Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1995, том 37, № 9, с. 1445 - 1451

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+49):547(313.2+257.4)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

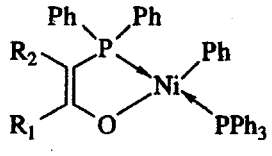
© 1995 г. В. Н. Панченко, Г. А. Нестеров, В. А. Захаров

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

Поступила в редакцию 28.05.94 г.

Синтезированы новые нанесенные никельсодержащие катализаторы полимеризации этилена, получаемые взаимодействием органического хелатного комплекса никеля с силикагелем, обработанным триизобутилалюминием или гидридом магния. Эти катализаторы обладают высокой активностью в полимеризации этилена (до 33 кг Пэ/г Ni · ч · атм C_2H_4) без введения каких-либо сокатализаторов. Изучены состав нанесенных катализаторов, кинетические особенности полимеризации этилена, а также сополимеризация этилена с гексеном-1 в присутствии этих систем.

Органические хелатные комплексы никеля (**ОХН**) типа I хорошо известны в качестве гомогенных катализаторов олигомеризации этилена [1].



I

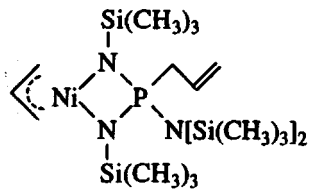
Эти системы имеют высокую активность и исключительно высокую селективность образования линейных α-олефинов без введения каких-либо сокаталитических добавок. Каймом [2] изучено влияние состава ОХН на их свойства в процессе олигомеризации и показано определяющее влияние состава и строения хелатного лиганда на активность и селективность процесса и состав олигомеров. Предложенная Каймом схема олигомеризации в присутствии ОХН [3] включает реакции внедрения этилена по связи Ni-алкил, β-гидридного переноса (β-элиминирование) с образованием α-олефина и гидрида никеля и последующее внедрение этилена по связи Ni–H. Такая схема аналогична схеме глубокой полимеризации этилена на традиционных циглеровских катализаторах и отличается по существу только соотношением констант скорости роста и переноса растущей алкильной цепи.

Кайм [4] обнаружил, что в ряде случаев в присутствии ОХН вместо олигомеризации этилена протекает процесс полимеризации с образованием ПЭ с $M_w = 10^5 - 10^6$. Это, в частности, наблюдается при использовании ОХН, в который вместо трифенилфосфинового лиганда введен более объемный лиганд (α-нафтил)$_3$P, а также при проведении процесса в среде гексана (вместо толуола), в котором ОХН типа I нерастворимы.

Позднее Клабунде и Иттель [5] предположили, что характер процесса (олигомеризация или полимеризация), протекающего в присутствии ОХН, зависит от электронодонорного лиганда, например трифенилфосфина, в составе ОХН. В присутствии этого лиганда на комплексе I протекает процесс олигомеризации, а при его удалении из состава ОХН – процесс полимеризации. В работе [5] для удаления фосфинового лиганда ОХН типа I комплекс обрабатывали электроноакцепторными соединениями типа $Ni(COD)_2$, $Rh(AcAc)(C_2H_4)_2$ и рядом других. Таким путем были получены высокоактивные гомогенные катализаторы полимеризации этилена на основе ОХН (их активность достигает 5.6 кг ПЭ/г Ni · ч · атм C_2H_4).

В работах [6, 7] Остойя-Старжевский показал, что каталитические свойства ОХН и, в частности, молекулярная масса образующегося продукта определяются в первую очередь составом хелатной части ОХН.

При нанесении на силикагель комплекса II, неактивного в олигомеризации этилена, Каймом был получен нанесенный катализатор полимеризации этилена [4].

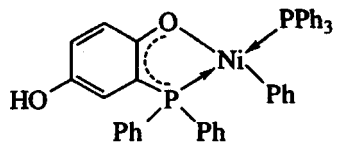


II

Нанесенные катализаторы, имеющие высокую активность в растворной полимеризации этилена при 150°C, получены в работе [5] при нанесении на цеолит ОХН состава $NaSO_3(C_2H_4)ONi(Ph)PPh_3$.

