

УДК 541(64+127):547.313.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА  
НА НАНЕСЕННЫХ ЦИРКОНОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ  
РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА: КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ  
И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2001 г. Л. Г. Ечевская, В. А. Захаров, Н. В. Семиколенова, Т. Б. Микенас, А. П. Соболев

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

Поступила в редакцию 23.05.2000 г.

Принята в печать 21.06.2000 г.

Изучена полимеризация этилена на нанесенных цирконоценовых катализаторах, различающихся составом носителя:  $\text{SiO}_2\text{-MAO-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 + \text{ТИБА}$  (катализатор I) и  $\text{MgCl}_2\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 + \text{ТИБА}$  (катализатор II) (МАО – метилалюмоксан, Ind – инденил, ТИБА – триизобутилалюминий). Каталитическая активность изученных систем, их способность к регулированию ММ и кинетики со-полимеризации с гексеном-1 различны. Методами спектроскопии ИК и ЯМР  $^{13}\text{C}$  изучена молекулярная структура ПЭ, полученного на нанесенных катализаторах I и II, а также на гомогенном катализаторе  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 + \text{МАО}$ . Методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  найдено, что ПЭ, получаемый на гомогенном катализаторе и катализаторе I, содержит помимо концевых метильных групп также и этильные разветвления в низкомолекулярных фракциях. ПЭ, полученный на нанесенном катализаторе II, этильных разветвлений не содержит, а основным типом ненасыщенности является винильная группа.

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений в области полимеризации олефинов является синтез и исследование нанесенных металлоценовых систем, сохраняющих достоинства соответствующих гомогенных аналогов. В литературе имеются данные о нанесенных металлоценовых катализаторах, приготовленных с использованием разнообразных носителей, отличающихся химическим составом, пористой структурой, морфологией, дисперсностью [1–9]. Наиболее часто применяется в качестве носителя  $\text{SiO}_2$ , модифицированный обработкой метилалюмоксана (МАО). При этом получены нанесенные катализаторы, близкие по свойствам (ширине ММР полимеров, сополимеризующей способности и т.д.) к соответствующим гомогенным аналогам [3, 8]. В работе [10] показано, что цирконоцен закрепляется на льюисовских кислотных центрах МАО на носителе  $\text{SiO}_2\text{-МАО}$ . Формирование активных центров в данном случае происходит, вероятно, по такому же механизму, как и в случае гомогенного ката-

лизатора цирконоцен-МАО. Однако эти нанесенные системы имеют существенно более низкую активность, вероятно, потому, что МАО находится на поверхности  $\text{SiO}_2$  в виде твердой фазы, и формирование активных центров происходит при низком мольном отношении МАО : Zr. Другим перспективным носителем является хлорид магния, на поверхности которого имеются собственные льюисовские кислотные центры [11], что позволяет исключить использование МАО для закрепления цирконоцена.

Данное сообщение посвящено изучению каталитических свойств нанесенных цирконоценовых катализаторов I и II, различающихся составом носителя, в полимеризации этилена. Приводятся также сведения о молекулярной структуре ПЭ, образующегося на катализаторах этого типа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление нанесенных катализаторов

В качестве носителя для приготовления катализатора I использовали  $\text{SiO}_2$  марки Davison 952 (поверхность  $280 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор  $1.8 \text{ см}^3/\text{г}$ ), дегид-

E-mail: mikenas@catalysis.nsk.su (Ечевская Людмила Геннадьевна).

**Таблица 1.** Данные о полимеризации этилена на нанесенном катализаторе I при различных температурах

Опыт, №	Катализатор	Al : Zr	T, °C	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], моль/л	Активность, кг/моль Zr ч	Насыпной вес, г/см <sup>3</sup>
1	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> + MAO	26 000	70	0.2	134 000	0.12
2	I + ТИБА	1000	70	0.4	6400	0.30
3	I + ТИБА	1300	80	0.36	9800	0.29
4	I + ТИБА	700	90	0.36	8900	0.38

роксилированный при 400°C и модифицированный обработкой раствором MAO в толуоле.

