и закладывают базовую стереоспецифичность системы. Однако окончательная селективность и кинетические параметры в условиях реального процесса во многом определяются действием внешних доноров. Именно они способны изменять соотношение активных центров, регулировать их активность и влиять на процессы переноса цепи [11,12].

В этой связи анализ влияния строения и концентрации внешних алкоксисилановых доноров представляет особую практическую значимость, поскольку позволяет установить взаимосвязь между рецептурой каталитической системы и технологическими показателями промышленной полимеризации пропилен.

Влияние внешнего донора на каталитическую систему Циглера–Натта

В системах катализаторов Циглера–Натта в качестве внешних электронных доноров было исследовано широкое разнообразие соединений, включая эфиры бензойной кислоты, органические амины, алкоксисиланы, диэфиры, силиловые эфиры диолов и

аминосиланы [2,8-13]. Несмотря на значительное число изученных классов доноров, наибольшее промышленное применение в технологии получения полипропилена получили алкоксисиланы, что обусловлено их высокой эффективностью влияния на свойства полимера.

Основная функция внешнего донора заключается в его локализации вблизи активного титанового центра, где он способен оказывать влияние на регио- и стереоселективность каталитических центров. В частности, алкоксисилан, выступая в роли внешнего электронного донора, эффективно модулирует стереоспецифичность полимеризации пропилена за счёт изменения окружения активного центра и перераспределения вклада различных типов центров в общий процесс роста цепи. Для полимеризации пропилена характерны энергии активации порядка ~10 ккал/моль, что несколько выше по сравнению с полимеризацией этилена, и делает влияние донорных добавок на элементарные стадии процесса особенно значимым [8,7,13].

Помимо воздействия на стереоспецифичность, внешние доноры способны существенно влиять на каталитическую активность, молекулярную массу полимера и его чувствительность к водороду. На практике это проявляется в изменении реологических характеристик полипропилена, в частности показателя текучести расплава (ПТР).

Следует отметить, что внешний алкоксисилановый донор, как правило, реализует не один, а несколько конкурирующих эффектов одновременно. В

литературе традиционно выделяют селективное подавление атактических активных центров и «реформатирование» части менее селективных центров в более изоспецифичные. Вместе с тем при избыточной концентрации внешнего донора возможно развитие противоположного эффекта, связанного с частичной дезактивацией изоспецифичных центров и снижением общей каталитической активности.

Влияние структуры внешнего донора на полимеризацию пропилена было подробно исследовано в ряде работ. Так, Кашьяп и соавторы [14] изучили действие шести различных алкоксисилановых доноров на процесс полимеризации пропилена (таблица 1). Показано, что использование доноров диэтоксисилациклопентана и диэтоксисилациклогексана приводит к формированию полимеров с более высокой степенью изотактичности, что выражается в снижении доли ксилорастворимой фракции и уменьшении ПТР по сравнению с системой без внешнего донора. При этом максимальная каталитическая активность была зафиксирована в присутствии донора дициклопентилдиметоксисилана, тогда как минимальная — при использовании диэтоксисилилциклогексана. На основании полученных данных авторы сделали вывод о том, что целенаправленное изменение химического строения внешнего алкоксисиланового донора позволяет эффективно регулировать как производительность катализатора, так и физико-механические характеристики получаемого полипропилена.

Таблица 1 – Влияние структуры силанового донора на активность катализатора и свойства полученного полимера

Table 1 – Effect of the silane donor structure on catalyst activity and the properties of the resulting polymer

Внешний донор	Активность, кг ПП/г кат	Растворимость в ксилоле, масс. %	ПТР, г/10 мин
Дициклопентилдиметоксисилан	8,4	1,8	1,1
Дифенилдиметоксисилан	7,1	4,4	9,5
Циклогексилметилдиметоксисилан	7,0	3,2	8,2
Н-пропилтриметоксисилан	5,0	4,6	15,0
Диэтоксисилациклопентан	3,4	9,7	32,0
Диэтоксисилациклогексан	2,9	15,1	19,0
Без ED	3,5	27,0	высокий

Условия реакции: полимеризация проводилась в среде гексана (суспензионная полимеризация) при температуре 70 °С, общем давлении 5 кг · см⁻², молярном соотношении Al/Ti = 500, Al/ED = 30.

Так, в работе И. Салахова и соавторов [15] было изучено влияние ряда метокси- и этоксисиланов в качестве внешних доноров на полимеризацию пропилена в жидком мономере с использованием нанесённого титан-магниевого катализатора (таблица 2). Показано, что введение алкоксисилановых доноров в систему полимеризации приводит к резкому увеличению степени изотактичности полипропилена по сравнению с системой без внешнего донора (до 92–98 % против ~66 %). При этом установлено, что увеличение числа и объёма алкоксильных групп, а также уменьшение размеров алкильных заместителей у атома кремния сопровождается снижением каталитической активности, стереоспецифичности и молеку-

лярной массы полимера. Напротив, наличие объёмных заместителей в структуре алкоксисилана оказывает положительное влияние на активность и изоспецифичность титан-магниевого катализатора. Отмечено также, что присутствие двойной связи в заместителе приводит к снижению активности катализатора, тогда как введение атома азота (при одинаковом наборе алкоксигрупп) способствует росту изотактичности и кристалличности полипропилена, а также улучшению его механических характеристик, включая модуль упругости при изгибе и прочность.

Сходные закономерности были выявлены Чжоу и соавторами [16], исследовавшими влияние серии салицилатных доноров на гетерогенную полимеризацию пропилена в системах Циглера–Натта (рис. 1).

Установлено, что последовательное увеличение стericкого объёма алкильных заместителей в структуре донора (от SID1 к SID5) приводит к одновременному росту каталитической активности и степени

изотактичности получаемого полимера, что подтверждает ключевую роль пространственных факторов в формировании изоспецифичных активных центров (таблица 3).