Недавно опубликованы данные [8] о синтезе и исследовании нанесенных катализаторов полимеризации этилена, содержащих закрепленные на полимерных носителях ОХН. Эти катализаторы получают при синтезе ОХН непосредственно в реакторе полимеризации в присутствии полимерного носителя, содержащего требуемые для закрепления функциональные группы. Выделение нанесенных катализаторов из реакционной среды приводит к их дезактивации.

В настоящей работе получены высокоактивные нанесенные катализаторы полимеризации этилена на основе ОХН путем взаимодействия комплекса III, содержащего в хелатном лиганде гидроксильную группу, с неорганическими носителями – гидридом магния и силикагелем, обработанными триалкилом алюминия.



III

Представлены данные о составе этих катализаторов, полимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексеном-1 в присутствии указанных систем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве носителей использовали силикагель марки "Davison 952" с удельной поверхностью 260 $м^2/г$ и объемом пор 1.6 $см^3/г$ и гидрид магния с удельной поверхностью 160 $м^2/г$. Гидрид магния приготовлен по методу, описанному Богдановичем [9]. Силикагель предварительно прогревали на воздухе при 600°C 4 ч, затем дегидроксилировали в вакууме при 250 - 600°C в течение 3 ч. Дегидроксилированный силикагель обрабатывали гексановым раствором триизобутилалюминия (**ТИБА**) при комнатной температуре. Избыток ТИБА удаляли промывкой гексаном.

Органический хелатный комплекс никеля III приготовлен по методике [10]. Комплекс III наносили на гидрид магния или силикагель, модифицированный ТИБА, обработкой их толуольным раствором комплекса III при комнатной температуре. Раствор обрабатывали до обесцвечивания. Избыток непрореагировавшего комплекса III удаляли промывкой толуолом.

Полимеризацию этилена проводили в стальных автоклавах объемом 0.2 или 0.7 л при постоянном давлении этилена и постоянной температуре в среде гексана при интенсивном перемешивании.

Сополимеризацию этилена с гексеном-1 осуществляли в среде гексана при 60°C в реакторе объемом 0.2 л. Гексен-1 вводили в реакционную среду однократно в начале опыта. Время сополимеризации (выход сополимера) выбирали таким образом, чтобы расход гексена-1 не превышал 20% [11, 14].

ИК-спектры силикагеля и катализатора снимали на приборе "Specord IR-75" в специальной герметичной кювете, обеспечивающей возможность работы в вакууме или атмосфере аргона. В этом случае предварительную активацию прессованной пластинки силикагеля и приготовление катализатора проводили непосредственно в этой кювете. Содержание групп ОН на поверхности SiO_2 рассчитано по интенсивности полосы поглощения 3740 $см^{-1}$ по методу [12].

ИК-спектры ПЭ и сополимера этилена с гексеном-1 снимали в пленке полимера на том же приборе. Состав полимеров определяли по методике [13].

Характеристическую вязкость [η] ПЭ находили в декалине при 135°C. Молекулярную массу ПЭ рассчитывали по формуле $[\eta] = 2.55 \times 10^{-4} M^{0.74}$.

Индекс расплава полимеров определяли при температуре 190°C и нагрузках 49 Н и 211.7 Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные о взаимодействии ОХН с носителем и составе катализатора

В настоящем разделе представлены данные ИК-спектроскопии и результаты химического анализа по изучению силикагеля, модифицированного триизобутилалюминием, и катализатора, полученного при нанесении комплекса III на этот носитель. Согласно этим данным (рис. 1 и табл. 1), при обработке силикагеля ТИБА протекает реакция

$$(\equiv Si-OH)_n + AlR_3 \longrightarrow \longrightarrow (\equiv Si-O)_n - AlR_{3-n} + nRH, \quad (1)$$

где $n = 1, 2$; $R = i = C_4H_9$.

При этом в ИК-спектре силикагеля наблюдается исчезновение полосы поглощения 3740 $см^{-1}$,

Таблица 1. Данные о составе нанесенных катализаторов

Катализатор	$T_д$*, °C	Al	Ni	P	Мольное отношение		
		мас. %			OH/Al**	Ni/Al	P/Ni
$SiO_2/Al(i-Bu)_3/NiLn$***	250	2.31	1.70	1.38	2.03	0.34	1.54
$SiO_2/Al(i-Bu)_3/NiLn$	450	2.15	1.87	1.35	1.19	0.43	1.37
$SiO_2/Al(i-Bu)_3/NiLn$	600	2.00	1.16	0.77	0.91	0.25	1.63
$MgH_2/NiLn$	–	–	0.74	0.82	–	–	2.10

* Температура дегидроксилирования силикагеля.