Нанесенный катализатор I готовили обработкой носителя SiO<sub>2</sub>-MAO избытком раствора цирконоцена гас-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> в толуоле при 20°C в течение 30 мин с последующей трехкратной отмыvkой избытка комплекса и продуктов реакции, не связанных с носителем – толуолом [12]. Катализатор I содержал 0.1 мас. % Zr и 9.0 мас. % Al.

Для приготовления катализатора II в качестве носителя использовали высокодисперсный MgCl<sub>2</sub>, полученный хлорированием магнийалюминиевого комплекса состава MgBu<sub>2</sub> · nAlEt<sub>3</sub> четыреххлористым углеродом при мольном соотношении CCl<sub>4</sub> : Mg = 2. Нанесенный катализатор II готовили обработкой полученного хлорида магния расчетным количеством раствора цирконоцена в толуоле, соответствующим содержанию Zr в катализаторе ~0.2 мас. %. Обработку проводили при температуре 50°C в течение 1 ч с последующей промывкой гептаном. Катализатор II содержал 0.2 мас. % Zr и 1.6 мас. % Al.

### Полимеризация этилена

Полимеризацию этилена на нанесенных катализаторах осуществляли в стальном автоклаве объемом 0.7 л в среде гексана при интенсивном перемешивании, температурах 70–90°C и постоянном давлении – обычно 6 бар. В качестве сокатализатора использовали ТИБА в концентрации 5 ммоль/л. Опыты по полимеризации на гомогенном комплексе проводили в среде толуола, давление этилена 2.5 бар, в качестве сокатализатора использовали MAO.

### Характеристика полимеров

Содержание групп CH<sub>3</sub> и двойных связей в ПЭ анализировали методом ИК-спектроскопии на фурье-спектрометре ВОМЕМ-МВ-102. Разве-

ленность ПЭ определяли по полосе 1378 см<sup>-1</sup> согласно работе [13]; содержание винильных, винилиденовых и транс-виниленовых групп анализировали по полосам 908, 964, 888 см<sup>-1</sup> соответственно [14]. Тип разветвлений в ПЭ определяли методом спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C [15]. Образцы полимеров в виде растворов в o-дихлорбензоле с концентрацией 0.05–0.12 г/мл анализировали на приборе “Bruker DRX-250” при 62.91 МГц и температуре 120°C.

Фракционирование полимеров проводили методом последовательной экстракции органическими растворителями при температуре их кипения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Кинетические данные о полимеризации этилена на катализаторах различного состава

В табл. 1 представлены данные по полимеризации этилена на нанесенном катализаторе I при разных температурах в сравнении с данными для гомогенного катализатора Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + MAO. Нанесение цирконоцена на носитель SiO<sub>2</sub>-MAO приводит к заметному снижению активности катализической системы, но позволяет резко улучшить морфологию полимера. В случае нанесенного катализатора I полученные образцы ПЭ представляют собой однородные порошки с частицами округлой формы с высокой насыпной плотностью. Нанесенные катализаторы существенно более стабильны по сравнению с гомогенным катализатором при полимеризации этилена при 70–90°C.

Использование в качестве носителя хлорида магния приводит к некоторому снижению активности катализатора и повышению ММ полимера (снижению индекса расплава) (табл. 2, опыты 1 и 2).

Нами было проверено влияние состава сокатализатора на активность нанесенного катализатора II в гомополимеризации этилена (табл. 2). Видно, что при использовании MAO вместо ТИБА

**Таблица 2.** Данные о полимеризации этилена на нанесенных катализаторах I и II (температура 80°C, давление этилена 5.8 бар)

Опыт, №	Катализатор	Сокатализатор	Al : Zr	Активность, кг/моль Zr ч	ИР(21)*, г/10 мин	Насыпной вес, г/см <sup>3</sup>
1	I	ТИБА	1300	9800	0.19	0.38
2	II	ТИБА	1500	6700	<0.01	0.22
3	II	МАО**	2000	2800	0.05	-
4	II	AlMe <sub>3</sub>	1500	~0	-	-

\* Индекс расплава ПЭ при нагрузке 21 кг.

