

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2001, том 43, № 12, с. 2053–2058

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.313

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ВЫСШИМИ $\alpha$ -ОЛЕФИНАМИ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ 2,6-бис-(имино)пиридильные производные хлорида железа–метилалюмоксан<sup>1</sup>

© 2001 г. С. С. Иванчев\*, Г. А. Толстиков\*\*, В. К. Бадаев\*,  
Н. И. Иванчева\*, И. И. Олейник\*\*, М. И. Серушкин\*, Л. В. Олейник\*\*

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

\*\*Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9

Поступила в редакцию 05.02.2001 г.  
Принята в печать 17.07.2001 г.

Изучены кинетические особенности полимеризации этилена и возможность его сополимеризации с октеном-1 и 4-метилпентеном-1 на четырех, не описанных ранее, 2,6-бис-(имино)пиридильных комплексах железа с объемными заместителями в орто-положении арильной группы ( $R^2$  – циклопентил;  $R^3$  – H, Me, циклопентил;  $R^4$  – H, Me), активированных метилалюмоксаном при различной температуре и давлении этилена. Определена полимеризующая активность полученных комплексов в интервале 50–80°C и давлении 0.1–0.55 МПа. Методом ДСК изучены термические свойства полученных образцов ПЭ и оценены их молекулярные характеристики. Отмечена большая термостабильность каталитического комплекса с двумя циклопентильными заместителями в орто-положении арильного кольца. Полученные образцы полимеров характеризуются высокой плотностью (965–972 кг/м<sup>3</sup>), что указывает на отсутствие разветвлений в макромолекулах. В процессе сополимеризации этилена с октеном-1 и 4-метилпентеном-1 изученные катализаторы оказались неактивными.

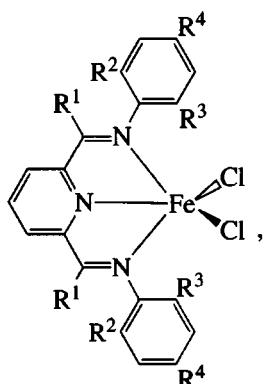
Несмотря на огромные успехи в области изучения и расширения возможностей использования каталитических систем на основе производных металлоценов [1–3], в последнее пятилетие исследователи проявляют интерес к новым каталитическим комплексам. К таким системам можно отнести катализаторы на основе 2,6-бис-иминых (бидентатных) и 2,6-бис-(имино)пиридильных

(тридентатных) производных галоидов металлов переменной валентности с метилалюмоксаном (МАО), активность которых при полимеризации этилена и других  $\alpha$ -олефинов обнаружена недавно американскими и британскими исследователями [4–8].

В данной работе уделено внимание некоторым, не описанным ранее 2,6-бис-(имино)пиридильным производным на основе хлоридов железа с объемными циклопентильными заместителями в орто-положении арильного кольца следующей формулы:

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Сибирского отделения Российской академии наук в рамках комплексного интеграционного проекта № 16.

E-mail: ivanchev@mail.wplus.net (Иванчев Сергей Степанович).



где  $R^1$  – Me;  $R^2$  – циклопентил;  $R^3$  – H, Me, циклопентил;  $R^4$  – H, Me. Ранее в ряде работ [4, 5, 7] были изучены структурные особенности такого типа катализаторов и их катализическая активность при полимеризации этилена и некоторых  $\alpha$ -олефинов. Было рассмотрено влияние природы заместителей  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  на катализическую активность 2,6-бис-(имино)пиридильных производных галогенидов Fe и Co [7]. Показано, что катализаторы с кетиминными лигандами ( $R^1$  = Me) на ~1 порядок более активны, чем с альдиминными лигандами ( $R^1$  = H). Что касается заместителей арильного кольца ( $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ), то на примере кетиминных катализаторов доказано, что уменьшение стерического объема заместителя в орто-положении арильной группы приводит к возрастанию активности и снижению ММ полимера. Так, например, если  $R^2$  = *i*-Pr и  $R^3$  = *i*-Pr, то активность катализатора составляет 5340 кг ПЭ/моль кат. ч бар; в случае, когда  $R^2$  = Me и  $R^3$  = Me – 9340 кг ПЭ/моль кат. ч бар, а  $M_w$  при этом снижается с  $600 \times 10^3$  до  $250 \times 10^3$ . Некоторые структуры 2,6-бис-(имино)пиридильных производных с малым объемом заместителей предложено использовать в процессах олиго-