Таблица 2 – Влияние различных силановых доноров на активность катализатора и свойства полученного полимера

Table 2 – Effect of various silane donors on catalyst activity and the properties of the resulting polymer

Внешний донор	Активность, кг ПП/г кат	И.И., %	ПТР, г/10 мин	ММР,	T _{пл} , °C
DCPDMS	56	98,1	2,0	4,3	170,5
DIPDMS	53	97,0	3,5	4,5	169,8
CHMDMS	50	96,8	7,0	4,1	169,1
DIBDMS	51	96,2	12	4,1	167,8
DPDMS	44	96,1	14,8	5,0	167,2
n-PTMS	39	96,0	14,2	4,7	164,7
DEATES	40	95,3	30	4,5	167,0
IBTES	42	94,6	29	4,3	164,5
VTES	20	92,5	16	4,2	163,2
TES	31	91,8	86	4,7	163,7
Без ED	34	66,3	50	4,2	161,9

Условия полимеризации: $m_{\text{пропилена}} = 1300$ г; $m_{\text{кат}} = 10$ мг; $Al/Ti = 1300$ моль; $Al/Si = 20$ моль; $V_{\text{водорода}} = 3.5$ л; Полимеризация проводилась при 70 °C в течении 2 часов.

Таблица 3 – Влияние ряда салицилатных доноров на активность катализатора и свойства полученного полимера

Table 3 – Effect of various salicylate donors on catalyst activity and the properties of the resulting polymer

Внешний донор	Активность, кг ПП/г Ti ⁻¹	Изотактический индекс (I.I), %
SID-1	660	96,3
SID-2	1370	96,9
SID-3	1030	98,0
SID-4	2410	98,6
SID-5	2370	97,7

Условия реакции: полимеризация проводилась в массе пропилена при температуре 70°C и перемешивании 300 об/мин в течении 1 часа. Катализатор брали в количестве 20 мг, ТЭА 12 ммоль в растворе н-гексана и 0,39 ммоль донора.

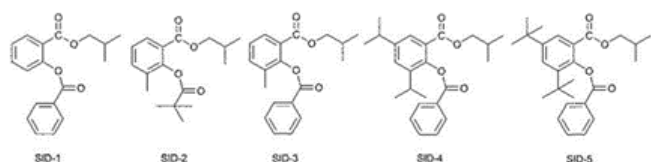


Рис. 1 – Структура пяти различных салицилатных доноров

Fig. 1 – Structures of five different salicylate donors

Обобщение данных многочисленных исследований [18-24] показывает, что максимальная стереоспецифичность каталитических систем достигается при использовании алкоксисиланов, содержащих не менее двух метоксигрупп и объёмные алкильные заместители у атома кремния [21]. Сеппяля и соавторы [20,21] в рамках систематического исследования серии моно-, ди- и триметокси-, этокси- и пропоксисиланов установили, что степень изотактичности и выход полимера существенно зависят как от числа и размера алкоксигрупп, так и от пространственных характеристик заместителей у атома кремния.

В работе Прото и соавторов [23] проведено сравнение эффективности алкоксисиланов и объёмных

вторичных алифатических аминов в качестве внешних доноров в системах $TiCl_4/DBP/MgCl_2$ и $TiCl_4/EB/MgCl_2$. Показано, что алкоксисиланы и вторичные амины демонстрируют сходное каталитическое поведение и обеспечивают высокую степень изотактичности полипропилена, что свидетельствует о близких механизмах их влияния на активные центры.

Особый интерес представляют азотсодержащие алкоксисиланы, описанные в патентных работах Икеучи и соавторов [19]. Было показано, что введение полициклических фрагментов с атомом азота в структуру алкоксисилана способствует формированию полипропилена с высокой степенью изотактичности, а также позволяет эффективно регулировать молекулярно-массовое распределение полимера за счёт изменения природы гетероатомного фрагмента донора.

Механизмы действия внешних доноров были детально проанализированы Нористи и соавторами [25], которые показали, что при взаимодействии титан-магниевого катализатора с триэтилалюминием происходит частичное замещение внутренних доноров внешними, включая алкоксисиланы. Различия в каталитическом эффекте различных доноров объясняются их способностью к селективной дезактива-

ции преимущественно нестереоспецифичных активных центров, а также различной устойчивостью образующихся донорно-каталитических комплексов на поверхности $MgCl_2$. Наиболее эффективными оказываются доноры с высокой электронной плотностью и массивными алкильными заместителями, которые обеспечивают прочную координацию и препятствуют десорбции донора вследствие образования комплексов с триалкилалюминием.

Согласно предположениям, алкоксисиланы, функционирующие в качестве внешних доноров (ED), адсорбируются на поверхности хлорида магния вблизи активных центров каталитической системы и оказывают значительное стерическое воздействие, способствуя формированию стереорегулярной структуры растущей полимерной цепи.

Чедвик и соавт. [26] исследовали свойства полипропилена, синтезированного с использованием различных внешних доноров, методами TREF (температурно-возрастающее элюиционное фракционирование), ГПХ (гель-проникающая хроматография) и ядерного магнитного резонанса по углероду-13. На основе полученных данных они пришли к выводу, что различия в стереорегулярности и молекулярно-массовом распределении полимеров обусловлены степенью лабильности координации доноров в непосредственной близости от активных центров. В частности, нестабильная (лабильная) координация донора приводит к увеличению числа стереодефектов в макромолекулярной цепи, а также способствует уменьшению средней молекулярной массы за счёт усиления процессов переноса цепи, характерных для центров с пониженной региоселективностью и стереоселективностью.

Анализ экспериментальных и теоретических данных показывает, что внешние алкоксисилановые доноры в титан-магниевых катализаторах являются эффективным инструментом тонкой настройки стереоспецифичности и кинетики полимеризации пропилена. Их влияние не сводится к простому «усилению изотактичности», а реализуется через сложное перераспределение вклада различных типов активных центров в общий процесс роста цепи.

В большинстве исследованных систем введение внешнего донора приводит к существенному снижению доли атактических и малостереорегулярных фракций, что отражается в росте индекса изотактичности и уменьшении ксилорастворимой части полимера. Этот эффект связывают прежде всего с селективным подавлением нестереоспецифичных активных центров и/или с модификацией их локального окружения в сторону более изоспецифичного режима встраивания мономера [26].