\*\* В качестве растворителя использовали толуол.

**Таблица 3.** Данные по влиянию водорода на индекс расплава ПЭ и активность нанесенных катализаторов I и II (температура 80°C, сокатализатор ТИБА, Al : Zr = 1200–1500, растворитель гептан)

Опыт, №	Катализатор	p <sub>H<sub>2</sub></sub> , бар	p <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> , бар	[H <sub>2</sub> ]/[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]*	Активность, кг ПЭ/моль Zr ч	ИР(21)**, г/10 мин
1	I	0	5.7	0	9800	0.19
2	I	0.1	9.7	0.01	7000	3.8***
3	I	0.2	5.6	0.04	4900	34***
4	II	0	5.8	0	6700	0
5	II	0.5	9.4	0.05	9000	0.1
6	II	1.5	5.8	0.025	6500	0.6

\* Мольное отношение водорода к этилену в газовой фазе.

\*\* Индекс расплава ПЭ при нагрузках 21.6 кг и \*\*\* 2.16 кг.

снижается активность нанесенного катализатора (опыт 3), а в случае применения AlMe<sub>3</sub> в качестве сокатализатора катализатор II становится неактивен (опыт 4).

Из литературы известна высокая чувствительность к водороду как агенту переноса цепи ряда гомогенных металлоценовых катализаторов [16, 17], а также нанесенного цирконоценового катализатора Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>–MAO–SiO<sub>2</sub> [18]. В табл. 3 представлены данные по полимеризации этилена в присутствии водорода на нанесенных катализаторах I и II. Видно, что при полимеризации этилена на катализаторе I введение небольшого количества водорода (1–3 об. % в газовой фазе) вызывает резкий рост индекса расплава ПЭ (снижение ММ).

Введение водорода при полимеризации этилена на катализаторе II даже в больших количествах (до 20 об. % в газовой фазе) практически не

влияет на активность катализатора и приводит только к небольшому увеличению индекса расплава ПЭ при нагрузке 21.6 кг. Эти данные свидетельствуют о крайне низкой реакционной способности активных центров катализатора II в реакции переноса цепи с водородом. Таким образом, ММ полимера определяется составом носителя исследуемых цирконоценовых катализаторов.

Сильное влияние носителя на реакционную способность активных центров нанесенных цирконоценовых катализаторов было установлено нами также при изучении сополимеризации этилена с гексеном-1 на нанесенных катализаторах I и II. Найдено, что значения константы сополимеризации *r*<sub>1</sub> близки для нанесенного катализатора I и соответствующей ему гомогенной катализической системы: *r*<sub>1</sub> = 25 [17] (60°C), 18 и 130 для Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + MAO, катализаторов I и II со-

**Таблица 4.** Сравнительные данные по молекулярной структуре ПЭ, полученного на нанесенных катализаторах I и II и исходной гомогенной системе

Опыт, №	Катализатор	T, °C	ИР (21), г/10 мин	CH <sub>3</sub> /1000 C	Σ(C=C)/1000 C	(C=C)/1000 C винильные	(C=C)/1000 C транс-вини- леновые	(C=C)/1000 C винилидено- вые
1*	Гомогенный	70	3.9	3.3	0.5	0.2	~0	0.3
2*	I	70	0.18	3.4	0.40	0.07	0.08	0.25
3*	I	80	0.19	2.6	0.33	0.07	0.12	0.14
4*	I	90	1.5	1.7	0.38	0.16	0.14	0.08
5**	I	80	>100	8.9	0.31	0.09	0	0.22
6***	II	80	0.1	0.8	0.18	0.18	0	0

\* Номера опытов соответствуют номерам опытов в табл. 1.

\*\* Проведен в тех же условиях, что и опыт 3, но в присутствии водорода (1 атм.).

\*\*\* Условия полимеризации приведены в табл. 3, опыт 5.