меризации этилена в  $\alpha$ -олефины с хорошими выходами [4]. Изученные катализаторы проявили наиболее высокую активность при 35–40°C, дальнейшее увеличение температуры полимеризации выше 50°C уменьшает активность (в ~2 и 9 раз соответственно при 50 и 70°C) [7], что указывает на недостаточную термостабильность катализаторов этого типа.

Тем не менее нужно подчеркнуть две очень привлекательные особенности таких катализаторов – их синтетическую доступность и соответственно экономичность [10] и перспективу их использования в процессах сополимеризации, в том числе с полярными мономерами [4].

С целью выяснения возможности повышения термостойкости катализических комплексов этого типа нами впервые синтезирована группа не описанных ранее производных 2,6-бис-(имино)пиридиолов двухвалентного железа, содержащих в орто-положении арильного кольца объемную циклопентильную группу (см. приведенную выше схему). Для такого типа комплексов возможно ожидать снижение скорости обрыва [4, 7] и соответственно увеличение ММ образующихся полимеров при сохранении или небольшом снижении скорости полимеризации. Учитывая более высокую активность кетиминных производных, исследовали соединения с  $R^1$  = Me.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**2,6-Бис-(имино)пиридильные лиганды** синтезировали при конденсации двух эквивалентов соответствующих замещенных анилинов с 2,6-диацитилпиридином [9]. 2,6-Бис-(имино)пиридильные комплексы получали взаимодействием соответствующего 2,6-бис-(имино)пиридильного лиганда с  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  в ТГФ при комнатной температуре в атмосфере аргона [11].

В табл. 1 приведено расположение заместителей в синтезированных катализаторах.

Методики подготовки этилена, октена-1 и 4-метилпентена-1 (**МП**), проведения полимеризации этилена и его сополимеризации с  $\alpha$ -олефинами, а также аналитического контроля исходных веществ и полученных полимеров соответствуют методам, использованным нами ранее [12].

**Таблица 1.** Катализаторы на основе хлоридов железа, содержащие 2,6-бис-(имино)пиридильные лиганды ( $R^1$  = Me)

Символ катализатора	Заместители в арильном кольце		
	$R^2$	$R^3$	$R^4$
Fe-1	Циклопентил	H	H
Fe-2	»	Me	H
Fe-3	»	Me	Me
Fe-4	»	Циклопентил	H

Таблица 2. Полимеризация этилена на катализаторах Fe-1, Fe-2, Fe-3, Fe-4 ( $[Fe] = 2.5 \times 10^{-5}$  моль; МАО : Fe = 1500 : 1;  $p_3 = 0.3$  МПа)

Символ катализатора	$T_{\text{пол.}}, ^\circ\text{C}$	Активность, кг/моль Fe ч	Свойства полимера	
			показатель текучести расплава $I_5$ , г/10 мин	плотность, кг/м <sup>3</sup>
Fe-1	50	8100	1.2	—
Fe-2	50	10960	0.87	—
Fe-3	50	10600	1.0	—
Fe-4	50	9700	0.62	—
Fe-1	70	7300	9.3	970.6
Fe-2	70	7100	65	968.5
Fe-3	70	8000	42	972.0
Fe-4	70	8300	5.6	965.8
Fe-1	80	3000	170	—
Fe-2	80	2700	~3000	—
Fe-3	80	3600	120	—
Fe-4	80	5700	16	—

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены результаты по изучению полимеризации этилена на полученных четырех образцах катализаторов при 50, 70 и 80°C. Там же приведены определенные нами показатели текучести расплава (ПТР) полученных ПЭ (ПТР – показатель используется в качестве экспресс-метода для характеристики  $M_w$  полимеров [13]).