Одновременно показано, что внешний донор оказывает заметное влияние на каталитическую активность, молекулярную массу и чувствительность системы к водороду. В зависимости от химического строения алкоксисилана эти эффекты могут проявляться как в виде роста активности, так и в виде её снижения, что подчёркивает конкурирующий характер процессов стабилизации активных центров и их частичной дезактивации при избыточном или неудачно подобранном доноре.

Структурные факторы внешнего донора играют ключевую роль в формировании наблюдаемых эффектов. Экспериментальные данные указывают, что увеличение числа и размеров алкоксигрупп, а также неблагоприятная стерическая конфигурация заместителей у атома кремния могут приводить к снижению стереоспецифичности и усилению цепных переносов. Напротив, алкоксисиланы, содержащие две алкоксигруппы и объёмные, но структурно «верные» алкильные заместители, как правило, обеспечивают оптимальное сочетание высокой изотактичности и приемлемой активности.

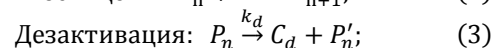
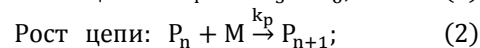
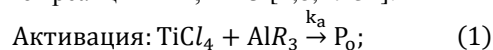
Связь между строением внешнего донора, молекулярной массой и показателем текучести расплава указывает на существенное влияние ED на элементарные стадии обрыва и переноса цепи, включая реакцию с водородом. Более лабильная координация донора вблизи активного центра способствует усилению процессов переноса, что приводит к снижению средней молекулярной массы и росту ПТР, тогда как более устойчивые донорно-каталитические комплексы стабилизируют рост цепи.

В совокупности представленные данные подтверждают, что действие внешних алкоксисилановых доноров определяется балансом электронных и стерических факторов, задающих прочность, динамику и селективность их взаимодействия с компонентами каталитической системы ($MgCl_2$, Ti-центры и AlR_3). Именно этот баланс определяет эффективность подавления нестереоспецифичных центров полимеризации и формирование изоспецифичных активных центров.

Таким образом, целенаправленный структурный дизайн внешних алкоксисилановых доноров представляет собой ключевой подход к управлению стереоспецифичностью, кинетикой и молекулярно-массовыми характеристиками полипропилена в промышленных процессах.

Кинетика полимеризации пропилена

С кинетической точки зрения скорость полимеризации в системах Циглера–Натта может быть формально описана совокупностью элементарных стадий активации, роста и дезактивации активных центров. В простейшем приближении данный процесс представляют реакциями 1, 2 и 3 [2,8,27-31]:



где $TiCl_4$ – предшественник активных центров, AlR_3 – сокатализатор, k_a, k_p, k_d – константы скорости активации, роста и дезактивации соответственно, P_0 – активный центр катализатора, M – молекула мономера, P_n – полимерная цепь длиной n , C_d – дезактивированный центр катализатора, P'_n – конечная цепь полимера длиной n .

Следует подчеркнуть, что подобное описание представляет собой сильное упрощение реального поведения гетерогенных катализаторов Циглера–Натта. Эти системы характеризуются наличием нескольких типов активных центров, каждый из которых обладает собственным набором кинетических

параметров. В связи с этим параметры k_a, k_p и k_d , определяемые в рамках данной модели, следует рассматривать как кажущиеся кинетические константы, усреднённые по совокупности центров.

Скорость полимеризации, R_p , находят по формуле 4:

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot \sum_{n=0}^{\infty} [P_n] = k_p \cdot [M] \cdot Y^0; \quad (4)$$

где $[M]$ – молярная концентрация мономера в реакции полимеризации, Y^0 – суммарная концентрация активных центров, способных к присоединению мономера.

Изменение Y^0 во времени описывается уравнением 5 [27]:

$$\frac{dY^0}{dt} = k_a \cdot [AlR_3] \cdot [TiCl_4] - k_d \cdot Y^0; \quad (5)$$

Для нахождения $[TiCl_4]$ используется уравнение 6:

$$\frac{d[TiCl_4]}{dt} = -k_a \cdot [AlR_3] \cdot [TiCl_4]; \quad (6)$$

Принимая во внимание, что сокатализатор присутствует в значительном избытке, произведение $k_a \cdot [AlR_3]$ можно считать постоянным (формула 7):

$$k_a \cdot [AlR_3] = K_a = \text{const}; \quad (7)$$

Интегрирование уравнения 6 с условием, что в начальный момент реакции (при $t = 0$) $[TiCl_4]_{t=0} = [TiCl_4]_0$:

$$[TiCl_4] = [TiCl_4]_0 \cdot e^{(-K_a \cdot t)}; \quad (8)$$

Уравнение 8 можно подставить в уравнение 5, что приводит к выражению уравнения 9:

$$\frac{dY^0}{dt} = K_a \cdot [TiCl_4]_0 \cdot e^{(-K_a \cdot t)} - k_d \cdot Y^0; \quad (9)$$

Интегрирование уравнения 9 с использованием начального условия $Y_{t=0}^0 = 0$ даст уравнение 10:

$$Y^0 = \frac{[TiCl_4]_0 \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-K_a \cdot t \left(1 - \frac{k_d}{K_a}\right)\right]\right\} \cdot e^{(-k_d \cdot t)}}{1 - \left(\frac{k_d}{K_a}\right)}; \quad (10)$$

Наконец, подставляя уравнение 10 в уравнение 4, получаем выражение для скорости полимеризации:

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot Y^0; \quad (11)$$

Экспериментальную скорость полимеризации можно рассчитать, зная скорость потребления мономера в молях за время реакции (уравнение 12):

$$R_p^{\text{экс}} = \frac{dM}{dt}; \quad (12)$$

Уравнение 12 можно аппроксимировать на экспериментальную скорость потребления мономера для оценки кажущихся констант скорости активации, роста и дезактивации (K_a, k_d, k_p) (формула 13). Это достигается путем минимизации суммы квадратов разностей между экспериментальной и теоретической скоростью потребления мономера.

$$\min_{k_p, K_a, k_d} \sum [R_p^{\text{экс}} - R_p]^2; \quad (13)$$

Совместное использование данного уравнения с законом Аррениуса даёт возможность определить кажущиеся энергии активации и предэкспоненциальные множители (управление 14, 15):

$$k_j = A_j \cdot e^{\left(\frac{E_j}{RT}\right)}; \quad (14)$$

$$\min_{A_j, E_j} \sum \sum [(R_p^{\text{экс}} - R_p)^2] \quad (15)$$

где j – индекс, которым можно обозначить активацию, рост и дезактивацию, T – температура.

