ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXVIII 1986 № 1

УДК 541.64:543.422(6+8)

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И ГИДРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ti, Zr, Cr

Семиколенова Н. В., Нестеров Г. А., Захаров В. А.

Нанесением органических и тетрагидроборатных соединений Ti, Cr и Zr на ряд природных алюмосиликатов получены катализаторы для полимеризационного наполнения ПЭ. Эти катализаторы обладают высокой активностью в полимеризации этилена без алюминийорганического сокатализатора. Изучено влияние условий приготовления и состава катализаторов-наполнителей на их активность.

Одним из наиболее перспективных способов получения наполненных полимеров является метод полимеризационного наполнения [1]. Для реализации этого метода при получении полимеризационно-наполненных полиолефинов в качестве каталитически активного компонента в основном используют системы циглеровского типа — хлориды титана и ванадия в сочетании с алюминийорганическими соединениями [2].

В последние годы разработаны катализаторы полимеризации этилена, получаемые нанесением органических и гидридных соединений Ti, Cr, Zr на силикагель и окись алюминия [3—6]. Образование активного компонента в этих катализаторах происходит путем взаимодействия металлоорганического или гидридного соединения с поверхностными гидроксильными группами носителя: при этом образуются поверхностные соединения типа $(Э{-}O)_x{-}MeR_y$ (Э=Si, Al; Me=Ti, Zr, Cr; R=C_5H_5, $CH_2C_6H_5$, C_3H_5, $CH_2Si(CH_3)_3$, $CH_2C(CH_3)_3$, BH_4). Эти катализаторы обладают высокой активностью и не требуют дополнительной активации алюминийорганическим сокатализатором. Отсутствие сокатализатора упрощает состав этих каталитических систем и обеспечивает ряд технологических преимуществ при их использовании, например, в газофазной полимеризации этилена. Поэтому представляет существенный интерес изучение возможностей получения полимеризационно-наполненного ПЭ в присутствии катализаторов, содержащих в качестве активного компонента органические и гидридные соединения титана, циркония, хрома, а в качестве носителя-наполнителя — природные алюмосиликаты различного типа.

Ранее [7] была показана возможность получения полимеризационно-наполненного ПЭ на катализаторах-наполнителях, приготовленных нанесением тетрабензилтитана на ряд природных окисных соединений. По данным работы [8], катализаторы для получения наполненного ПЭ могут быть приготовлены нанесением тетрабензилциркония в сочетании с алюминийорганическим соединением на порошкообразные алюмосиликаты.

В настоящей работе представлены данные о получении наполненного ПЭ в присутствии катализаторов-наполнителей, получаемых нанесением органических и тетрагидроборатных соединений Cr, Ti, Zr на природные алюмосиликаты. Изучено влияние состава катализаторов и условий их приготовления на активность этих систем в полимеризации этилена.

Таблица 1

Характеристики использованных природных алюмосиликатов и активность катализаторов-наполнителей на их основе

(Наносимое соединение $Zr(BH_4)_4$, температура дегидроксилирования носителей 350°)

Образец, №	Носитель	Поверхность, $м^2/г$	Размер частиц, мкм	[Zr] мкмоль/г	[OH] * мкмоль/г	[Zr], мкмоль/$м^2$	Мольное отношение OH : Zr	Активность: г ПЭ/г катализатора·ч·атм	Активность: г ПЭ/ммоль Zr·ч·атм
1	Туф	2,6	1–10	11	13	4	3	0,3	28
2	Пемза	2,7	100	11	20	4	5	0,4	34
3	Каолин	12,6	5–10	27	6	2	3	0,3	11
4	Опоки	56	100	55	8	1	8	0,23	5
5	Перлит	3,4	100	33	300	10	30	0	0
6	SiO_2 **	260	30–120	770	5	3	2	55	71
7	Al_2O_3 **	300	100	330	6	1	6	110	330

* Определено по хроматографическим данным о количестве этана, выделяющегося после обработки носителя триэтилалюминием.

