

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1994, том 36, № 1, с. 5 - 9

СИНТЕЗ  
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64.547.313.546.831

### ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С $\alpha$ -ОЛЕФИНАМИ НА НАНЕСЕННЫХ ЦИРКОНИЙГИДРИДНЫХ И ГАФНИЙГИДРИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 1994 г. В. Н. Панченко, В. А. Захаров, Л. Г. Ечевская, Г. А. Нестеров

Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 25.03.93 г.

Изучена сополимеризация этилена с пропиленом и гексеном-1 на катализаторах, получаемых нанесением  $Zr(BH_4)_4$  и  $Hf(BH_4)_4$  на силикагель и окись алюминия. Получены данные о константах сополимеризации  $r_1$  и показано, что сополимеризующая способность этих систем существенно зависит от природы носителя и практически не зависит от природы переходного металла. Катализатор  $Zr(BH_4)_4/SiO_2$  имеет очень высокую сополимеризующую способность (величина  $r_1$  составляет 4.4 и 18.2 в случае пропилена и гексена-1 соответственно). Показано, что сополимеры, полученные на этом катализаторе, являются композиционно неоднородными. Изучена молекулярная структура и микроструктура сополимеров; найдено высокое содержание инвертированных пропиленовых звеньев в сополимере этилена с пропиленом, обусловленное низкой региоспецифичностью катализатора  $Zr(BH_4)_4/SiO_2$ .

К настоящему времени известно большое число катализаторов полимеризации этилена, получаемых нанесением органических и гидридных соединений Cr, Ti, Zr, Hf на оксидные носители [1 - 5]. В отличие от систем циглеровского типа эти катализаторы обладают высокой активностью в отсутствие алюминийорганических сокатализаторов и отличаются большим разнообразием катализитических свойств, которые зависят от природы металла, носителя и лигандов.

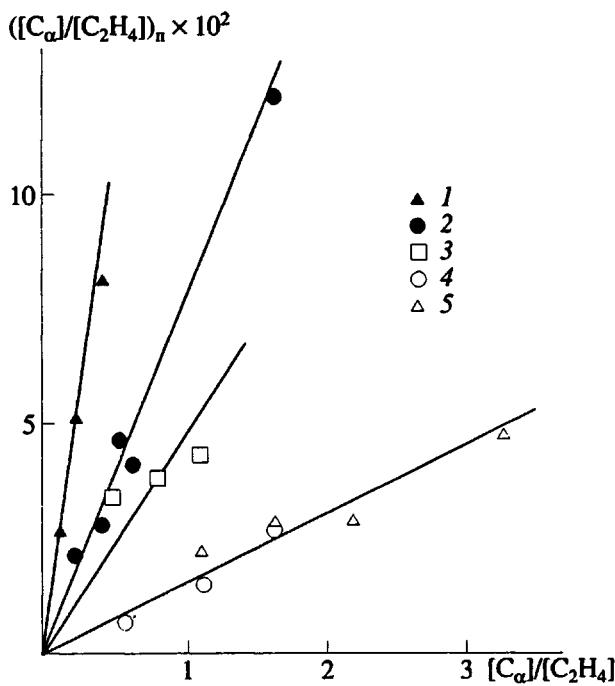
В последние годы интенсивно исследуются процессы сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами с использованием нанесенных и гомогенных циглеровских катализаторов различного состава. Однако для нанесенных металлоорганических катализаторов известны только ограниченные данные о сополимеризации этилена с пропиленом на нанесенных хроморганических катализаторах [6, 7] и информация о возможности получения линейного сополимера этилена

с гексеном-1 на нанесенном катализаторе  $Zr(C_3H_5)_4/SiO_2$  [8].