ответственно. Следовательно, нанесение комплекса Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> на носитель SiO<sub>2</sub>-МАО не влияет на его высокую реакционную способность к внедрению гексена-1. Ситуация меняется, когда в качестве носителя используется хлорид магния – значение константы сополимеризации резко возрастает; нанесенный катализатор II имеет очень низкую сополимеризующую способность, что характеризуется высоким значением константы  $r_1$ . Аналогичное влияние состава носителя на константы сополимеризации найдено в работе [5] при изучении сополимеризации этилена с пропиленом и гексеном-1 на катализаторах Et[IndH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-МАО + AlMe<sub>3</sub> и Et[IndH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub> + AlMe<sub>3</sub>. При нанесении Et[IndH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> на MgCl<sub>2</sub> снижается и активность, и сополимеризующая способность катализатора (значение константы сополимеризации  $r_1$  возрастает в 2 раза). Для исследованных нами систем, когда в качестве активного компонента использовался Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, а в качестве сокатализатора – ТИБА, различия в значениях констант сополимеризации  $r_1$  еще более значительные.

Приведенные выше данные показывают, что реакционная способность активных центров нанесенных металлоценовых катализаторов меняется при варьировании природы носителя. При этом катализатор, полученный с использованием носителя SiO<sub>2</sub>-МАО наиболее близок по катализическим свойствам соответствующему гомогенному аналогу. По-видимому, различия в природе кислотных центров носителя SiO<sub>2</sub>-МАО и носи-

теля MgCl<sub>2</sub> приводят к формированию разных типов активных центров в нанесенных катализаторах.

#### Молекулярная структура ПЭ, получаемого на нанесенных цирконоценовых катализаторах

Известно [17], что ПЭ, полученный на гомогенных цирконоценовых катализаторах, характеризуется как правило низкой разветвленностью (0.9–1.2 CH<sub>3</sub>-групп на 1000 атомов С). В то же время есть сведения о том, что реологические свойства ПЭ, полученного на металлоценовых катализаторах, отличаются от свойств линейного ПЭ [19]. Эти отличия связываются с особенностями молекулярной структуры ПЭ, в частности с наличием небольшого числа длинноцепочных разветвлений (ДЦР) [5, 19, 20]. Ниже приводятся результаты сравнительного изучения молекулярной структуры ПЭ, полученного на нанесенных цирконоценовых катализаторах I и II и гомогенном катализаторе Me<sub>2</sub>SiInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-МАО методами спектроскопии ИК и ЯМР <sup>13</sup>C.

В табл. 4 представлены данные ИК-спектроскопии для исследуемых образцов ПЭ. Видно, что в зависимости от состава катализатора и условий полимеризации меняются разветвленность и содержание двойных связей в ПЭ. Так, ПЭ, полученный на гомогенном катализаторе I (табл. 4, опыты 1, 2), имеет повышенное содержание групп CH<sub>3</sub> (3.3–3.4 CH<sub>3</sub>/1000 C); общий уровень ненасыщенности составляет

Таблица 5. Параметры молекулярной структуры фракций ПЭ, определенные по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$ 

Опыт*, №	Катализатор	Фракция полимера**	Количество, мас. %	$\text{CH}_3^{***}/1000 \text{ C}$	$\text{C}_2\text{H}_5/1000 \text{ C}$	$M_n^{****}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)$ на одну полимерную цепь
1	Гомогенный	1а Гептан	7.0	3.5	15 (3.1 мол. %)	6200	6
		1б Толуол	15.0	<1	1.5 (0.3 мол. %)	—	—
2	I	Толуол	15.8	—	3.5	—	—
4	I	Толуол	8.6	1.4	0.9	20450	1.3
5	I	Гептан	21.5	28.8	2	1000	0.14

\* Номера опытов соответствуют номерам опытов в табл. 4.

\*\* Фракции получены последовательной экстракцией указанными растворителями при температурах их кипения.

\*\*\* Концевые метильные группы.

\*\*\*\* Определяли по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  из соотношения общей интенсивности углеродных атомов к интенсивности сигналов концевых групп, согласно работе [15].

