

УДК 541.64:547.313.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ВЫСШИМИ α -ОЛЕФИНАМИ НА МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ИНДЕНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2000 г. С. С. Иванчев*, В. К. Бадаев*, Н. И. Иванчева*, С. Я. Хайкин*,
А. А. Поляков*, А. З. Воскобойников**, Д. А. Леменовский**

*Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 10.04.2000 г.
Принята в печать 24.05.2000 г.

Изучены кинетические особенности полимеризации и сополимеризации этилена с октеном-1 и 4-метилпентеном-1 на пяти бис-инденильных металлоценовых катализаторах, отличающихся хиральностью и заместителями в мостиковой группе. Выявлена зависимость активности катализаторов от их строения и температуры полимеризации. Показана возможность получения высокомолекулярных полимеров с высокими выходами при удобных для технологии (70–80°C) температурах. Методом ДСК определены термические характеристики полученных полимеров.

Металлоценовые катализитические системы широко исследуют в процессах полимеризации и сополимеризации этилена с α -олефинами. В многочисленных публикациях и обзорах накоплен обширный материал по взаимосвязи строения металлоценовой компоненты катализатора с активностью и селективностью возникающих на их основе катализитических систем [1–3]. Тем не менее для отдельных классов металлоценов (МЦ) остаются не до конца выясненными особенности их катализической активности и взаимосвязь со свойствами образующихся на них полимеров.

В настоящей работе нами рассмотрено влияние хиральности и строения мостиковой группы бис-инденильных металлоценовых систем с метилалюмоксаном (МАО) (в качестве сокатализатора) при полимеризации и сополимеризации этилена с α -олефинами (октеном-1 и 4-метилпентеном-1 (МП)). Изучен следующий ряд МЦ: $(Ind)_2TiCl_2$ (1); rac - $[H_2C(Ind)_2]TiCl_2$ (2); rac - $[H_2C(Ind)_2]HfCl_2$ (3); $[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$ (4); $[(Ph)(Et)C(Ind)_2]ZrCl_2$ (5).

Бис-инденилпроизводные системы явно недостаточно исследованы в процессе полимеризации

этилена и особенно сополимеризации этилена с α -олефинами, что делает настоящую работу обоснованной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этилен подвергали дополнительной очистке пропусканием через осушительные колонки, заполненные свежепрокаленным Al_2O_3 и цеолитами NaA. Содержание этилена не менее 99.9%; точка росы –45...–60°C.

Использовали октен-1 фирмы “Ethyl Corporation” (США) с содержанием основного продукта 98.7%, влагой – не более 0.002 мас. %. Октен-1 дополнительно сушили свежепрокаленными Al_2O_3 и силикагелем марки “кскг”. МП получали димеризацией пропилена на опытной полузаводской установке ОАО “Пластполимер”. Содержание основного продукта 97.4%. МАО фирмы “Aldrich Chemical Company” использовали в виде 10%-ного

Таблица 1. Полимеризация этилена на металлоценовых катализаторах при различных температурах. (Здесь и в табл. 2 и 3 $p_3 = 0.3$ МПа; $[MЦ] = 1 \times 10^{-5}$ моль/л; МАО : МЦ = 2400 : 1 моль/моль; $\tau = 1$ ч)

MЦ	$T_{\text{пол.}}, ^\circ\text{C}$	Активность, кг ПЭ моль кат г	Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин
1	50	11000	0.005
	70	16600	0.037
	80	18000	0.105
2	50	9400	н/т
	70	11400	0.006
	80	21950	0.110
3	50	5800	0.013
	70	8400	0.047
	80	26000	0.170
4	50	8740	0.003
	70	15400	0.024
	80	28900	0.240
5	50	4000	0.009*
	70	22400	0.039*
	80	30000	0.003

* При нагрузке 21.6 кг.

раствора в толуоле ($d = 0.875$ г/см³, $T_{\text{кип}} = 111^\circ\text{C}$). МЦ синтезировали в лабораториях МГУ им. Ломоносова (г. Москва).