В настоящей работе представлены результаты исследования сополимеризации этилена с гексеном-1 и пропиленом в присутствии цирконийгидридных и гафнийгидридных комплексов, нанесенных на силикагель и окись алюминия.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрагидробораты Zr и Hf синтезировали по методикам [9, 10]. В качестве носителей использовали силикагель "Дэвисон-952" (поверхность 280 м<sup>2</sup>/г, объем пор 1.65 см<sup>3</sup>/г) и окись алюминия с поверхностью 300 м<sup>2</sup>/г и объемом пор 0.9 см<sup>3</sup>/г. Катализаторы получали, согласно работе [4], нанесением  $Zr(BH_4)_4$  и  $Hf(BH_4)_4$  из пентанового раствора на носители, предварительно дегидроксилированные в вакууме при 700°C. Активацию катализаторов проводили путем их прогревания в



**Рис. 1.** Зависимость содержания пропилена (1) и гексана (2 - 4) в сополимере от соотношения концентрации сомономеров в реакционной среде на катализаторах  $Zr(BH_4)_4/SiO_2$  (1, 2),  $Hf(BH_4)_4/SiO_2$  (3),  $Zr(BH_4)_4/Al_2O_3$  (4) и  $Hf(BH_4)_4/Al_2O_3$  (5).

вакууме при 220°C. При этом, согласно работе [4], происходит превращение поверхностных тетрагидроборатных соединений в поверхностные гидридные соединения Zr(IV) и Hf(IV), являющиеся предшественниками активных центров этих катализаторов.

Сополимеризацию этилена с пропиленом и гексеном-1 проводили в среде гексана при 80°C в присутствии водорода в качестве регулятора ММ полимера. В случае сополимеризации с пропиленом давление мономеров в реакционной среде поддерживали постоянным по методике [7]. При сополимеризации с гексеном-1  $\alpha$ -олефин вводили

в реакционную среду однократно в начале опыта, и сополимеризацию вели при постоянном давлении мономера. При этом продолжительность полимеризации и выход сополимера выбирали таким образом, чтобы расход гексена-1 в течение опыта не превышал 20%. Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии (для сополимеров с содержанием  $\alpha$ -олефина менее 12 мол. % по методике [11], а для сополимеров с большим содержанием  $\alpha$ -олефина — по методике [12]). Микроструктуру сополимеров исследовали методом ЯМР  $^{13}C$  на приборе CXP-300 "Bruker" (частота 75 МГц) при 400 K [7]; расчеты проводили по методике Рэндалла [13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Гомополимеризация этилена

Известно, что поверхностные гидридные комплексы Zr(IV) и Hf(IV), полученные при взаимодействии тетрагидроборатов циркония и гафния с силикагелем и окисью алюминия с последующей их активацией прогревом, являются высокоактивными катализаторами полимеризации этилена. Некоторые данные о составе и активности этих систем в полимеризации этилена и ММ получаемого ПЭ приведены в табл. 1. Активность систем зависит как от природы переходного металла, так и от природы носителя. Цирконий-содержащие катализаторы более активны по сравнению с гафнийсодержащими системами. Системы, получаемые при использовании в качестве носителя окись алюминия, более активны. Последняя особенность характерна для большого числа нанесенных цирконийсодержащих систем, получаемых при использовании цирконийорганических комплексов различного состава [3, 5]. Важной особенностью этих систем является значительное влияние природы носителя на молекулярную массу ПЭ. В случае цирконий- и гафнийсодержащих катализаторов на носителе — силикагеле — образуется ПЭ с существенно более высоким индексом расплава (более низкой ММ). Природа носителя оказывает более сильное влияние на молекулярную массу ПЭ, чем природа переходного металла. Этот результат прямо указывает на то,

**Таблица 1.** Данные об активности катализаторов в полимеризации этилена, ММ и ненасыщенности получаемого ПЭ (полимеризация при 80°C, давление этилена 5.5 атм, давление водорода 4 атм, время 1 ч)

Катализатор	Содержание Me, ммоль/г	Активность,	ИР <sub>21</sub>	RCH=CH <sub>2</sub> на 1000 С	R <sub>1</sub> RC=CH <sub>2</sub> на 1000 С
		г ПЭ ммоль Me · ч · атм · C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			
Zr(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.38	300	12.6	0.76	0.07
Zr(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	800	0.9	—	—
Hf(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.38	95	17.2	0.41	0.17
Hf(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	280	0.6	—	—

Примечание. Me = Zr, Hf. ИР<sub>21</sub> — индекс расплава при нагрузке 21 кг и температуре 190°C.