Анализируя и сопоставляя полученные экспериментальные данные, приведенные в табл. 2, с известными из литературы [7] результатами для подобных систем с алифатическими заместителями различного объема (Me, Et, *i*-Pr и *t*-Bu) мы видим, что активность изучаемых нами систем при 50°C находится на том же уровне (с учетом давления этилена). Однако для Fe-4 активность с повышением температуры снижается значительно слабее, чем для ранее описанных алифатических заместителей в *ортого*-положении арильного кольца *бис*-(имино)пиридиолов. Так, если для описанных ранее структур [7] повышение температуры от

50 до 70°C снижает активность катализаторов в 5 раз, то для изучаемых нами Fe-2 и Fe-3 – в ~3 раза, а для Fe-4 – менее, чем в 2 раза.

Эти данные подтверждают возможность повышения термостабильности такого типа катализитических систем при введении в *ортого*-положение арильных групп *бис*-(имино)пиридиолов жестких объемных заместителей.

Что касается молекулярных характеристик образующихся ПЭ, налицо тенденция к снижению индекса расплава (и соответственно повышению MM) при увеличении объемности заместителей в *ортого*-положении арильной группы.

Особо следует отметить, что по результатам определения плотности полученных образцов ПЭ макромолекулы имеют высокую степень кристалличности. Тем не менее определение метильных групп в макромолекулах указывает на наличие метильных боковых заместителей в пределах 0.25–0.52.

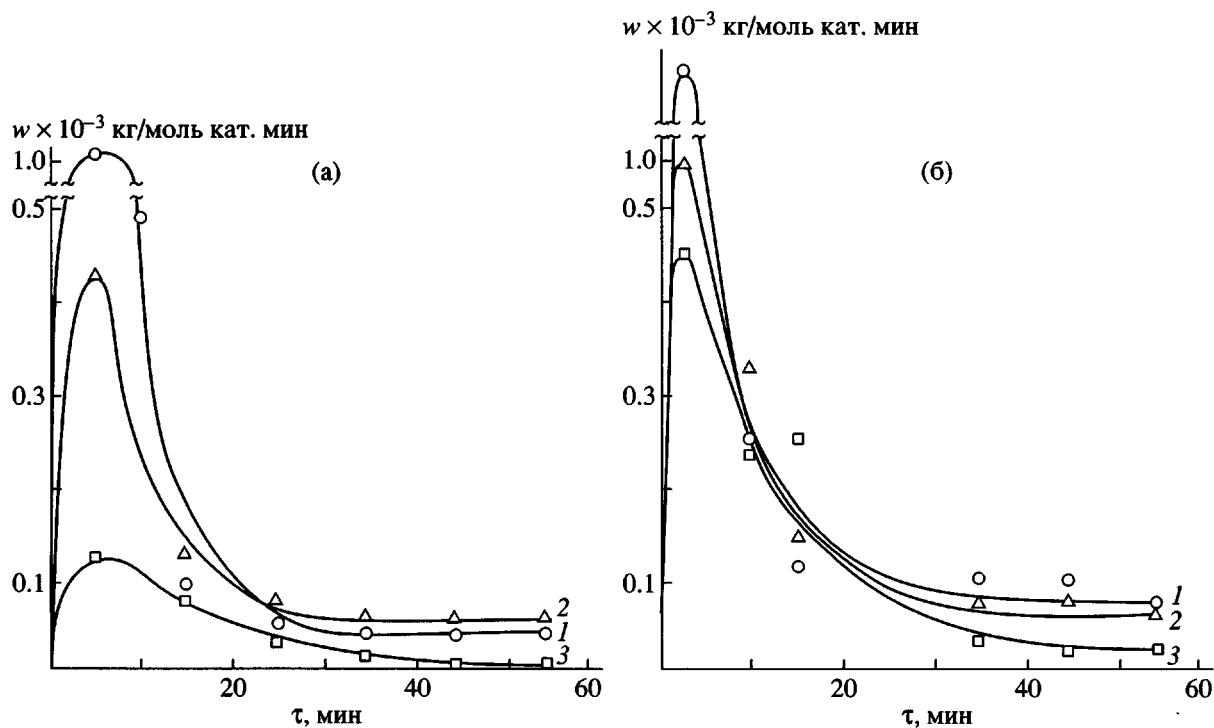


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации этилена на Fe-2-МАО (а) и Fe-4-МАО (б).  
МАО : Fe = 1500 : 1. 1.  $T = 50$  (1), 70 (2) и  $80^\circ\text{C}$  (3).