Толуол квалификации ч.д.а. дважды сушили свежеприготовленным Al_2O_3 и использовали свежеперегнанным над металлическим Na в атмосфере аргона. Методика гомо- и сополимеризации этилена описана в работе [4]. Чистоту октена-1, МП и толуола контролировали методом хроматографического анализа на приборе "Gas-Chromatograph, Cach-212, Welle Liede" (ГДР). Структуру и состав полученных полимеров и сополимеров определяли на фурье-спектрометре в области 500–2500 см⁻¹. Плотность образцов находили методом флотации прессованных образцов полимеров толщиной 0.1 мм в водно-спиртовом растворе при $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Показатель текучести расплава опре-

деляли на установке ИИРТ-М 5И2.842.008 при температуре 190°C и нагрузках 5 и 21.6 кг. Удельную теплоту фазовых переходов и характеристические температуры измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) фирмы "DuPont" (модель 910). Скорость изменения температуры 10 град/мин. Навески образцов (точность ± 0.1 мг) в виде порошка или крошки помещали в алюминиевые капсулы и герметизировали. Результаты представляли в виде термограмм в координатах удельный тепловой поток – температура. По термограммам определяли температуру начала T_n и конца T_k плавления, а также положение максимума пика плавления $T_{\text{пл}}$. Удельную теплоту плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ рассчитывали как площадь фигуры, ограниченной кривой пика плавления и базовой линией, соединяющей точки T_n и T_k . Мольное соотношение МАО : МЦ выбрано 2400 : 1 моль/моль, так как из литературы [5] известно, что активность процесса определяется увеличением K_p при МАО : МЦ > 2000. Кроме того, это соотношение было выбрано не только как оптимальное для МЦ и вполне достаточное для устранения остаточной влаги в среде полимеризации, но и для упрощения промывки полимера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация этилена

В табл. 1 приведены результаты полимеризации этилена на пяти изучаемых МЦ при 50, 70 и 80°C . Там же представлены показатели текучести расплава полученных ПЭ, которые позволяют нам судить о величине M_w . На рис. 1 показаны кинетические кривые полимеризации этилена в присутствии исследуемых каталитических систем. Рассматривая сведения в табл. 1 и на рис. 1 данные, можно констатировать следующее.

Полимеризация для всех каталитических систем идет без индукционных периодов. Активность каталитических систем меняется в пределах 4000–30000 кг ПЭ/моль кат ч. Показатели текучести расплава полученных полимеров низкие и соответственно M_w высокие, а в ряде случаев очень высокие.

Повышение температуры во всех случаях приводит к увеличению выхода полимера при полимеризации. Этот эффект сильнее проявляется для хиральных (мостичных) бис-инденильных систем, что следует связывать с увеличением жест-

кости структуры мостичных *bis*-инденилов по сравнению с немостичными.

Если при 80°C активность исследованных катализитических систем уменьшается по ряду МЦ 5–4–3–2–1, то при 50°C ряд изменяется: 1 > 2 > 4 > > 3 > 5. Сопоставление катализаторов МЦ2 и 3 свидетельствует о большей активности комплексов гафния при высоких температурах.

Полученные результаты показывают, что если при 50°C наибольшую активность проявляет комплекс без мостика, то при температурах, используемых для технологической реализации, более эффективны мостичные структуры.

Некоторые физические свойства полученных ПЭ приведены в табл. 2. $T_{\text{пл}}$ исследованных образцов мало зависит от хиральности МЦ, а, что касается ширины интервала плавления, она наиболее широкая у образцов, полученных на МЦ2 и 5 (для МЦ4 – наименее широкий интервал). Ширина интервала плавления показывает, что на МЦ5 и 4 активные центры, по-видимому, неоднородны и соответственно характеризуются более широким распределением по молекулярным масам. Удельные теплоты плавления наиболее высоки для МЦ2 и 3, что подчеркивает наличие более совершенной кристаллической структуры для этих образцов. Увеличение температуры полимеризации этилена способствует росту интервала плавления (табл. 2), что согласуется с литературными данными [6].