** Данные [5] для систем $Zr(BH_4)_4$ — $SiO_2(Al_2O_3)$ приведены для сравнения.

Тетрабензилтитан $Ti(CH_2C_6H_5)_4$, тетрабензилцирконий $Zr(CH_2C_6H_5)_4$, дихлордибензилцирконий $Zr(CH_2C_6H_5)_2Cl_2$ получены по методике [1] [9]. Тетрагидроборат циркония $Zr(BH_4)_4$ синтезирован по методике [2] [10]. Дициклопентадиенилхром $Cr(C_5H_5)_2$ (промышленный образец) получен на Прикумском заводе пластмасс (5%-ный раствор в толуоле). Состав использованных природных алюмосиликатов: туф – 66% SiO_2, 16% Al_2O_3, 8% Na_2O+K_2O; каолин – 51% SiO_2, 36% Al_2O_3, 1,5% CaO; пемза – 70% SiO_2, 12% Al_2O_3, 10% Na_2O+K_2O; опоки – 70% SiO_2, 15% Al_2O_3, 4% Na_2O+K_2O; перлит – 75% SiO_2, 4% Al_2O_3, 10% Na_2O+K_2O; остальные 10–12% составляют окислы щелочноземельных металлов, железа и т. д.

Приготовление катализаторов-наполнителей проводили в цельнопаяной аппаратуре в условиях, исключавших контакт с воздухом. Перед приготовлением катализатора носитель-наполнитель прокаливали на воздухе при 400–600° 4 ч, затем в вакууме при требуемой температуре 1–2 ч до остаточного давления $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

Подготовленный носитель обрабатывали раствором металлорганического соединения в пентане, предварительно абсолютированном и дегазированном. Для нанесения $Cr(C_5H_5)_2$ использовали толуол-пентановый (1 : 10) раствор комплекса. Реакционную смесь выдерживали 30 мин при 20° и периодическом встряхивании. Не связанный с носителем комплекс отмывали чистым растворителем, затем катализатор-наполнитель сушили в вакууме при 20° до остаточного давления $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

При нанесении $Zr(BH_4)_4$ использовали газофазный метод закрепления комплекса. На подготовленный носитель-наполнитель намораживали $Zr(BH_4)_4$ жидким азотом из отдельной ампулы, реакционную смесь выдерживали 30 мин при 20°, непрореагировавший комплекс удаляли вакуумированием при 20°. Катализатор активировали прогреванием в вакууме при 200–250°. Содержание титана, циркония и хрома определяли по методикам [11–13] соответственно.

Наполненный ПЭ получали в стальном автоклаве объемом 200 мл при 80° в среде гексана и давлении этилена 20 атм. Полимеризацию вели до выхода ПЭ, равного весу катализатора-наполнителя. Определение количества гидроксильных групп, способных к протолизу металлоорганических соединений, проводили обработкой носителей триэтилалюминием с последующим хроматографическим анализом выделяющегося этана. ИК-спектры снимали на приборе UR-20.

Для приготовления катализаторов-наполнителей в качестве носителей использовали ряд природных алюмосиликатов. Их характеристики, а также активность катализаторов, полученных нанесением тетрагидробората циркония на эти носители, приведены в табл. 1. Во всех случаях, за исключением перлита, полученные системы обладают достаточно высокой активностью и позволяют получать однородные наполненные композиции. Активность катализаторов-наполнителей, отнесенная на единицу веса циркония, является величиной одного порядка с активностью изученного

[1] Образцы $Zr(CH_2C_6H_5)_4$, $Ti(CH_2C_6H_5)_4$ и $Zr(CH_2C_6H_5)_2Cl_2$ предоставлены К.-Х. Тиле и М. Шлегелем (Высшая техническая школа им. К. Шорлеммера, г. Мерзебург, ГДР).

[2] Образец $Zr(BH_4)_4$ предоставлен В. В. Волковым и К. Г. Мякишевым (ИНХ СО АН СССР).

ранее катализатора $Zr(BH_4)_4/SiO_2$ и значительно уступает активности катализатора $Zr(BH_4)_4/Al_2O_3$. По-видимому, состав активных центров полученных систем ближе к составу активных центров катализатора $Zr(BH_4)_4/SiO_2$. Отметим, что использованные носители-наполнители содержат 51—70% SiO_2 и лишь 12—16% Al_2O_3.