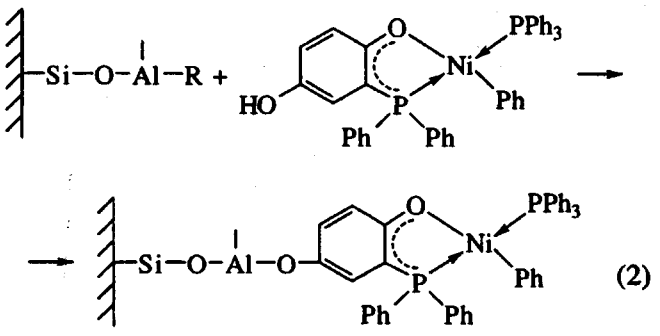
** Количество ОН-групп рассчитано по полосе поглощения 3740 $см^{-1}$ по методике [12].

*** NiLn-комплекс III.

характеризующей гидроксильные группы силикагеля, и одновременно появляются полосы поглощения 1315, 1350, 1367, 1390, 1460, 2875, 2955 $см^{-1}$, которые можно отнести к С–Н-колебаниям изобутильного лиганда (рис. 1, спектры *1* и *2*).

Данные химического анализа (табл. 1) показывают, что количество алюминия, связывающегося с силикагелем по реакции (1), удовлетворительно соответствует содержанию гидроксильных групп с учетом того, что стехиометрия реакции (1) зависит от температуры дегидроксилирования силикагеля. При низких температурах (250°C) ТИБА взаимодействует с двумя гидроксильными группами, а при температурах дегидроксилирования 450 - 600°C преимущественно с одной гидроксильной группой с образованием поверхностных функциональных групп состава $\geqslant Si–O–AlR_2$.

При нанесении никелевого комплекса III на модифицированный силикагель протекает реакция, которая подтверждается данными химического анализа и ИК-спектроскопии (табл. 1, рис. 1).



(2)

После нанесения комплекса III в ИК-спектре катализатора наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в области 2750 - 3000 $см^{-1}$, относящихся к С–Н-колебаниям изобутильного лиганда, и появляются новые полосы поглощения 1420, 1445, 1563, 3020, 3060 $см^{-1}$ (рис. 1, спектр *3*). Согласно работе [10], полосы поглощения 1420, 1445, 3020, 3060 $см^{-1}$ характеризуют фенильный и фосфиновый лиганды, а полоса поглощения 1560 $см^{-1}$ характеризует хелатный лиганд никелевого комплекса III. Кроме того в ИК-спектре отсутствует полоса поглощения 3850 $см^{-1}$, характеризующая группу ОН в никелевом комплексе III [10], что также свидетельствует о протекании реакции (2).

Данные химического анализа (табл. 1) показывают, что никелевый комплекс III взаимодействует только с частью имеющихся на поверхности силикагеля алюминий-алкильных групп (мольное отношение Ni : Al составляет 0.25 - 0.43). Следует отметить, что по данным химического анализа возможно частичное удаление фосфинового лиганда из закрепляемого на силикагеле никелевого комплекса III (мольное отношение P : Ni в катализаторе составляет 1.37 - 1.63 (табл. 1)), тогда как в исходном комплексе III оно равно двум.

В случае нанесенных катализаторов, получаемых взаимодействием никелевого комплекса III с гидридом магния, закрепление никелевого комплекса протекает путем взаимодействия гидроксильной группы хелатного лиганда с поверхностными Mg–H-связями гидрида магния. Содержание никеля в этом катализаторе определяется в первую очередь величиной поверхности гидрида магния.