Таблица 2. Некоторые свойства полиэтиленов, полученных на металлоценовых катализаторах

МЦ	$T_{\text{пол.}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, kg/m^3	ПТР, $\text{g}/10 \text{мин}$	Термические характеристики			
				$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_h, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл.}}, \text{Дж}/\text{г}$
1	50	–	0.005	141	113	159	200
	70	944.5	0.037	–	–	–	–
2	50	–	Не течет	143	112	159	224
	70	950.6	0.006	–	–	–	–
3	80	–	0.110	140	103	156	218
	50	–	0.013	140	112	158	225
4	70	949.7	0.047	–	–	–	–
	80	947.7	0.170	140	103	159	225
5	50	–	0.003	139	114	155	182
	70	948.9	0.024	–	–	–	–
5	50	–	Не течет	141	111	163	183
	80	942.5	0.003	–	–	–	–

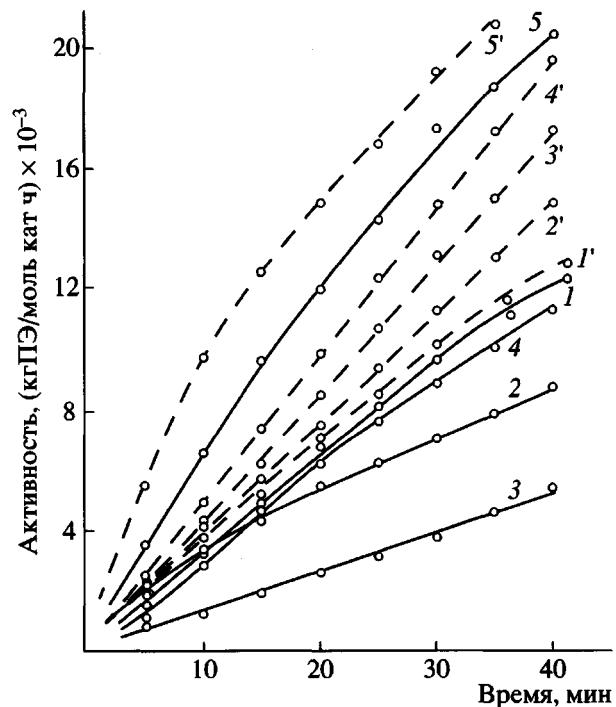


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена при 70 (1–5) и 80°C (1'–5') на металлоценовых катализаторах $(\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$ (1, 1'); $\text{naph}-[\text{H}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{TiCl}_2$ (2, 2'); $\text{naph}-[\text{H}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{HfCl}_2$ (3, 3'); $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (4, 4'); $[(\text{Ph})(\text{Et})\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ (5, 5'). $p_{\text{з}} = 0.3 \text{ МПа}$; $[\text{МЦ}] = 1 \times 10^{-5} \text{ моль}/\text{л}$; МАО : МЦ = 2400 : 1 моль/моль.

Что касается плотностей, полученных ПЭ, то они относительно невысокие, особенно при использовании МЦ5 (табл. 2). Это связано с тем, что согласно величинам ПТР (табл. 1 и 2) почти

Таблица 3. Структурные характеристики полиэтиленов, полученных на металлоценовых катализаторах

МЦ	$T_{\text{пол.}}, ^\circ\text{C}$	Структурные характеристики*		
		СН ₃ -группы на 100 С	винильные связи на 1000 С	транс-виниленовые связи на 1000 С
2	50	0.03	0.02	0.01
3	50	0.01	0.03	0.02
5	50	0	0.02	0.01
	70	0	0.03	0.01

* Полимеры не содержат винилиденовых связей.

Таблица 4. Сополимеризация этилена с октеном-1 на металлоценовых катализаторах при различных температурах*

(Здесь и в табл. 5 $p_3 = 0.3$ МПа; этилен : октен-1 = 1 : 1.5 моль/моль; [МЦ] = 1×10^{-5} моль/л; МАО : МЦ = 2400 : 1 моль/моль; $\tau = 1$ ч)

МЦ	$T_{\text{сопол.}}, ^\circ\text{C}$	Выход, кг сополимера моль кат. ч	Содержание октена-1 в сополимере мол. %	ПТР, г/10 мин
1	50	6000	0.86	0.15
	70	22000	2.51	15.6
	80	22800	2.98	161
2	50	17600	1.28	0.41
	70	23400	2.82	12.7
	80	32400	2.08	21.6
3	50	13400	1.4	0.10
	70	22600	1.6	1.20
	80	26800	2.2	120
5	50	15000	6.43	—
	70	25600	7.45	6.4
	80	30000	3.74	67.4

* На МЦ4 опыты не ставили ввиду его ограниченного количества.