Было найдено, что катализаторы-наполнители, полученные нанесением $Zr(BH_4)_4$ на твердые продукты, образующиеся при сжигании углей и содержащие в своем составе ~70% алюмосиликатов и других окислов, обладают активностью, сравнимой с активностью системы $Zr(BH_4)_4$ — каолин (7,2 г ПЭ/ммоль Zr·ч·атм), однако они приводят к образованию неоднородных наполненных композиций.

Ряд систем был приготовлен нанесением $Zr(BH_4)_4$ на твердые порошкообразные соединения различного состава, не содержащие SiO_2 или Al_2O_3 ($CaCO_3 \cdot 2H_2O$, углеродные соединения — графит, угли). Эти системы оказались неактивными в полимеризации этилена. По данным работы [8], система, полученная нанесением тетрабензилциркония на $CaCO_3$, также не обладала активностью в полимеризации этилена.

Таким образом, только использование носителей, содержащих в своем составе SiO_2 и Al_2O_3, позволяет получать нанесением органических или гидридных соединений переходных металлов катализаторы-наполнители, активные в полимеризации этилена. По-видимому, природные алюмосиликаты содержат на своей поверхности гидроксильные группы, способные реагировать с металлоорганическими соединениями аналогично гидроксильным группам силикагеля и окиси алюминия [14].

$$(Э{-}OH)_n + MeR_m \rightarrow (Э{-}O){-}MeR_{m-n} + nHR, \qquad (1)$$

где Э=Si или Al; n=1—3; m=2—4; R — алкил, C_6H_5, BH_4.

Для исследованных в настоящей работе природных алюмосиликатных носителей было определено содержание поверхностных гидроксильных групп и адсорбированной воды, способных к протолитическому взаимодействию с наносимым металлоорганическим или гидридным соединением переходного металла по схеме (1). Для этого использовали метод, основанный на хроматографическом определении количества этана, выделяющегося при обработке носителя триэтилалюминием (реакция (1)). Полученные данные представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что для природных алюмосиликатов содержание гидроксильных групп, отнесенное к единице поверхности, является величиной того же порядка, что и в случае SiO_2 и Al_2O_3 (5—20 мкмоль/м^2). Поэтому максимальное количество циркония, связывающегося с носителем, определяется прежде всего величиной удельной поверхности носителя (табл. 1, образцы 1—4). Для всех систем отношение концентрации поверхностных гидроксильных групп к концентрации циркония является величиной, близкой как для природных алюмосиликатов, так и для силикагеля и окиси алюминия.

Из изученных природных алюмосиликатов исключение составляет перлит (табл. 1, образец 5). Для него найдено аномально высокое содержание гидроксильных групп; система $Zr(BH_4)_4$ — перлит оказалась неактивной в полимеризации этилена. Перлит, вспученный при 1000—1200°, может содержать большое количество воды в объеме частиц [15]. По-видимому, вода способна диффундировать к поверхности и взаимодействовать с алюминий-органическим соединением. При нанесении тетрагидробората циркония этот же процесс может приводить к разложению наносимого комплекса, с чем, очевидно, и связано отсутствие активности катализатора, приготовленного с использованием перлита.

Полученные результаты позволяют предполагать, что для катализаторов-наполнителей, приготовленных с использованием природных алюмосиликатов, образование активного компонента протекает по схеме (1), ранее установленной для систем, приготовленных с использованием силикагеля и окиси алюминия [5, 6, 14]. Дополнительные данные о характере взаимодействия тетрагидробората циркония с природным алюмосиликатом получены нами при изучении этой реакции методом ИК-спектроскопии

и при анализе образующихся продуктов. При нанесении $Zr(BH_4)_4$ на каолин в ИК-спектре образца исчезает полоса поглощения гидроксильных групп ($\nu_{Si-OH}=3765$ см$^{-1}$); кроме того, происходит выделение диборана и водорода.

Эти данные позволяют считать, что $Zr(BH_4)_4$ химически связывается с поверхностью каолина по реакции

$$(Э-OH)_n+Zr(BH_4)_4 \rightarrow (Э-O)Zr(BH_4)_{4-n}+B_2H_6+H_2, \qquad (2)$$

где Э=Si или Al, $n=1-3$.