что носитель влияет на реакционную способность активных центров (соотношение констант скорости роста и переноса полимерной цепи).

### Сополимеризация этилена с гексеном-1 и пропиленом

Для оценки реакционной способности катализаторов в процессах сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами использовали данные о величинах константы сополимеризации  $r_1$ , определяемой по уравнению

$$(c_\alpha / [C_2H_4])_n = \frac{1}{r_1} ([c_\alpha] / [C_2H_4]), \quad (1)$$

где  $(c_\alpha / [C_2H_4])_n$  – молярное отношение  $\alpha$ -олефина к этилену в полимере;  $[c_\alpha] / [C_2H_4]$  – соотношение концентраций  $\alpha$ -олефина и этилена в реакционной среде;  $r_1$  – отношение констант скорости присоединения этилена ( $k_{11}$ ) и  $\alpha$ -олефина ( $k_{12}$ ) к этиленовому звену растущей полимерной цепи.

Уравнение (1) является частным упрощенным случаем уравнения сополимеризации Майо–Льюиса и может быть использовано для расчета константы сополимеризации  $r_1$ , когда содержание  $\alpha$ -олефина в сополимере невелико [14, 15].

На рис. 1 представлены экспериментальные данные о влиянии отношения концентраций  $\alpha$ -олефина и этилена в полимеризационной среде на состав сополимеров, полученных при сополимеризации этилена с гексеном-1 и пропиленом на катализаторах различного состава. По этим данным в соответствии с уравнением (1) рассчитаны константы сополимеризации  $r_1$ , представленные в табл. 2 и 3. В табл. 2 приведены также данные об индексах расплава и ненасыщенности сополимеров этилена с гексеном-1. В случае сополимеризации, как и при гомополимеризации этилена, получены аналогичные данные о резком влиянии природы носителя на ММ полимеров. Для сополимеров характерно заметное возрастание количества *транс*-винилиденовых групп, образующихся в результате  $\beta$ -гидридного переноса после внедрения гексена-1 в полимерную цепь.

Видно, что константы сополимеризации  $r_1$  существенно зависят от природы носителя и практически не меняются при переходе от Zr к Hf. Эти данные подтверждают вывод, сделанный выше на основе результатов о влиянии носителя на ММ полимеров, что реакционная способность активных центров нанесенных металлоорганических и металлогидридных катализаторов зависит от природы носителя. При обсуждении вопроса о возможных причинах такого влияния можно сослаться на данные, полученные в работе [16] при исследовании нанесенных торийорганических катализаторов методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-MAS. В приведенной работе показано, что состояние связи  $\text{Th}-\text{CH}_3$  в поверхностных комплексах существенно меняется при переходе от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к  $\text{SiO}_2$ . Позднее [17]

Таблица 2. Данные о константах сополимеризации этилена с гексеном-1, индексе расплава и ненасыщенности сополимеров (сополимеризация при  $80^\circ\text{C}$ , давление этилена 5.5 атм, давление водорода 4 атм,  $[\text{C}_6\text{H}_{12}] : [\text{C}_2\text{H}_4] = 1.1$ )

Катализатор	$r_1$	Содержание гексена-1, мол. %	$\text{IP}_{5}$	$\text{IP}_{21}$	$R_1\text{CH}=\text{CH}_2$ на $1000^\circ\text{C}$	$R_1\text{RC}=\text{CH}_2$ на $1000^\circ\text{C}$
			г/10 мин	г/10 мин		
Zr( $\text{BH}_4$ ) <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> *	14.2	4.1	1.0	23.0	0.50	0.33
Zr( $\text{BH}_4$ ) <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68.0	1.4	–	0.6		
Hf( $\text{BH}_4$ ) <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	22.1	4.3	1.4	–	0.40	0.38
Hf( $\text{BH}_4$ ) <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68.0	2.1	0.2	6.8		

\*  $[\text{C}_6\text{H}_{12}] : [\text{C}_2\text{H}_4] = 0.66$ .