все образцы имеют высокую ММ, а для макромолекул большей длины наблюдается затруднение кристаллизации, поэтому, несмотря на малую разветвленность, высокомолекулярные ПЭ, имеют более низкую плотность, чем ПЭВП [7]. Изучение методом ИК-спектроскопии структуры образцов ПЭ это подтверждает (табл. 3).

Приведенные в табл. 3 данные заслуживают серьезного внимания. Практически полное отсутствие винилиденовых связей, очень малое количество винильных и транс-виниленовых связей и групп СН₃ указывает на то, что мы получаем практически линейные макромолекулы с очень малым количеством разветвлений и высокой ММ.

Сополимеризация этилена с октеном-1

Результаты по изучению сополимеризации этилена с октеном-1, проведенные с соблюдением тех же условий, что и при полимеризации этилена, даны в табл. 4.

Как видно из сопоставления результатов табл. 1 и 4, скорости накопления полимеров увеличиваются для систем на основе МЦ2 и 3 и мало отличаются для МЦ1 и 5. Вхождение октена-1 в полимерную цепь наиболее сильно проявляется для МЦ5. Интересно отметить, что при увеличении вхождения октена-1 в полимер резко понижается показатель текучести расплава образующегося полимера.

Согласно данным табл. 5, все сополимеры этилена с октеном-1 имеют более низкую $T_{\text{пл}}$ по сравнению с ПЭ и при прочих равных условиях синтеза при 50°C приблизительно одинаковые $T_{\text{пл}}$ (~128°C). Интервал пиков плавления сополимеров смещается в область более низких температур; наиболее резко понижается T_h , что связано с наличием октена-1 в сополимере [8]. Этот эффект наиболее сильно выражен для образца, полученного на МЦ1. Присутствие октена-1 в полимерной цепи также отражается на величине $\Delta H_{\text{пл}}$: ее уменьшение, по сравнению с $\Delta H_{\text{пл}}$ ПЭ, пропорционально количеству октена-1 в сополимере (ср. табл. 2 и 5).

Любопытно отметить изменение формы пика плавления образцов сополимеров, полученных на МЦ2 при 70 и 80°C (рис. 2). На входном плече пика плавления наблюдается появление излома. Это, на наш взгляд, можно трактовать изменени-

ем характера ММР у сополимера, что нарушает монотонность в изменении термических характеристик при повышении $T_{\text{сопол}}$ от 50 до 80°C (табл. 5, опыты 4–6).

Сополимеризация этилена с 4-метилпентеном-1

Сополимеризация этилена с МП протекает несколько иначе, чем с октеном-1 (табл. 6). В целом выход полимеров при сополимеризации этилена с МП даже выше, чем при полимеризации этилена. Исключение представляет МЦ5, для которого эта тенденция отсутствует. Для этой системы характерен высокий уровень вхождения МП в полимер и низкие ММ, особенно при 80°C. При использовании МП образующиеся сополимеры имеют сравнительно высокие ММ. Вхождение МП как и октена-1 в сополимер увеличивается с ростом температуры на ахиральном МЦ1, а для МЦ5 понижается [9]. Для других систем температура мало сказывается на содержании МП в сополимере. Если сравнивать термические характеристики ПЭ и сополимеров этилена с МП (табл. 7), то для них, как и для сополимеров этилена с октеном-1 наблюдается понижение $\Delta H_{\text{пп}}$ образцов, что напрямую связано с количеством введенного сомономера в цепь. Именно поэтому эффективность