Согласно работам [5, 6], поверхностные тетрагидроборатные соединения циркония неактивны в полимеризации этилена; их необходимо активировать прогреванием при 150—250°. При этом происходит превращение поверхностных тетрагидроборатных соединений в поверхностные гидриды циркония, содержащие связи Zr—H, способные алкилироваться этиленом и являющиеся активными центрами этих систем [6]. Вероятно, по такой же схеме образуются активные центры и в системах, приготовленных нанесением $Zr(BH_4)_4$ на природные алюмосиликаты. Об этом свидетельствует тот факт, что системы неактивны в исходном состоянии после нанесения $Zr(BH_4)_4$ и приобретают каталитическую активность только после активации прогреванием при 200—250°.

Важной задачей, возникающей при разработке катализаторов-наполнителей, является увеличение эффективности использования активного компонента. Для нанесенных металлоорганических и гидридных катализаторов, приготовленных с использованием SiO_2 и Al_2O_3, температура дегидроксилирования окисного носителя является одним из основных факторов, определяющих содержание переходного металла и каталитические свойства [14]. Поэтому было исследовано влияние температуры дегидроксилирования носителя на активность катализаторов-наполнителей. Полученные данные приведены в табл. 2.

С увеличением температуры дегидроксилирования носителей наблюдается резкое снижение содержания циркония в катализаторе-наполнителе и увеличение его атомной активности (более чем на порядок) (табл. 2, образцы 1, 3—6). Согласно работе [5], для систем $Zr(BH_4)_4-SiO_2$ и $Zr(BH_4)_4-Al_2O_3$ с увеличением температуры дегидроксилирования носителей также снижается содержание циркония в катализаторах и увеличивается их активность. Снижение концентрации циркония связано, очевидно, с уменьшением концентрации поверхностных гидроксильных групп по мере увеличения температуры дегидроксилирования носителей. Одновременно с этим меняется стехиометрия взаимодействия наносимого комплекса с поверхностными гидроксильными группами по реакции (2), что определяет рост каталитической активности системы. Атомная активность катализаторов-наполнителей существенно увеличивается, когда содержание циркония снижается за счет уменьшения количества наносимого комплекса при постоянной температуре дегидроксилирования носителей (табл. 2, образцы 1, 2, 7, 8).

Таблица 2

Влияние содержания циркония на каталитическую активность катализаторов-наполнителей на основе $Zr(BH_4)_4$ в полимеризации этилена

Образец, №	Катализатор	Температура дегидроксилирования, °С	Содержание Zr, вес. %	Активность	
				г ПЭ/г катализатора·ч·атм	г ПЭ/ммоль Zr·ч·атм
1	$Zr(BH_4)_4$ – туф	350	0,1	0,3	28
2	То же	350	0,014	0,2	130
3	»	600	0,004	0,14	340
4	$Zr(BH_4)_4$ – пемза	200	0,2	0,3	15
5	То же	350	0,1	0,4	34
6	»	600	0,003	0,08	270
7	$Zr(BH_4)_4$ – каолин	350	0,25	0,3	11
8	То же	350	0,02	0,12	57

При использовании природных алюмосиликатов с низкой поверхностью (туф, пемза, каолин) снижение содержания циркония не нарушает однородности покрытия частиц наполнителя полимером. Однако в случае носителей с достаточно высокой поверхностью (опоки) снижение количества наносимого комплекса приводит к образованию неоднородного композиционного материала.

Для приготовления катализаторов-наполнителей возможно использование различных по составу металлоорганических и гидридных соединений Zr, Ti, Cr. Данные, полученные нами при изучении влияния состава

Таблица 3

Сравнительная характеристика катализаторов-наполнителей, полученных нанесением органических и гидридных соединений Ti, Zr, Cr на туф, дегидроксилированный при 350°

Образец, №	Комплекс	Содержание металла Me *		Активность	
		вес. %	мкмоль Me/г катализатора	г ПЭ/г катализатора·ч·атм	г ПЭ/ммоль·Me·ч·атм
1	$Ti(CH_2C_6H_5)_4$	0,25	52	0,1	2,0
2	$Zr(CH_2C_6H_5)_4$	0,1	11	0,1	10
3	$Zr(BH_4)_4$	0,1	11	0,3	28
4	$Cr(C_5H_5)_2$	0,05	9,6	0,26	27
5	$Zr(CH_2C_6H_5)_2Cl_2$	0,25	27	0,15	5,4

* Me=Ti, Zr, Cr.