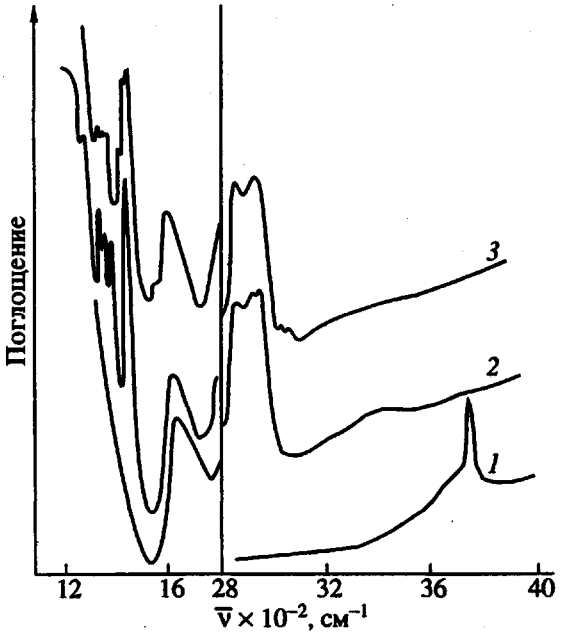


Рис. 1. ИК-спектры: *1* – SiO_2 (T = 700°C), *2* – SiO_2 обработан триизобутилалюминием, *3* – катализатор $SiO_2/Al(i\text{-}C_4H_9)/NiLn$.

Таблица 2. Данные о полимеризации этилена на никельсодержащих катализаторах различного состава (температура полимеризации 60°C; давление этилена 12 атм в опытах 1 - 4 и 6 атм в опыте 5)

Опыт, №	Катализатор	Содержание Ni, мас. %	Растворитель	Продукт	Активность, кг C_2H_4 / г Ni · ч · атм C_2H_4
1	NiLn*	8.50	Метанол + толуол	Олигомер	0.04
2	NiLn	8.50	Гексан	Полимер	0.02
3	SiO_2/ТИБА/NiLn	0.47	Метанол + толуол	»	0.01
4	SiO_2/ТИБА/NiLn	0.47	Гексан	Полимер	4.65
5	MgH_2/NiLn	0.74	»	»	7.45

* Органический хелатный комплекс никеля III.

Данные о каталитических свойствах нанесенных катализаторов в полимеризации этилена

В табл. 2 представлены данные о каталитических свойствах никельсодержащих катализаторов различного состава в полимеризации этилена. Органический хелатный комплекс никеля III, согласно работе [10], имеет ограниченную растворимость в толуоле, но хорошо растворим в смеси метанол–толуол. Метанол-толуольный раствор этого комплекса, согласно работе [10], является катализатором олигомеризации этилена. Аналогичный результат получен и нами (табл. 2, опыт 1). Не растворимый в гексане комплекс III является катализатором полимеризации этилена (табл. 2, опыт 2) аналогично тому, как это было ранее отмечено Каймом в работе [4] для не растворимых в гексане ОХН типа I. Нанесение комплекса III на силикагель, модифицированный обработкой ТИБА и на гидрид магния приводит к резкому изменению его каталитических свойств. Нанесенные системы являются высокоактивными катализаторами полимеризации этилена (табл. 2, опыты 4, 5). Следует отметить, что в опытах 4, 5 наряду с процессом полимеризации протекает побочный процесс олигомеризации с образованием линейных α-олефинов. Количество олигомеров составляет в этих случаях менее 0.5% от массы полимера.

В присутствии нанесенных катализаторов образуется полиэтилен, близкий по молекулярной массе и структуре тому, что образуется на циглеровских катализаторах. Например, в присутствии катализатора MgH_2/NiLn (NiLn – органический хелатный комплекс Ni) в случае полимеризации при 70°C получен полимер, имеющий $M_w = 3.2 \times 10^5$, индекс расплава 2.2 г/10 мин (нагрузка 211.7 Н); содержание метильных групп составляет 2 CH_3/1000C, виниловых 0.8 CH_2=CHR/1000C, винилиденовых – 0.1 CH_2=CRR'/1000C. Полученные полимеры имеют широкое ММР, которое характеризуется реологическим фактором (соотношением индексов расплава (ИР) при различных нагрузках) ИР(211.7 Н)/ИР(49 Н) = 20 - 30. Молекулярная масса, индексы расплава, реологический фактор и молекулярная структура ПЭ (разветвленность и ненасыщенность) близки для полимеров, полученных на катализаторах MgH_2/NiLn и SiO_2/ТИБА/NiLn. Эти данные позволяют предполагать, что природа носителя в указанных системах не влияет на состав активных центров. Различный уровень активности нанесенных катализаторов определяется, вероятно, разным числом активных центров.