Начальная концентрация катализатора в реакторе, $[TiCl_4]_0$ рассчитывалась по формуле 16:

$$[TiCl_4]_0 = \frac{m_c \cdot f_{Ti}}{M_{Ti} \cdot V}; \quad (16)$$

где V – объем реакционной среды в полимеризационном реакторе, m_c – масса катализатора, добавленного в реактор, f_{Ti} – массовая доля титана в катализаторе, а M_{Ti} – молярная масса титана.

Наконец, среднечисленная молекулярная масса полученного полипропилена (\bar{M}_n) задается отношением скорости реакции роста (R_p), к общей скорости передачи цепи (R_t) (формула 17):

$$\bar{M}_n = MM_p \cdot \frac{R_p}{R_t} \quad (17)$$

где MM_p – молярная масса пропилена.

Общая скорость передачи цепи определяется по уравнению 18:

$$R_t = (k_{tH}[H_2] + k_{tAl}[Al] + k_{tM}[M] + k_{t\beta}) \cdot Y^0; \quad (18)$$

где $k_{tH}, k_{tAl}, k_{tM}, k_{t\beta}$ – кажущиеся константы скорости передачи цепи на водород, сокатализатор, мономер и β -гидридное отщепление соответственно, а $[H_2], [Al]$ и $[M]$ – молярные концентрации водорода, кокатализатора и мономера соответственно.

На основе данной кинетической схемы Альшайбан и соавторы [27] количественно оценили влияние водорода и внешних доноров на кажущиеся константы активации, роста, дезактивации и передачи цепи при полимеризации пропилена с катализатором Циглера–Натта четвертого поколения. Показано, что в отсутствие внешнего донора вклад дезактивации является максимальным, что авторы связывают с более быстрой дезактивацией неспецифичных активных центров по сравнению с изоспецифичными.

Добавление водорода приводит к увеличению скорости полимеризации как в присутствии, так и в отсутствие внешнего донора. Предполагается, что данный эффект обусловлен освобождением «спящих» центров после 2,1-встраиваний. Внешний донор, в свою очередь, увеличивает долю изоспецифичных центров за счёт неспецифичных, однако эти центры также могут участвовать в 2,1-встраиваниях, что объясняет наблюдаемое замедление скорости полимеризации в системах с донором без водорода по сравнению с системами, содержащими водород (таблица 4).

Нужно отметить, что кажущиеся энергии активации практически не зависят от присутствия внешнего донора или водорода, что указывает на сохранение фундаментального механизма роста цепи. Влияние донора и водорода проявляется преимущественно через изменение предэкспоненциальных множителей, отражающих перераспределение типов активных центров.

Таблица 4 – Влияние внешнего донора и водорода на кинетику полимеризации пропилена

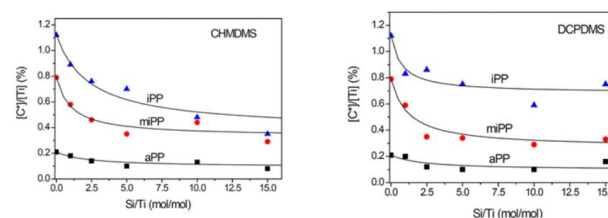
Table 4 – Effect of an external donor and hydrogen on the kinetics of propylene polymerization

T, °C	Донор	Al/Ti	Si/Ti	$[TiCl_4]_0, 10^{-5}$ моль/л	Производительность г ПП/мг кат·мин
60	(D,-) ₁	904	1,5	3,8	7,44
	(D,-) ₂	964	1,5	3,6	8,14
	(-,) ₁	945	0,0	3,7	6,45
	(-,) ₂	917	0,0	3,8	6,35
	(D,H) ₁	852	1,4	4,1	17,73
	(D,H) ₂	831	1,4	4,3	16,85
	(-,H) ₁	964	0,0	3,6	7,81
	(-,H) ₂	965	0,0	3,6	8,89
70	(D,-) ₁	859	1,3	4,2	7,96
	(D,-) ₂	910	1,3	4,0	6,86
	(-,) ₁	889	0,0	3,9	7,07
	(-,) ₂	918	0,0	3,8	6,25
	(D,H) ₁	815	1,3	4,2	16,84
	(D,H) ₂	771	1,3	4,5	15,79
	(-,H) ₁	838	0,0	4,1	7,62
	(-,H) ₂	793	0,0	4,4	9,91

Более детальный подход к анализу влияния внешних доноров на кинетику полимеризации был реализован в работе Сянь-жуна Шэна [28], где отдельно были рассчитаны константы скорости роста цепи k_p для активных центров, формирующих атактический (aPP), среднеизотактический (miPP) и изотактический (iPP) полипропилен. Кроме того, в данной работе было систематически исследовано влияние концентрации внешнего электронного донора типа $R_1R_2Si(OMe)_2$ на каталитическую активность систем $TiCl_4/ID/MgCl_2$.

Показано, что добавление внешнего донора может приводить как к снижению, так и к увеличению общей скорости полимеризации пропилена. Такой разнонаправленный эффект объясняется конкуренцией двух процессов: уменьшением общего числа активных центров вследствие их частичной дезактивации и одновременным увеличением константы скорости роста цепи k_p для части оставшихся центров. Таким образом, наблюдаемая активность катализатора является результатом баланса между концентрацией активных центров и их индивидуальной кинетической эффективностью.