Таблица 3. Данные о константах сополимеризации ( $r_1$ ) при сополимеризации этилена с пропиленом и гексеном-1 на катализаторах различного состава

Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	$r_1$		Литера-тура
		пропи-лен	гек-сен-1	
Zr( $\text{BH}_4$ ) <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	80	4.5	14.2	Настоящая работа
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Zr(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /MAO*	60	20.1	52	[18], [19]
Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO*	50	6.6	–	[20]
VCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> /AlR <sub>3</sub>	70	3.7	23	[21]
TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> /AlR <sub>3</sub>	70	13.0	56	[21]
CrO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	80	4.4	–	[7]
Cr(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	80	>24	–	[7]

\* Метилалюмоксан.

Таблица 4. Данные о составе отдельных фракций этилен-гексеновых и этилен-пропиленовых сополимеров (катализатор Zr( $\text{BH}_4$ )<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>)

Фракция*	Этилен–гексен**		Этилен–пропилен***	
	доля фракции, мас. %	содержание гексена, мол. %	доля фракции, мас. %	содержание пропилена, мол. %
Исходный сополимер	100	2.3	100	23.0
Пентановая	–	–	61.6	30.4
Гексановая	20.9	12.5	17.4	22.5
Гептановая	14.8	2.7	7.5	14.5
Остаток	64.3	1.0	13.5	–

\* Растворимая в соответствующем кипящем растворителе.

\*\* Сополимер получен при температуре  $80^\circ\text{C}$ , давлении этилена 3.5 атм и водорода 2 атм и имеет индекс расплава 0.9 г/10 мин (нагрузка 5 кг).

\*\*\* Сополимер получен при температуре  $80^\circ\text{C}$ , давлении мономеров 5.5 атм (38% пропилена в газовой форме) и давлении водорода 1 атм.

Таблица 5. Данные о микроструктуре сополимера этилена с пропиленом, полученного на катализаторе  $Zr(BH_4)_4/SiO_2$

Фракция полимера	Доля фракции, мас. %	Содержание пропилена, мол. %	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - , мол. %					
			<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 6
Пентановая	61.6	30.4	29	6.5	20	2.5	13	29

Примечание. Условия получения сополимера и его состав указаны в табл. 4.

при исследовании этим же методом катализатора  $(C_5H_5)_2Zr(CH_3)_2/Al_2O_3$  получены данные о возможности образования на поверхности окиси алюминия катионоподобных цирконий-алкильных комплексов, существенно отличных от электронейтральных комплексов, образующихся на поверхности силикагеля.

Интересно сопоставить полученные нами результаты о сополимеризующей способности нанесенных цирконийгидридных систем с известными данными для нанесенных и гомогенных катализаторов различного типа (табл. 3). Видно, что нанесенный катализатор  $Zr(BH_4)_4/SiO_2$  относится к числу наиболее реакционноспособных в сополимеризации систем, наряду с гомогенным катализатором  $Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$  и нанесенными системами  $VCl_4/MgCl_2/AlR_3$  и  $CrO_3/SiO_2$ .