Как уже отмечено выше, согласно работе [5], природа процессов, протекающих в присутствии ОХН (олигомеризация или полимеризация), определяется присутствием в составе никелевого комплекса электронодонорного (фосфинового) лиганда. Поэтому мы исследовали каталитические свойства нанесенных катализаторов, отличающихся содержанием фосфинового лиганда (табл. 3). В результате трехкратной промывки катализатора SiO_2/ТИБА/NiLn кипящим толуолом практически полностью удаляется трифенилфосфин из катализатора и несколько понижается доля образующегося бутена-1 (табл. 3, опыты 1, 2). Дополнительная обработка катализаторов трифенилфосфином приводит к увеличению доли бутена-1 (табл. 3, опыты 1 и 3, 4 и 5). Однако во всех случаях процесс полимеризации является преобладающим и доля бутена-1 не превышает 1% от образующегося полимера. Таким образом, варьирование содержания трифенилфосфинового лиганда в органических хелатных комплексах никеля, закрепленных на силикагеле или гидриде магния, не позволяет заметным образом регулировать природу каталитического процесса (полимеризация $\rightleftharpoons$ олигомеризация). Следует отметить, что образующиеся в процессе олигомеризации α-олефины могут вовлекаться в процесс сополимеризации с этиленом. Поэтому увеличение доли образующегося бутена-1 приводит к заметному повышению разветвленности полиэтилена (табл. 3, опыты 4, 5).

Кинетические особенности полимеризации этилена

На рис. 2 приведены кинетические кривые полимеризации этилена на нанесенных катализаторах MgH_2/NiLn (катализатор А) и SiO_2/ТИБА/NiLn (катализатор Б). Оба катализатора имеют близкую форму кинетических кривых, которая харак-

Таблица 3. Данные о влиянии содержания трифенилфосфина в нанесенных катализаторах на их каталитические свойства. (Полимеризация при температуре 60°C и давлении этилена 6 атм; опыты 4, 5 проведены в присутствии водорода при его давлении 4 атм)

Опыт, №	Состав катализатора	Содержание Ni, мас. %	P/Ni, моли	Активность, $\frac{\text{кг } C_2H_4}{\text{Ni} \cdot \text{ч}}$	Содержание бутена-1, % от общего выхода ПЭ	Разветвленность ПЭ, CH_3/1000C
1	SiO_2/ТИБА/NiLn	1.65	1.50	33.3	0.1	–
2*	SiO_2/ТИБА/NiLn	1.70	1.15	23.5	0.05	–
3**	SiO_2/ТИБА/NiLn	1.50	4.95	22.0	1.0	–
4	MgH_2/NiLn	0.91	1.60	32.6	0.1	2
5***	MgH_2/NiLn	0.91	3.30	10.4	1.0	8

* Катализатор 1 промыт кипящим толуолом 3 раза.

** Катализатор 1 обработан дополнительно трифенилфосфином.

*** Катализатор 4 обработан дополнительно трифенилфосфином.

теризуется начальным периодом ускорения реакции до максимальной активности с последующим заметным понижением активности. Нестационарный характер кривых сохраняется в области температур 40 - 90°C (рис. 3). Начальный период ускорения процесса определяется, вероятно, медленной реакцией образования активных центров. Этот период заметно увеличивается при понижении температуры полимеризации от 60 до 40°C (рис. 3). При повышении температуры полимеризации от 60 до 90°C период ускорения реакции сохраняется. Во всей исследованной области температур (40 - 90°C) протекают также реакции дезактивации активных центров, приводящие к заметному уменьшению активности со временем полимеризации (рис. 3). Природа этих реакций к настоящему времени неясна. Изменение активности катализаторов с температурой полимеризации не подчиняется аррениусовскому закону; зависимость активности от температуры полимеризации для обоих катализаторов имеет "колоколообразный" характер с максимумом в области 60°C (рис. 4). Катализатор Б, приготовленный на силикагеле, имеет более высокую термическую стабильность по сравнению с катализатором А, полученным на гидриде магния. Активность катализатора Б ниже, чем у катализатора А в области 40 и 70°C, однако становится более высокой при 80 - 90°C.