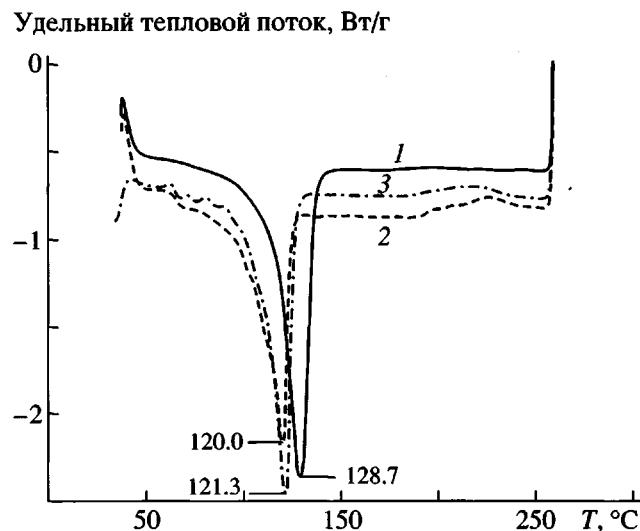


Рис. 2. Термограммы образцов сополимеров этилена с октеном-1, полученных при 50 (1), 70 (2) и 80°C (3) на *рац*-[$H_2C(Ind)_2$]TiCl₂. Условия сополимеризации: $p_3 = 0.3$ МПа; этилен : октен-1 = 1 : 1.5 моль/моль; [МЦ] = 1×10^{-5} моль/л; МАО : МЦ = 2400 : 1 моль/моль; $\tau = 1$ ч.

понижения $\Delta H_{\text{пп}}$ выражена слабее у сополимеров этилена с МП. Необходимо отметить, что сополимеры этилена с МП имеют более высокую температуру пика $T_{\text{пп}}$, а также T_k ; это связано с тем,

Таблица 5. Некоторые свойства сополимеров этилена с октеном-1, полученных на металлоценовых катализаторах

Опыт, №	МЦ	$T_{\text{сопол.}}, ^\circ\text{C}$	Содержание октена-1 в сополимере, мол. %	Плотность, кг/м ³	ПТР, г/10 мин	Термические характеристики			
						$T_{\text{пп.}}, ^\circ\text{C}$	$T_h, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пп.}}, \text{Дж/г}$
1	1	50	0.86	—	0.15	128	60	150	170
2	1	70	2.51	919.6	15.6	122	61	138	148
3	2	50	1.28	—	0.41	129	75	146	167
4	2	70	2.82	924.5	12.7	120	76	131	113
5	2	80	2.08	—	21.6	121	66	135	145
6	3	50	1.40	—	0.10	129	73	148	169
7	3	70	1.60	923.7	1.20	124	73	142	159
8	3	80	2.20	—	120	121	64	134	128
9	5	50	6.43	910.5	—	128	96	146	91
10	5	70	7.45	<910.0	6.4	—	—	—	—
11	5	80	3.74	919.2	67.4	—	—	—	—

Таблица 6. Сополимеризация с 4-метилпентеном-1 на различных металлоценовых катализаторах (этилен : МП = 1 : 1.5 моль/моль)

МЦ	$T_{\text{сопол.}}, ^\circ\text{C}$	Выход, кг сополимера моль кат. ч	Содержание МП в сополимере, мол. %	ПТР, г/10 мин
1	50	13000	1.07	0.04
	70	31700	1.30	1.13
	80	22600	2.48	2.53
2	50	13000	0.94	0.04
	70	33100	1.10	1.15
	80	62400	1.32	23.8
3	50	14400	1.10	0.07
	70	18000	0.94	1.47
	80	36800	0.98	4.37
4	50	17900	1.78	0.12
	70	21100	1.81	4.73
5	50	15750	5.29	4.47
	70	16800	3.85	7.04
	80	21840	2.53	Вытек

Таблица 7. Некоторые свойства сополимеров этилена с 4-метилпентеном-1, полученных на металлоценовых катализаторах