#### Композиционная однородность и микроструктура сополимеров

Известно, что в присутствии гетерогенных катализических систем как правило образуются композиционно неоднородные сополимеры. Мы оценили однородность сополимеров этилена с гек-

сеном-1 и этилена с пропиленом, полученных на катализаторе  $Zr(BH_4)_4/SiO_2$ . В табл. 4 приведены данные о составе отдельных фракций этих сополимеров, полученных последовательной экстракцией сополимеров различными растворителями. Видно, что сополимеры, полученные на катализаторе  $Zr(BH_4)_4/SiO_2$ , являются существенно неоднородными. Они содержат низкомолекулярную фракцию, обогащенную  $\alpha$ -олефином, и высокомолекулярную фракцию с пониженным содержанием  $\alpha$ -олефина. Это соответствует тому, что на поверхности катализатора существует набор активных центров, имеющих различную реакционную способность по отношению к  $\alpha$ -олефинам. В этом случае определяемая из кинетических данных константа сополимеризации  $r_1$  является усредненной величиной: на поверхности катализатора имеются центры как с более низкими значениями  $r_1$  (пентановая и гексановая фракции), так и центры с более высоким значением  $r_1$  (гептановая фракция и остаток).

На рис. 2 приведен спектр ЯМР  $^{13}C$  пентановой фракции сополимера этилена с пропиленом, полученного на катализаторе  $Zr(BH_4)_4/SiO_2$ . По этим данным рассчитано распределение метиленовых последовательностей  $-(CH_2)-$  по методике [13] (табл. 5). Видно, что одной из особенностей данного сополимера является присутствие в полимерной цепи последовательностей  $-(CH_2)_2-$  и  $-(CH_2)_4-$  ( $\delta = 34.9$  и  $27.9$  м. д.). Эти последовательности характеризуют наличие в полимере инвертированных пропиленовых звеньев ( $\overleftrightarrow{PP}$ ,  $\overleftarrow{P}\overleftarrow{EP}$  и  $\overrightarrow{PE}\overleftarrow{P}$ ), связанных с возможностью вторичного присоединения пропилена по активной связи цирконий-алкил, что свидетельствует о пониженной региоспецифичности нанесенного цирконийгидридного катализатора. Низкая региоспецифичность (наличие инвертированных пропиленовых звеньев в полимере) характерна также для гомогенного катализатора  $Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$  [22, 23] и нанесенных катализаторов  $VCl_4/MgCl_2/AlR_3$  и  $CrO_3/SiO_2$  [21, 24]. Можно отметить, что указанные системы обладают одновременно наиболее высокой реакционной способностью в сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами (табл. 3).