Заметное влияние оказывает температура полимеризации на молекулярную структуру ПЭ. С повышением температуры полимеризации молекулярная масса ПЭ заметно понижается (увеличивается индекс расплава), возрастает содержание в полимере метильных групп и двойных связей (табл. 4). Резкое увеличение разветвленности при повышении температуры полимеризации от 60 до 90°C связано, вероятно, не только с понижением молекулярной массы ПЭ, но и с возможным процессом сополимеризации этилена с α-олефинами, образующимися, как отмечено выше, в этой системе в качестве побочных продуктов. Нами обнаружено, что доля α-олефинов, образующихся на катализаторе SiO_2/ТИБА/NiLn, заметно увеличивается при повышении температуры процесса от 40 до 90°C. Так, доля бутена-1 увеличивается от 0.05% при 40°C до 0.3% при 90°C. Понижение молекулярной массы ПЭ при повы-

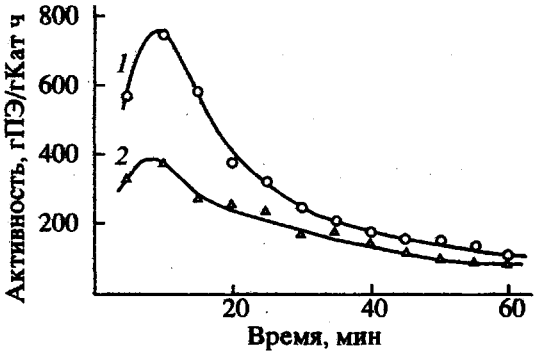


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации этилена на различных катализаторах: *1* – MgH_2/NiLn (0.74 мас. % Ni), *2* – SiO_2/Al(*i*-C_4H_9)/NiLn (0.5 мас. % Ni). Температура полимеризации 60°C, давление этилена 6 атм.

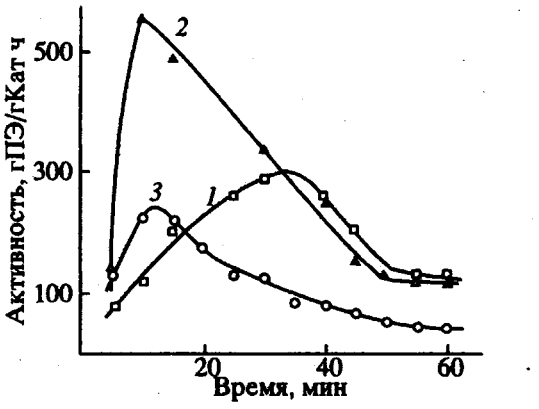


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации этилена на катализаторе MgH_2/NiLn (0.91 мас. % Ni) при 40 (*1*), 60 (*2*) и 90°C (*3*). Давление этилена 6 атм.

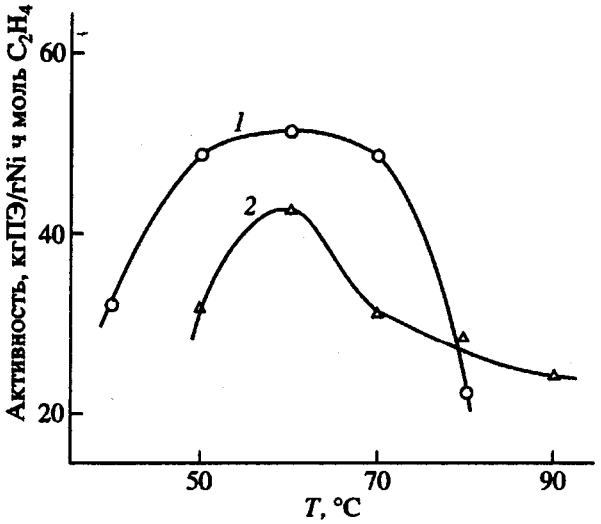


Рис. 4. Влияние температуры полимеризации на активность нанесенных никелевых катализаторов MgH_2/NiLn (*1*) и SiO_2/Al(*i*-C_4H_9)/NiLn (*2*).

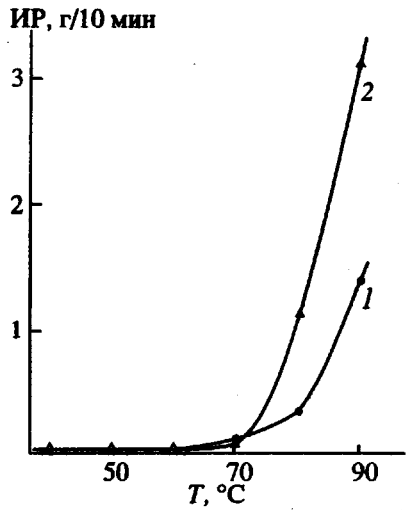


Рис. 5. Влияние температуры полимеризации на индекс расплава полимера при полимеризации в отсутствие (*1*) и в присутствии водорода (*2*). Давление водорода 4 атм, катализатор MgH_2/NiLn, давление этилена 6 атм. Нагрузка при определении ИР 211.7 Н.