МЦ	$T_{\text{сопол.}}, ^\circ\text{C}$	Содержание МП в сополимере, мол. %	Плотность, кг/м ³	ПТР, г/10 мин	Термические характеристики			
					$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{н.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{к.}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл.}}, \text{Дж/г}$
1	50	1.07	926.5	0.04	130	84	149	167
	70	1.3		1.13	—	—	—	—
2	50	0.94	927.9	0.04	131	83	149	174
	70	1.1		1.15	119	61	134	128
	80	1.32		23.8	125	82	140	173
3	50	1.1	933.8	0.07	130	81	149	168
	70	0.94		1.47	125	86	143	177
	80	0.98		4.37	131	81	147	178
4	50	1.67	920.2	0.12	132	80	155	160
5	50	5.29	<910	4.47	137	104	154	178
	70	3.85	<910	7.04	126	79	142	140

* Условия проведения опытов указаны в табл. 6.

что введение МП в полиэтилен в меньшей степени уменьшает кристалличность полимера [10]. При сополимеризации в присутствии МЦ5 при 50°C, где количество МП в сополимере равно 5.29 мол. %, можно допустить образование блочных структур, что также сказывается на $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{н}}$ по сравнению с чистым ПЭ. Величина $\Delta H_{\text{пл}}$ хорошо согласуется с данными, характеризующими M_w , а именно при понижении M_w увеличивается $\Delta H_{\text{пл}}$ (табл. 7).

Плотности сополимеров этилена с октеном-1 и МП (табл. 5 и 7) коррелируют с количеством введенных сомономеров, и при мольных соотношениях этилен : сомономер = 1 : 1.5 изменением природы катализитической системы можно получать линейные ПЭ с различной низкой плотностью.

Таким образом, металлоценовые катализитические системы на основе бис-инденильных лигандов при полимеризации и сополимеризации этилена с высшими α -олефинами проявляют высокую активность и эффективность и позволяют регулировать молекулярно-массовые и структурные характеристики образующихся полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Olabisi O., Atiqullan M., Kaminsky W. // Macromol. Sci. C. Phys. 1997. V. 37. № 3. P. 519.
2. Soares B.P., Hamielec A.E. // Polym. React. Ingng. 1995. V. 3. № 2. P. 131.
3. Bochmann M. // J. Chem. Soc, Dalton Trans. 1996. P. 255.
4. Иванчев С.С., Бадаев В.К., Иванчева Н.И., Будтов В.П., Хайкин С.Я. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 200.
5. Han T.K., Ko Y.S., Park J.W., Woo S.J. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 23. P. 7305.
6. Reiger B., Mu X., Mallin D.T., Ruush M.D., Chien J.C. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 10. P. 3559.
7. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И., Печенкин А.Д., Бухгалтер В.И., Поляков А.В. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л.: Химия, 1982. С. 29.
8. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2. С. 153.
9. Suhm J., Schneider M.J., Mulhaupt R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 4. P. 735.
10. Веселовская Е.В., Северова Н.Н., Дунтров Ф.И., Голосов А.П., Карасев А.Н., Гольденберг А.Л., Крейцер Т.В., Бухгалтер В.И. Сополимеры этилена. Л.: Химия, 1983. С. 162.

**Polymerization and Copolymerization of Ethylene
with Higher α -Olefins Using Metallocene Catalysts with Indenyl Ligands**

S. S. Ivanchev*, V. K. Badaev*, N. I. Ivancheva*, S. Ya. Khaikin*, A. A. Polyakov*,
A. Z. Voskoboinikov**, and D. A. Lemenovskii**

*Boreskov Institute of Catalysis (St. Petersburg Branch), Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Dobrolyubova 14, St. Petersburg, 197198 Russia

**Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 117899 Russia

Abstract—The kinetics of polymerization and copolymerization of ethylene with 1-octene and 4-methyl-1-pentene initiated by five bis(indenyl) derivatives of metallocene catalysts differing by chirality and substituents in bridge groups was studied. The activity of the catalysts was found to depend on their structure and the temperature of polymerization. It was shown that high-molecular-mass polymers may be prepared with a high yield at temperatures suitable from the technological viewpoint (70–80°C). The thermal characteristics of the resulting polymers were determined by DSC.