В работе [28] полипропилен был разделён на три фракции — атактическую (aPP), среднеизотактическую (miPP) и изотактическую (iPP) — в порядке возрастания стереорегулярности с использованием методов растворения и экстракции. Было установлено, что относительное количество активных центров, нормированное на содержание титана ($[C^*]/[Ti]$), для всех трёх фракций уменьшается с увеличением молярного соотношения Si/Ti в диапазоне от 0 до 15. При этом даже при высоких значениях Si/Ti величина ($[C^*]/[Ti]$) выходит на плато, оставаясь отличной от нуля, что указывает на сохранение части каталитически активных центров (рис. 2) [28].

Рис. 2 – Влияние двух доноров на количество трёх групп активных центров ($[C^*] = [Ci^*], [Cm^*]$ или $[Ca^*]$) в процессе полимеризации пропиленаFig. 2 – Effect of two donors on the number of three groups of active sites ($[C^*] = [Ci^*], [Cm^*],$ or $[Ca^*]$) during propylene polymerization

Наблюдаемое изменение концентрации активных центров в зависимости от соотношения Si/Ti авторы объяснили с использованием механистической модели, основанной на конкурентной и обратимой координации молекулы внешнего донора либо с центральным атомом титана активного центра, либо с атомом магния, расположенным в непосредственной близости от титана на поверхности $MgCl_2$. В рамках данной модели координация ED с атомом Ti приводит к дезактивации активного центра, тогда как координация с атомом Mg формирует центры, сохраняющие каталитическую активность, но характеризующиеся изменёнными k_p и стереоспецифичности [28,29].

Для количественного описания этих процессов были определены константы равновесия координации ED с титаном (K_1) и с магнием (K_2) для трёх групп активных центров при полимеризации с использованием четырёх различных алкоксисилановых доноров. Установлено, что значения K_1 для всех трёх типов центров, как правило, превышают соответствующие значения K_2 , что указывает на более высокую склонность ED к координации с центральным атомом титана, обладающим большей кислотностью Льюиса по сравнению с атомом магния. Исключение составляют константы равновесия для изотактических центров (C_i^*) при использовании дициклопентилдиметоксисилана (DCPDMS) в качестве внешнего донора. В данном случае значительно более высокое значение K_2 объясняется выраженным экранирующим эффектом объёмных циклопентильных заместителей, которые затрудняют координацию донора с атомом титана и способствуют его связыванию с магнием [29,30,32].

Анализ изменений константы скорости роста цепи под воздействием внешнего донора также позволил выявить важные закономерности. Значения k_p для активных центров, формирующих атактический (C_a^*) и среднеизотактический (C_m^*) полипропилен, изменялись относительно слабо при варьировании соотношения Si/Ti. В то же время для изотактических центров (C_i^*) наблюдалось отчётливое увеличение k_{pi} с ростом концентрации внешнего донора. Параллельно этому изотактичность фракции iPP возрастала, тогда как стереорегулярность фракций aPP и miPP демонстрировала лишь незначительное снижение.

Эти результаты свидетельствуют о том, что внешний донор оказывает существенно более сильное влияние на каталитические свойства изотактических активных центров по сравнению с центрами, формирующими атактический и среднеизотактический полипропилен. Повышение общей изотактичности продукта является следствием совокупного действия двух факторов: обратимой дезактивации всех трёх групп активных центров и селективной активации или кинетического усиления центров, ответственных за образование изотактического полипропилена. Изменение алкильных заместителей в структуре $R_1R_2Si(OMe)_2$ приводит к смещению баланса между процессами активации и дезактивации, что отражается как на микроструктуре полимерной цепи, так и на кинетических параметрах полимеризации.

В работе Букатова и Захарова [31] было проведено количественное исследование концентрации активных центров (C_p) и констант скорости роста цепи (K_p) для стереоспецифических и нестереоспецифических центров при полимеризации пропилена на каталитических системах различного состава (рис. 17):

I) $TiCl_3-AlEt_3$;

II) $TiCl_4/ID/MgCl_2-AlEt_3$;

III) $TiCl_4/ID/MgCl_2-AlEt_3/ED$;

где ID — дибутилфталат, а ED — тетраэтоксисилан.

Определение величин C_p и K_p осуществлялось методом обрыва цепи с использованием ^{14}CO при проведении полимеризации как в отсутствие, так и в присутствии водорода. Анализ выполнялся отдельно для трёх фракций полипропилена: растворимой в кипящем пентане (атактический ПП), растворимой в кипящем гептане (стереоблочный ПП) и нерастворимой в кипящем гептане (изотактический ПП).

Установлено, что для всех исследованных каталитических систем значения константы скорости роста увеличиваются в ряду: атактические центры < стереоблочные центры < изотактические центры, при этом величины K_p лежат в диапазоне от $2 \cdot 10^2$ до $3 \cdot 10^3$ л/моль · с. Существенных различий в значениях K_p при изменении состава катализатора (системы I–III) выявлено не было, что указывает на сходство кинетических характеристик роста цепи для однотипных центров независимо от их каталитического окружения.

В то же время введение внешнего донора в титанмагниевую каталитическую систему (система III) приводило к заметному увеличению доли стереоспецифических активных центров — с 34 до 62 %, при практически неизменном общем количестве активных центров. Данный результат позволяет предположить, что присутствие алкоксисиланового донора способствует трансформации части нестереоспецифических центров в стереоспецифические, а не их полной дезактивации (рис. 3) [32,35].

Рассмотренные кинетические модели и экспериментальные данные показывают, что кинетика полимеризации пропилена в системах Циглера–Натта определяется совокупным вкладом нескольких типов активных центров, каждый из которых характеризуется собственными параметрами активации, роста и

передачи цепи. Используемые формальные кинетические уравнения, основанные на стадиях активации, роста и дезактивации, адекватно описывают поведение системы [38–40].