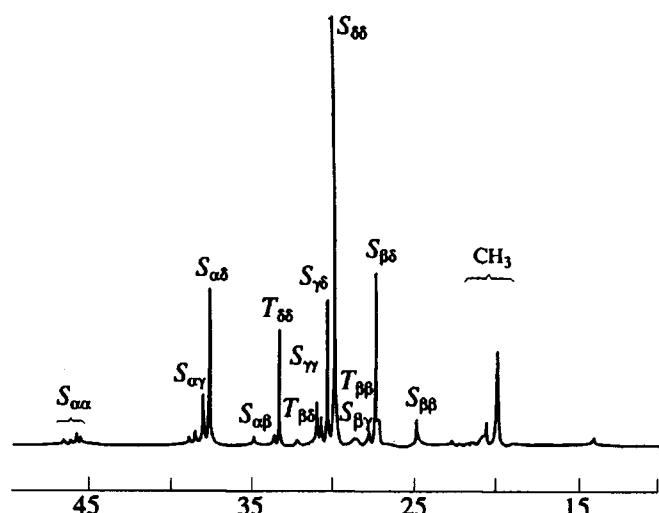


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{13}C$  сополимера этилена с пропиленом, полученного на катализаторе  $Zr(BH_4)_4/SiO_2$  (условия получения и фракционный состав указаны в табл. 4).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ballard D.G.H.* // *Adv. Catal.* 1973. V. 23. P. 163.
2. *Zakharov V.A., Ermakov Yu.I.* // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1979. V. 19. P. 67.
3. *Ermakov Yu.I., Kuznetsov B.N., Zakharov V.A.* *Catalysis by Supported Complexes.* Amsterdam: Elsevier, 1981.
4. *Nesterov G.A., Zakharov V.A., Volkov V.V., Myakishev K.G.* // *J. Molec. Catal.* 1986. V. 36. P. 253.
5. *Zakharov V.A., Nesterov G.A., Vasnetsov S.A., Thielle K.H.* // *Transition Metals and Organometallics as Catalyst for Olefin Polymerization* / Ed. by Kaminsky W., Sinn H. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 91.
6. *Karol F.J., Brown G.L., Davison J.M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1973. V. 11. P. 413.
7. *Zakharov V.A., Echevskaya L.G., Bukatov G.D.* // *Makromol. Chem.* 1989. B. 190. S. 559.
8. *Финогенова Л.Т., Захаров В.А., Буният-Заде А.А., Букатов Г.Д., Плаксунов Т.К.* // *Высокомолек. соед.* А. 1980. Т. 22. № 2. С. 404.
9. *Волков В.В., Мякишев К.Г.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1977. Т. 2. С. 77.
10. *Волков В.В., Мякишев К.Г.* // *Радиохимия.* 1976. Т. 18. С. 512.
11. *Гольденберг А.Л.* // *Журн. прикл. спектроскопии.* 1973. Т. 19. С. 510.
12. *Corish P.J., Tunnicliffe M.E.* // *J. Polym. Sci. C.* 1964. V. 2. P. 187.
13. *Randall J.* // *Macromolecules.* 1978. V. 11. P. 33.
14. *Böhm L.L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1984. V. 29. P. 279.
15. *Echevskaya L.G., Zakharov V.A., Bukatov G.D.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. V. 34. P. 99.
16. *Toscano P.J., Marks T.J.* // *Langmuir.* 1986. V. 2. P. 820.
17. *Dahmen K.H., Marks T.J.* // *Langmuir.* 1988. V. 4. P. 1212.
18. *Kaminsky W., Miri M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1985. V. 23. P. 2151.
19. *Kaminsky W.* // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1986. V. 3. P. 377.
20. *Drogemuller H., Heiland K., Kaminsky W.* // *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* / Ed. by Kaminsky W., Sinn H. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 303.
21. *Bukatov G.D., Echevskaya L.G., Zakharov V.A.* // *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* / Ed. by Kaminsky W., Sinn H. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 101.
22. *Tsutsui T., Kashiva T., Miruno A.* // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1990. V. 71. P. 565.
23. *Corradini P., Busico V., Cipullo R.* // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1992. V. 13. P. 31.
24. *Echevskaya L.G., Bukatov G.D., Zakharov V.A., Nosov A.V.* // *Makromol. Chem.* 1987. B. 188. S. 2573.

## Study of Copolymerization of Ethylene with $\alpha$ -Olefins Initiated with Supported Zirconium- and Hafnium Hydride Catalysts

**V. N. Panchenko, V. A. Zakharov, L. G. Echevskaya, and G. A. Nesterov**

*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Lavrent'eva 5,  
Novosibirsk, 630090 Russia*

**Abstract** – Copolymerization of ethylene with propylene and hexene-1 initiated by  $Zr(BH_4)_4$  catalysts supported and  $Hf(BH_4)_4$  on silica gel and alumina was studied. Data on the reactivity ratios  $r_1$  were obtained. The reactivity of these systems in copolymerization depended significantly on the nature of the support and was essentially affected not by the nature of the transition metal. The catalyst  $Zr(BH_4)_4/SiO_2$  showed very high activity in copolymerization ( $r_1$  is 4.4 and 18.2 in the case of propylene and hexene-1, respectively). Copolymers prepared using this catalyst showed compositional heterogeneity. Molecular structure and microstructure of the copolymers were studied. High content of the inverse propylene units due to low regiospecificity of the  $Zr(BH_4)_4/SiO_2$  catalysts was found.