0.4–0.5 ( $\text{C}=\text{C}$ )/1000 С. Основным типом двойных связей в случае полимеризации при 70°C является винилиденовая (табл. 4, опыты 1, 2). При повышении температуры полимеризации до 90°C содержание винилиденовых групп снижается, преобладающими становятся винильные и *транс*-виниленовые группы (табл. 4, опыт 4). Можно также отметить, что, несмотря на уменьшение молекулярной массы ПЭ с увеличением температуры полимеризации от 70 до 90°C, число групп  $\text{CH}_3$  также снижается (табл. 4, опыты 2 и 4), что не должно наблюдаться, если группы  $\text{CH}_3$  являются только концевыми. ПЭ, полученный на нанесенном катализаторе II, характеризуется существенно меньшим уровнем разветвленности; содержание

групп  $\text{CH}_3$  составляет 0.8  $\text{CH}_3/1000 \text{ C}$ , единственным типом ненасыщенности в данном случае является винильная (табл. 4, опыт 6). Таким образом, нанесение гомогенного комплекса на носитель  $\text{SiO}_2$ –МАО практически не влияет на молекулярную структуру полученного ПЭ. Использование в качестве носителя  $\text{MgCl}_2$  приводит к изменению молекулярных характеристик образующегося полимера (ММ, степень разветвленности и тип ненасыщенности).

Для определения природы разветвлений образцы ПЭ, синтезированные на гомогенном катализаторе и нанесенном катализаторе I, были изучены методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 5, рис. 1, 2). На рис. 1 приведен спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворимой в гептане

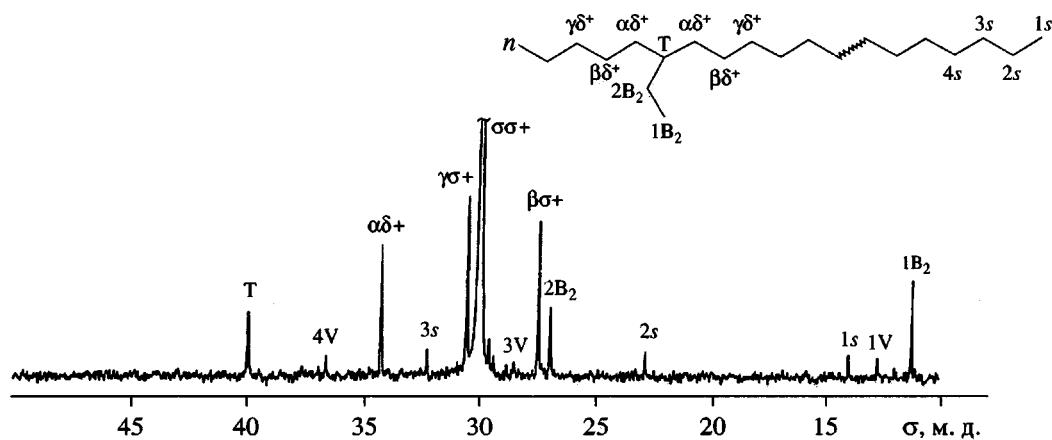


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворимой в гептане фракции ПЭ, полученного на гомогенном катализаторе  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$ . Условия полимеризации приведены в табл. 1, опыт 1.