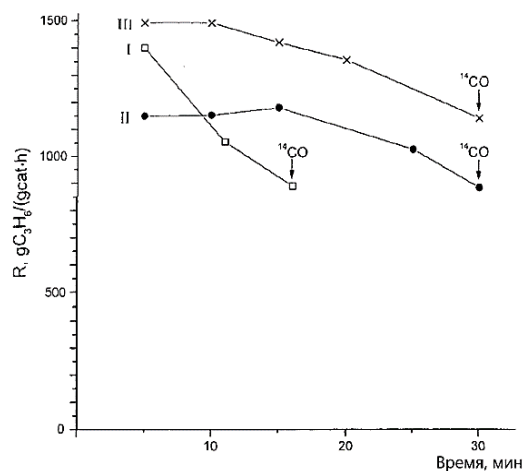


Рис. 3 – Кинетические кривые полимеризации пропилена с каталитическими системами I, II и III

Fig. 3 – Kinetic curves for the polymerization of propylene using catalytic systems I, II, and III

Подводя итог можно сказать, что ни присутствие внешнего алкоксисиланового донора, ни введение водорода не приводят к заметному изменению кажущихся энергий активации стадий роста цепи. Это указывает на сохранение фундаментального механизма полимеризации (механизм Коссе–Арлмана) и подтверждает, что влияние донора и водорода не связано с изменением элементарного акта встраивания мономера. Основное воздействие этих факторов реализуется через изменение предэкспоненциальных множителей, отражающих перераспределение типов активных центров и их вклад в общую кинетику процесса.

Выводы

В настоящей работе выполнен критический анализ современных литературных данных, посвящённых влиянию строения и концентрации внешних алкоксисилановых доноров на стереоспецифичность и кинетику полимеризации пропилена в системах гетерогенных катализаторов Циглера–Натта.

Показано, что внешние алкоксисилановые доноры не оказывают прямого влияния на элементарный механизм роста цепи, который сохраняет характер, описываемый механизмом Коссе–Арлмана. Их основное действие реализуется через перераспределение активных центров, сопровождающееся селективным подавлением нестереоспецифических центров и повышением вклада центров, формирующих изотактический полипропилен. В результате наблюдается рост индекса изотактичности и снижение доли атактических фракций, часто сочетающиеся с изменением реологических свойств продукта.

Установлено, что эффективность внешних доноров в значительной степени определяется их струк-

турными параметрами. Наиболее благоприятное сочетание стереоспецифичности и каталитической активности достигается при использовании алкоксисиланов с оптимальным числом алкоксигрупп и объёмными стерическими заместителями у атома кремния.