Интересную информацию можно почерпнуть при анализе и сопоставлении дифференциальных кривых хода полимеризации этилена для образцов Fe-2 и Fe-4 (с одним и двумя циклопентильны-

ми заместителями арильных групп бис-(имино)пиридильных производных). Ход кривых на рис. 1 подтверждает повышенную термостабильность Fe-4. Однако при этом видно, что если для Fe-2 сравнительно высокие скорости наблюдаются в течение порядка 15–20 мин, то для Fe-4 этот период в 2 раза меньше. Сейчас пока трудно дать объяснение такому феномену, когда структурные особенности катализатора отчетливо проявляются в первые 5–20 мин полимеризации, а затем в той или иной степени нивелируются.

На рис. 2 представлено изменение выхода ПЭ в зависимости от давления (концентрации) этилена, а в табл. 3 показано влияние давления этилена на параметры полимеризации и молекулярные характеристики ПЭ, образующегося в присутствии Fe-4.

Как видно из рис. 2 и табл. 3, выход полимера пропорционален давлению этилена. При этом активность каталитической системы не зависит от давления этилена, а ММ (индекс расплава) образующегося ПЭ при низких давлениях (до 0.3 МПа) практически не меняется. При повышенных давлениях (0.4 и 0.55 МПа) индекс расплава немного увеличивается. Этот интересный результат, вероятно, связан с влиянием объемных и жестких циклопентильных заместителей арильного фрагмента на

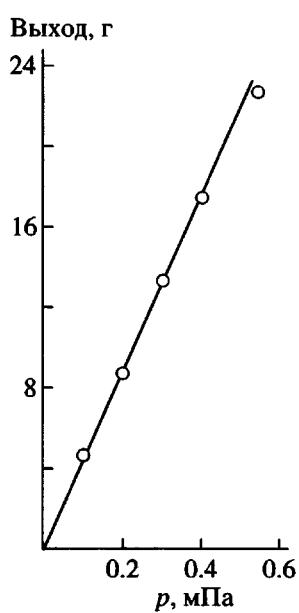


Рис. 2. Зависимость выхода полиэтилена от давления.

**Таблица 3.** Влияние давления на полимеризацию этилена в присутствии Fe-4-МАО ( $50^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Fe-4}] = 2.5 \times 10^{-5}$  моль/л; МАО : Fe = 1500 : 1)

Давление этилена, МПа	Выход полимера, г	Активность, кг/моль Fe ч МПа	Показатель текучести расплава $I_5$ , г/10 мин
0.1	4.6	36800	0.094
0.2	8.8	35200	0.095
0.3	13.5	36000	0.090
0.4	17.5	35000	0.60
0.55	23.0	33450	0.80

**Таблица 4.** Термические характеристики полиэтиленов, полученных на 2,6-бис-(имино)пиридильных производных  $\text{FeCl}_2$

Символ катализатора	$T_{\text{пол.}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{н.}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{к.}}, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл.}}, \text{Дж/г}$
Fe-2	50	130.0	104.0	144.0	169.0
Fe-2	70	129.0	108.0	141.0	220.0
Fe-2	80	124.0	100.0	133.0	197.0
Fe-3	50	132.0	114.0	143.0	176.0
Fe-3	70	130.0	109.0	—	169.0
Fe-4	50	132.5	104.0	141.0	168.0
Fe-4	70	131.5	103.0	140.0	218.0
Fe-4	80	128.0	91.0	140.0	207.0

элементарные реакции роста и обрыва, что требует дополнительных исследований.