шении температуры полимеризации коррелирует с резким увеличением ненасыщенности ПЭ. Это свидетельствует о том, что преобладающим процессом переноса цепи в этих условиях являются реакции β-элиминирования

$$LnNi{-}CH_2CH_2P \longrightarrow LnNi{-}H + CH_2{=}CHP \quad (3)$$

$$LnNi{-}CH_2CH(R)P \longrightarrow LnNi{-}H + CH_2{=}C(R)P, \quad (4)$$

где P – полимерная цепь.

Известно, что эффективный регулятор молекулярной массы ПЭ при циглеровской полимеризации этилена – водород. Однако в случае нанесенных никельсодержащих катализаторов влияние водорода на молекулярную массу ПЭ проявляется очень слабо (рис. 5). В области температур полимеризации 40 - 70°C водород практически не влияет на индекс расплава ПЭ, и только при 80 - 90°C наблюдается небольшое увеличение индекса расплава ПЭ при введении больших количеств водорода (40 об. %) (рис. 5). Введение водорода практически не влияет на активность катализаторов и форму кинетической кривой.

Таблица 4. Данные о влиянии температуры полимеризации на молекулярную структуру ПЭ (катализатор SiO_2/ТИБА/NiLn)

Опыт, №	Температура, °C	Разветвленность, CH_3/1000C	Ненасыщенность		ИР*, г/10 мин
			$CH_2{=}CHR$ / 1000C	CH_2CRR' / 1000C	
1	20	<1	0.37	–	0.01
2	60	2	0.90	0.14	0.43
3	70	3	1.33	0.22	3.40
4	80	4	1.56	0.18	12.18
5	90	8	2.47	0.29	18.20**

* При нагрузке 49 Н.

** При нагрузке 211.7 Н.

Сополимеризация этилена с гексеном-1

В настоящем разделе представлены данные об особенностях сополимеризации этилена с гексеном-1 на катализаторах SiO_2/ТИБА/NiLn и MgH_2/NiLn. Для оценки сополимеризующей способности этих катализаторов нами получены данные о величинах константы сополимеризации r_1. В соответствии с работой [11], для расчета величины r_1 может быть использовано соотношение

$$[C_\alpha/C_2H_4]_{пол} = \frac{1}{r_1}[C_\alpha]/[C_2H_4], \quad (5)$$

где $[C_\alpha/C_2H_4]_{пол}$ – мольное отношение α-олефина к этилену в сополимере; $[C_\alpha]/[C_2H_4]$ – мольное отношение концентрации α-олефина и этилена в реакционной среде; r_1 – отношение констант скорости присоединения этилена k_{11} и гексена-1 k_{12} к этиленовому звену растущей полимерной цепи.

Уравнение (5) является частным упрощенным случаем уравнения сополимеризации Майо–Льюиса и может быть использовано для расчета константы сополимеризации r_1, когда содержание α-олефина в сополимере относительно невелико (менее 10 мол. %). На рис. 6 представлены экспериментальные данные о влиянии отношения концентрации гексена-1 и этилена в полимеризационной среде на состав сополимеров, полученных на нанесенных никелевых катализаторах. Рассчи-

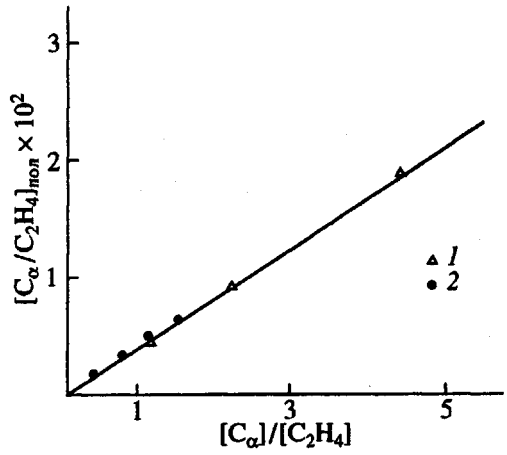


Рис. 6. Зависимость содержания гексена в сополимере от соотношения сомономеров в реакционной среде: *1* – MgH_2/NiLn, *2* – SiO_2/Al(*i*-C_4H_9)/NiLn. Температура сополимеризации 60°C.