Литература

1. B.R. Paghadar, J.B. Sainani, S.K. Menon, *J. Polym. Res.*, 28, 402 (2021). DOI: 10.1007/s10965-021-02737-1.
2. A.A. Ляпков, *Современные химические технологии: производство полиолефинов. Изд-во ТПУ, Томск, (2020)*. 180 с.
3. Hossain, M.T., Shahid, M.A., Mahmud, N. et al. Research and application of polypropylene: a review. *Discover Nano* 19, 2 (2024).
4. Suljovrujic E, Milicevic D, Djordjevic K, Rogic Miladinovic Z, Stamboliev G, Galovic. *Polymers*. (2025);
5. Parvez Khan, Mohd. Nasir Khan, Naseem A. Khan, *Materials Today: Proceedings*, Part 5 (2023).
6. G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi, A. Valvassori, G. Sartori, *Chim. Ind. (Milan)*, 39, 275 (1957).
7. A.N. Masliy, I.G. Akhmetov, A.M. Kuznetsov, I.M. Davletbaeva, *Catalysts*, 15, 9, 810 (2025). DOI: 10.3390/catal15090810.
8. A.N. Masliy, I.G. Akhmetov, A.M. Kuznetsov, I.M. Davletbaeva, *Reactions*, 5, 4, 753–764 (2024). DOI: 10.3390/reactions5040037.
9. A.N. Masliy, I.G. Akhmetov, A.M. Kuznetsov, I.M. Davletbaeva, *Int. J. Quantum Chem.*, 124, 17, e27462 (2024). DOI: 10.1002/qua.27462.
10. J. Kumawat, V.K. Gupta, *Polym. Chem.*, 11, 38, 6107 (2020). DOI: 10.1039/D0PY00722A.
11. V. Khatri, M. Klapper, G. Manzini, K. Müllen, *New J. Chem.*, 44, 17, 6845 (2020). DOI: 10.1039/D0NJ00712A.
12. H. Matsuoka, B. Liu, H. Nakatani, M. Terano, *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 5, 326 (2001). DOI: 10.1002/1521-3927(20010301)22:5<326: AID-MARC326>3.0.CO;2-5.
13. F. Poorsank, H. Arabi, N. Ghasemi Hamedani, *RSC Adv.*, 9, 13, 7420 (2019). DOI: 10.1039/C9RA00412A.
14. M.C. Sacchi, F. Forlini, I. Tritto, R. Mendichi, G. Zannoni, L. Noristi, *Macromolecules*, 29, 10, 3341 (1996). DOI: 10.1021/ma951818j.
15. H. Ikeuchi, T. Yano, S. Ikai, H. Sato, J. Yamashita, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 193, 1–2, 207 (2003). DOI: 10.1016/S1381-1169(02)00482-5.
16. Q. Zhou, T. Zheng, H. Li, L. Wang, Y. Hu, *RSC Adv.*, 6, 79, 75023 (2016). DOI: 10.1039/C6RA14080A.
17. V. Khatri, M. Klapper, G. Manzini, K. Müllen, *New J. Chem.*, 44, 17, 6845 (2020). DOI: 10.1039/D0NJ00712A.
18. I.I. Salakhov, V.Z. Mingaleev, I.A. Ionova, V.P. Zakharov, *J. Polym. Res.*, 26, 6, 145 (2019). DOI: 10.1007/s10965-019-1805-9.
19. A.N. Masliy, I.G. Akhmetov, A.M. Kuznetsov, I.M. Davletbaeva, *Catalysts*, 15, 9, 810 (2025). DOI: 10.3390/catal15090810.
20. T. Keii, K. Soga, N. Saiki, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.*, 16, 3, 1507 (1967). DOI: 10.1002/polc.5070160320.
21. V. Khatri, M. Klapper, G. Manzini, K. Müllen, *New J. Chem.*, 44, 17, 6845 (2020). DOI: 10.1039/D0NJ00712A.
22. F. Poorsank, H. Arabi, N. Ghasemi Hamedani, *RSC Adv.*, 9, 13, 7420 (2019). DOI: 10.1039/C9RA00412A.
23. Q. Zhou, T. Zheng, H. Li, L. Wang, Y. Hu, *RSC Adv.*, 6, 79, 75023 (2016). DOI: 10.1039/C6RA14080A.
24. I.I. Salakhov, V.Z. Mingaleev, I.A. Ionova, V.P. Zakharov, *J. Polym. Res.*, 26, 6, 145 (2019). DOI: 10.1007/s10965-019-1805-9.
25. J.V. Seppala, M. Harkonen, L. Luciani, *Makromol. Chem.*, 190, 2535 (1989). DOI: 10.1002/macp.1989.021901017.
26. H. Ikeuchi, T. Yano, S. Ikai, H. Sato, J. Yamashita, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 193, 207 (2003). DOI: 10.1016/S1381-1169(02)00482-5.
27. A. Proto, L. Oliva, C. Pellicchia, A.J. Sivak, L.A. Cullo, *Macromolecules*, 23, 2904 (1990). DOI: 10.1021/ma00213a010.
28. L. Noristi, P.C. Barbe, G. Baruzzi, *Makromol. Chem.*, 192, 1115 (1991). DOI: 10.1002/macp.1991.021920511.
29. M. Harkonen, J.V. Seppala, R. Chujo, Y. Kogure, *Polymer*, 36, 8, 1499 (1995). DOI: 10.1016/0032-3861(95)95918-V.
30. J.C. Chadwick, G. Morini, G. Balbontin, I. Camurati, J.J.R. Heere, I. Mingozzi, F. Testoni, *Macromol. Chem. Phys.*, 202, (2001). DOI: 10.1002/1521-3935(20010601)202:10<1995: AID-MACP1995>3.0.CO;2-6.
31. A. Alshaiban, J.B.P. Soares, *Macromol. React. Eng.*, 6, 6–7, 265 (2012). DOI: 10.1002/mren.201100084.
32. X. Shen, Z. Fu, J. Hu, Q. Wang, Z. Fan, *J. Phys. Chem. C*, 117, 29, 15174–15182 (2013). DOI: 10.1021/jp404416n.
33. T. Taniike, M. Terano, *J. Phys. Chem. C*, 117, 29, 15174 (2013). DOI: 10.1021/jp4046156.
34. G.D. Bukatov, V.A. Zakharov, *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 10, 2003 (2001).
35. J. Kumawat, V.K. Gupta, K. Vanka, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 29, 5063–5076 (2014). DOI: 10.1002/ejic.201402456.
36. M. Masoori, M. Nekoomanesh, S. Posada-Pérez, N. Bahri-Laleh, *J. Polym. Res.*, 29, 5, 197 (2022). DOI: 10.1007/s10965-022-03050-1.
37. A.G. Potapov, *Mol. Catal.*, 432, 155–159 (2017). DOI: 10.1016/j.mcat.2017.01.011.
38. A. Correa, F. Piemontesi, G. Morini, L. Cavallo, *Macromolecules*, 45, 9, 3695–3701 (2012). DOI: 10.1021/ma3005848.
39. Y. Yu, Z. Fu, Z. Fan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 363–364, 134–139 (2012). DOI: 10.1016/j.molcata.2012.06.001.
40. J. Kumawat, V.K. Gupta, K. Vanka, *J. Phys. Chem. C*, 122, 1, 285–296 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b08997.

References

1. B.R. Paghadar, J.B. Sainani, S.K. Menon, *J. Polym. Res.*, 28, 402 (2021). DOI: 10.1007/s10965-021-02737-1.
2. A.A. Lyapkov, *Modern chemical technologies: production of polyolefins*. (2020). 180 p.
3. Hossain, M.T., Shahid, M.A., Mahmud, N. et al. Research and application of polypropylene: a review. *Discover Nano* 19, 2 (2024).
4. Suljovrujic E, Milicevic D, Djordjevic K, Rogic Miladinovic Z, Stamboliev G, Galovic. *Polymers*. (2025);
5. Parvez Khan, Mohd. Nasir Khan, Naseem A. Khan, *Materials Today: Proceedings*, Part 5 (2023).
6. G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi, A. Valvassori, G. Sartori, *Chim. Ind. (Milan)*, 39, 275 (1957).
7. A.N. Masliy, I.G. Akhmetov, A.M. Kuznetsov, I.M. Davletbaeva, *Catalysts*, 15, 9, 810 (2025). DOI: 10.3390/catal15090810.
8. A.N. Masliy, I.G. Akhmetov, A.M. Kuznetsov, I.M. Davletbaeva, *Reactions*, 5, 4, 753–764 (2024). DOI: 10.3390/reactions5040037.
9. A.N. Masliy, I.G. Akhmetov, A.M. Kuznetsov, I.M. Davletbaeva, *Int. J. Quantum Chem.*, 124, 17, e27462 (2024). DOI: 10.1002/qua.27462.
10. J. Kumawat, V.K. Gupta, *Polym. Chem.*, 11, 38, 6107 (2020). DOI: 10.1039/D0PY00722A.
11. V. Khatri, M. Klapper, G. Manzini, K. Müllen, *New J. Chem.*, 44, 17, 6845 (2020). DOI: 10.1039/D0NJ00712A.
12. H. Matsuoka, B. Liu, H. Nakatani, M. Terano, *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 5, 326 (2001). DOI: 10.1002/1521-3927(20010301)22:5<326: AID-MARC326>3.0.CO;2-5.
13. F. Poorsank, H. Arabi, N. Ghasemi Hamedani, *RSC Adv.*, 9, 13, 7420 (2019). DOI: 10.1039/C9RA00412A.