Термические характеристики полученных образцов ПЭ, изученные методом ДСК, приведены в табл. 4. Эти данные подтверждают высокую кристалличность получаемых полимеров. Несколько заниженное значение  $\Delta H_{\text{пл.}} = 168\text{--}169 \text{ Дж/г}$  для ПЭ может быть связано с молекулярной массой ПЭ, когда при более высоких размерах макромолекул могут наблюдаться затруднения при кристаллизации.

Таким образом, полученные результаты подчеркивают существенную, а точнее определяющую роль орто-заместителей арильного фрагмента в 2,6-бис-(имино)пиридильных комплексах в определении их катализитической активности и механизма протекания элементарных реакций.

Проведенные нами опыты по изучению возможности сополимеризации этилена с октеном-1 и 4-метилпентеном-1 дали отрицательные результаты. Высшие  $\alpha$ -олефины не удалось ввести в полимерную цепь, используя изучаемые нами катализитические системы в интервале  $30\text{--}80^{\circ}\text{C}$ .

Авторы выражают благодарность С.Я. Хайкину за изучение образцов ПЭ методами ИК-спектроскопии и ДСК.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminsky W. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 12. P. 3901.
2. Hlatky G.G. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1347.
3. Цветкова В.И. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1954.
4. Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M.J. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1169.
5. Arthur S.D., Bennett A.M.A., Brookhart M.J., Coughlin E.B., Feldman J., Ittel S.D., Johnson L.K., Killian C.M., Kreutzer K.A. Pat. 5866663 USA. 1999.
6. Britovsek G.J.P., Dorer B.A., Gibson V.C., Kimberley B.S., Solan G.A. WO 99/2981A1. 1999.
7. Britovsek G.J.P., Bruce M., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., Mastroianni S., McTavish S.J., Readshaw C., Solan G.A., Stromberg S., White A.J.P., Williams D.J. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 38. P. 8728.
8. Gates D.P., Svejda S.A., Onate E., Killian C.M., Johnson L.K., White P.S., Brookhart M.J. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 7. P. 2320.
9. Brook L., Small B.L., Brookhart M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 28. P. 7143.
10. Marsh G. // Materials today. 1998. P. 6.
11. Small B.L., Brookhart M.J., Bennett A.M.A. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 16. P. 4049.
12. Иванчев С.С., Бадаев В.К., Иванчева Н.И., Хайкин С.Я., Поляков А.А., Воскобойников А.З., Леменовский Д.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2097.
13. Полиэтилен низкого давления. ГОСТ 16338.

**Polymerization and Copolymerization of Ethylene  
with Higher  $\alpha$ -Olefins Using Iron Chloride 2,6-bis(Imino)pyridyl  
Derivatives–Methylalumininoxane Catalytic Systems**

S. S. Ivanchev\*, G. A. Tolstikov\*\*, V. K. Badaev\*, N. I. Ivancheva\*,  
I. I. Oleinik\*\*, M. I. Serushkin\*, and L. V. Oleinik\*\*

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

*\*\*Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
pr. akademika Lavrent'eva 9, Novosibirsk, 630090 Russia*

**Abstract**—The kinetics of polymerization of ethylene and its copolymerization with 1-octene and 4-methyl-1-pentene catalyzed by four new 2,6-bis(imino)pyridyl iron complexes containing bulky substituents in the *ortho* position of the aryl ring ( $R^2 = \text{cyclopentyl}$ ,  $R^3 = \text{H, Me}$ , cyclopentyl,  $R^4 = \text{H, Me}$ ) combined with methylalumininoxane were studied at various temperatures and ethylene pressures. The polymerizing activity of the synthesized complexes was measured in the temperature range 50–80°C and at pressures varying from 0.1 to 0.55 MPa. Using the DSC method, the thermal properties of the samples of PE were determined and their molecular characteristics estimated. A complex with two *ortho* cyclopentyl substituents was found to exhibit a high thermal stability. The produced polymer samples possess high density (965–972 kg/m<sup>3</sup>), thus indicating the absence of branchings in the macromolecules. The examined catalysts proved to be inactive in the copolymerization of ethylene with 1-octene and 4-methyl-1-pentene.