танная по этим данным величина константы сополимеризации r_1 составляет 215 и практически не зависит от природы носителя. Нанесенные никельсодержащие катализаторы имеют относительно низкую сополимеризующую способность по сравнению с нанесенными титан-магниевыми и ванадий-магниевыми системами, для которых величина r_1 при сополимеризации этилена с гексеном-1 составляет 56 и 23 соответственно [14].

Известно, что на гетерогенных катализаторах как правило образуются композиционно неоднородные сополимеры. Нами была проведена оценка однородности этилен-гексеновых сополимеров, синтезированных на катализаторе MgH_2/NiLn. Данные о составе отдельных фракций, полученных последовательной экстракцией этилен-гексенового сополимера различными растворителями, представлены в табл. 5. Видно, что сополимер, приготовленный на нанесенном никельсодержащем катализаторе, неоднороден; низкомолекулярная часть, растворимая в *н*-гексане, имеет существенно более высокое содержание гексена по сравнению с высокомолекулярной частью, не растворимой в кипящем *н*-гептане. Эти данные в сочетании с приведенными выше результатами о широком ММР полиэтилена, полученного на нанесенных никельсодержащих катализаторах, свидетельствуют о существенной неоднородности активных центров в указанных системах, что типично для большинства гетерогенных катализаторов.

Таблица 5. Данные о составе отдельных фракций этилен-гексенового сополимера (катализатор MgH_2/NiLn)

Фракция*)	Доля фракции, мас. %	Содержание гексена-1 в сополимере, мас. %
Исходный сополимер	100.00	2.3
н-Гексан	7.88	4.3
н-Гептан	21.83	3.0
Остаток	70.21	1.9

*) Растворимая в соответствующем кипящем растворителе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Keim W., Kowaldt F.H., Goddard R., Kruger C.* // Angew. Chem. 1978. V. 90. P. 493.
2. *Keim W.* // J. Molec. Catal. 1992. V. 73. № 3. P. 271.
3. *Keim W.* // J. Molec. Catal. 1989. V. 52. № 1. P. 19.
4. *Keim W.* // J. Molec. Catal. 1984. V. 26. № 1/2. P. 129.
5. *Klabunde U., S. Ittel S.* // J. Molec. Catal. 1987. V. 41. P. 123.
6. *Ostoja Starzewski K.A.* // Angew. Chem. 1987. V. 99. № 1. P. 76.
7. *Ostoja Starzewski K.A.* // Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization / Ed. by Kaminsky W., Sinn H. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. P. 349.
8. *Braca G., Girolamo M.Di., Raspolli Galletti A.W., Sbrana G.* // J. Molec. Catal. 1992. V. 74. № 3/4. P. 421.
9. *Bogdanovic B., Liao S., Schurickardi M., Sikorsky P.* // Spliethoff. Angew. Chem. 1980. V. 92. P. 845.
10. *Gruber B.* Ph. D. Thesis. RWTH Aachen, 1983.
11. *Echevskaya L.G., Zakharov V.A., Bukatov G.D.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 34. № 1. P. 99.
12. *Паукштис Е.А.* // Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. С. 251.
13. *Гольденберг А.Л.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т. 19. С. 510.
14. *Bukatov G.D., Echevskaya L.G., Zakharov V.A.* // Transition Metals and Organometallics as Catalyst for Olefin Polymerization / Ed. by Kaminsky W., Sinn H. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. P. 101.

Polymerization of Ethylene with Supported Catalysts Based on Organic Chelate Nickel Complexes

V. N. Panchenko, G. A. Nesterov, and V. A. Zakharov

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

Abstract – New supported nickel-containing catalysts of ethylene polymerization were synthesized by the reaction of organic chelate complex of nickel with silica gel treated with triisobutylaluminum or magnesium hydride. These catalysts show high activity in ethylene polymerization [up to 33 kg PE/(g Ni h atm C_2H_4)] without any cocatalysts. Composition of the supported catalysts, kinetic peculiarities of ethylene polymerization, and copolymerization with hexene-1 were studied in the presence of these catalysts.