14. M.C. Sacchi, F. Forlini, I. Tritto, R. Mendichi, G. Zannoni, L. Noristi, *Macromolecules*, 29, 10, 3341 (1996). DOI: 10.1021/ma951818j.
15. H. Ikeuchi, T. Yano, S. Ikai, H. Sato, J. Yamashita, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 193, 1–2, 207 (2003). DOI: 10.1016/S1381-1169(02)00482-5.
16. Q. Zhou, T. Zheng, H. Li, L. Wang, Y. Hu, *RSC Adv.*, 6, 79, 75023 (2016). DOI: 10.1039/C6RA14080A
17. V. Khatri, M. Klapper, G. Manzini, K. Müllen, *New J. Chem.*, 44, 17, 6845 (2020). DOI: 10.1039/D0NJ00712A.
18. I.I. Salakhov, V.Z. Mingaleev, I.A. Ionova, V.P. Zakharov, *J. Polym. Res.*, 26, 6, 145 (2019). DOI: 10.1007/s10965-019-1805-9.
19. A.N. Masliy, I.G. Akhmetov, A.M. Kuznetsov, I.M. Davletbaeva, *Catalysts*, 15, 9, 810 (2025). DOI: 10.3390/catal15090810.
20. T. Keii, K. Soga, N. Saiki, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.*, 16, 3, 1507 (1967). DOI: 10.1002/polc.5070160320.
21. V. Khatri, M. Klapper, G. Manzini, K. Müllen, *New J. Chem.*, 44, 17, 6845 (2020). DOI: 10.1039/D0NJ00712A.
22. F. Poorsank, H. Arabi, N. Ghasemi Hamedani, *RSC Adv.*, 9, 13, 7420 (2019). DOI: 10.1039/C9RA00412A.
23. Q. Zhou, T. Zheng, H. Li, L. Wang, Y. Hu, *RSC Adv.*, 6, 79, 75023 (2016). DOI: 10.1039/C6RA14080A.
24. I.I. Salakhov, V.Z. Mingaleev, I.A. Ionova, V.P. Zakharov, *J. Polym. Res.*, 26, 6, 145 (2019). DOI: 10.1007/s10965-019-1805-9.
25. J.V. Seppala, M. Harkonen, L. Luciani, *Makromol. Chem.*, 190, 2535 (1989). DOI: 10.1002/macp.1989.021901017.
26. H. Ikeuchi, T. Yano, S. Ikai, H. Sato, J. Yamashita, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 193, 207 (2003). DOI: 10.1016/S1381-1169(02)00482-5.
27. A. Proto, L. Oliva, C. Pellecchia, A.J. Sivak, L.A. Cullo, *Macromolecules*, 23, 2904 (1990). DOI: 10.1021/ma00213a010.
28. L. Noristi, P.C. Barbe, G. Baruzzi, *Makromol. Chem.*, 192, 1115 (1991). DOI: 10.1002/macp.1991.021920511.
29. M. Harkonen, J.V. Seppala, R. Chujo, Y. Kogure, *Polymer*, 36, 8, 1499 (1995). DOI: 10.1016/0032-3861(95)95918-V.
30. J.C. Chadwick, G. Morini, G. Balbontin, I. Camurati, J.J.R. Heere, I. Mingozzi, F. Testoni, *Macromol. Chem. Phys.*, 202, (2001). DOI: 10.1002/1521-3935(20010601)202:10<1995:AID-MACP1995>3.0.CO;2-6.
31. Alshaiban, J.B.P. Soares, *Macromol. React. Eng.*, 6, 6–7, 265 (2012). DOI: 10.1002/mren.201100084.
32. X. Shen, Z. Fu, J. Hu, Q. Wang, Z. Fan, *J. Phys. Chem. C*, 117, 29, 15174–15182 (2013). DOI: 10.1021/jp404416n.
33. T. Taniike, M. Terano, *J. Phys. Chem. C*, 117, 29, 15174 (2013). DOI: 10.1021/jp4046156.
34. G.D. Bukatov, V.A. Zakharov, *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 10, 2003 (2001).
35. J. Kumawat, V.K. Gupta, K. Vanka, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 29, 5063–5076 (2014). DOI: 10.1002/ejic.201402456.
36. M. Masoori, M. Nekoomanesh, S. Posada-Pérez, N. Bahri-Laleh, *J. Polym. Res.*, 29, 5, 197 (2022). DOI: 10.1007/s10965-022-03050-1.
37. A.G. Potapov, *Mol. Catal.*, 432, 155–159 (2017). DOI: 10.1016/j.mcat.2017.01.011.
38. A. Correa, F. Piemontesi, G. Morini, L. Cavallo, *Macromolecules*, 45, 9, 3695–3701 (2012). DOI: 10.1021/ma3005848.
39. Y. Yu, Z. Fu, Z. Fan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 363–364, 134–139 (2012). DOI: 10.1016/j.molcata.2012.06.001.
40. J. Kumawat, V.K. Gupta, K. Vanka, *J. Phys. Chem. C*, 122, 1, 285–296 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b08997.

© **Дм. В. Муравлев** – студент кафедры Технологии пластических масс, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, lfvf1510@yandex.ru; **Дан. В. Муравлев** – студент кафедры Материаловедение и технологии материалов, Самарский государственный технический университет, Самара, Россия, rou.olya@yandex.ru; **О. О. Сазонов** – доцент кафедры Технологии синтетического каучука (ТСК), КНИТУ, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **И. М. Давлетбаева** – профессор кафедры ТСК, КНИТУ, davletbaeva09@mail.ru.

© **Dm. V. Muravlev** – Student, department of Plastics Technology, Kazan National research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, lfvf1510@yandex.ru; **Dan.V. Muravlev** – Student, Department of Materials Science and Technology of Materials, Samara State Technical University, Samara, Russia, rou.olya@yandex.ru. **O. O. Sazonov** – Associate professor, department of Synthetic Rubber Technology (SRT), KNRTU, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **I. M. Davletbaeva** – Professor of the SRT department, KNRTU, davletbaeva09@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 17.02.26.

Дата принятия рукописи в печать – 13.03.26.