наносимого комплекса на активность катализаторов-наполнителей, приведены в табл. 3. Характер изменения активности катализаторов-наполнителей при использовании различных комплексов соответствует установленному ранее [14, 16] при исследовании катализаторов, полученных нанесением этих комплексов на SiO_2. Наименьшей активностью обладают катализаторы, приготовленные с использованием $Ti(CH_2C_6H_5)_4$, максимальную активность проявляют системы на основе $Zr(BH_4)_4$ и $Cr(C_5H_5)_2$.

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы. Нанесением органических и гидридных соединений переходных металлов на природные алюмосиликаты могут быть синтезированы катализаторы для получения наполненного ПЭ. Эти системы обладают достаточно высокой активностью и позволяют получать однородные композиционные материалы. Найдено, что наиболее активные системы образуются при нанесении тетрагидробората циркония и дициклопентадиенилхрома на туф, пемзу, каолин. Характер взаимодействия наносимых комплексов с поверхностными гидроксильными группами природных алюмосиликатов и состав активных центров аналогичны найденным ранее для катализаторов, получаемых с использованием силикагеля. Особенностью исследованных систем является низкое содержание переходного металла, определяющееся небольшой величиной удельной поверхности носителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ениколопов Н. С., Вольфсон С. А.* Пласт. массы, 1978, № 1, с. 39.
2. *Ениколопов Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А.* В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, № 9, с. 3.
3. *Ballard D. G. H.* Advances Catal., 1973, v. 23, p. 263.
4. *Yermakov Yu. I., Zakharov V. A.* Advances Catal., 1975, v. 24, p. 173.
5. *Нестеров Г. А., Захаров В. А., Волков В. А., Мякишев К. Г.* Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 10, с. 765.
6. *Нестеров Г. А., Захаров В. А., Паукштис Е. А., Юрченко Э. М., Волков В. В., Мякишев К. Г.* Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 3, с. 739.
7. *Семиколенова Н. В., Захаров В. А.* В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, № 9, с. 51.
8. *Hovard E. G., Lipscomb R. D., MacDonald R. N., Glazar B. L.* Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 1981, v. 20, p. 421.
9. *Giannini U., Zucchini U., Albizzati E.* Polymer Letters, 1970, v. 8, p. 405.

10. *Волков В. В., Мякишев К. Г., Багрянцев Г. А., Посная И. С., Двурсченская С. Я., Кривошеева Н. Д.* В кн.: Фундаментальные исследования (химические науки). Новосибирск: Наука, 1977, с. 141.
11. *Финкельштейн Д. А., Борецкая В. А.* Методы анализа минерального сырья. М.: Госгеотехиздат, 1958, с. 140.
12. *Елинсон С. В., Петров К. И.* Аналитическая химия циркония и гафния. М.: Наука, 1965, с. 143.
13. *Славин У.* Атомно-адсорбционная спектроскопия. Л.: Химия, 1971, с. 176.
14. *Zakharov V. A., Yermakov Yu. I.* Catal. Rev. Sci. Engng, 1979, v. 19, № 67.
15. *Крупа А. А.* Физико-химические основы получения пористых материалов из вулканических стекол. Киев: Вища школа, 1978, с. 68.
16. *Nesterov G. A., Zakharov V. A., Yermakov Yu. I., Thiele K.-H., Schlegel M., Drevs H.* React. Kinet. Katal. Letters, 1980, v. 13, № 4, p. 401.

Институт катализа
СО АН СССР

Поступила в редакцию
23.V.1984

PREPARATION OF POLYMERIZATION-FILLED POLYETHYLENE IN THE PRESENCE OF CATALYSTS ON THE BASIS OF ORGANIC AND HYDRIDE COMPOUNDS OF Ti, Zr, Cr

Semikolenova N. V., Nesterov G. A., Zakharov V. A.

Summary

The catalysts for polymerizational filling of PE have been prepared by spreading of organic and tetrahydroborate compounds of Ti, Cr and Zr onto some natural alumosilicates. These catalysts have the high activity in ethylene polymerization without the organoaluminium cocatalyst. The influence of conditions of preparation and composition of catalysts-fillers on their activity has been studied.