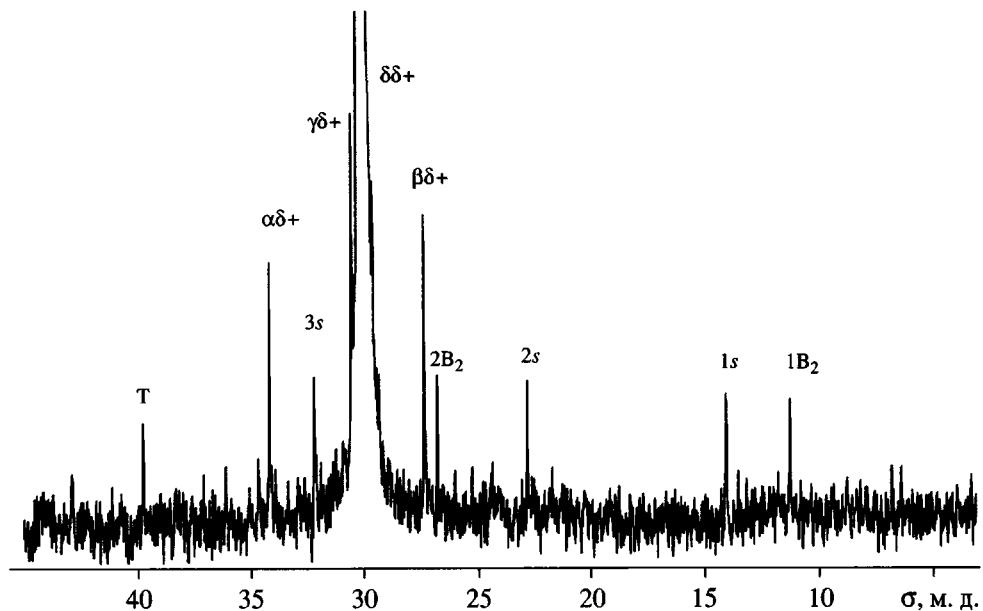
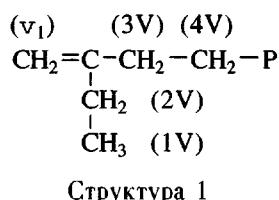


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворимой в толуоле фракции ПЭ, полученного на нанесенном катализаторе I. Условия полимеризации приведены в табл. 1, опыт 2.

фракции ПЭ, полученного на гомогенном катализаторе (табл. 5, опыт 1). Видно, что помимо основного сигнала метиленовых последовательностей  $(\text{CH}_2)_{n>6}$  и сигналов метильных концевых групп  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$ ,  $4s$  присутствует ряд достаточно интенсивных сигналов ( $1\text{B}_2$ ,  $2\text{B}_2$ ,  $\alpha\delta+$ ,  $\beta\delta+$ ,  $\gamma\delta+$ ), которые, согласно литературным данным [15], могут быть отнесены к этильным разветвлениям. Кроме того, в спектре присутствуют также менее интенсивные сигналы 12.4 (1V), 28.0 (2V), 28.8 (3V), 36.9 (4V) м.д., которые, согласно работе [21], связаны с присутствием в полимерной цепи этильного разветвления при концевой винилиденовой двойной связи



Винилиденовая группа проявляется в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  в виде слабого сигнала ( $\nu_1$ ) в области 108 м.д.

Таким образом, ПЭ, синтезированный на гомогенном катализаторе  $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$ , содержит этильные разветвления двух типов: этильные разветвления (B) в полимерной цепи (преобладаю-

щий тип) и этильные разветвления (V) при концевой винилиденовой двойной связи.

На рис. 2 приведен спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворимой в толуоле фракции ПЭ, полученного на нанесенном катализаторе I (табл. 5, опыт 2). Видно, что здесь также присутствуют сигналы, относящиеся к этильным разветвлениям. Этильные разветвления найдены нами и в растворимых фракциях образцов ПЭ, полученных на катализаторе I при 90°C, а также при полимеризации этилена в присутствии водорода (табл. 5, опыты 4, 5).

На основании данных ЯМР  $^{13}\text{C}$  были оценены некоторые параметры молекулярной структуры для низкомолекулярных растворимых фракций ряда образцов ПЭ: содержание концевых метильных групп, среднечисленная ММ и количество этильных разветвлений на одну полимерную цепь (табл. 5). Видно, что содержание этильных разветвлений в гептановой фракции ПЭ, синтезированного на гомогенном катализаторе, достаточно высоко и составляет 15  $\text{C}_2\text{H}_5/1000$  С или 3 этильные группы на 100 мономерных звеньев (3 мол. %). Эта величина значительно превышает общую разветвленность исходного полимера (3.3  $\text{CH}_3/1000$  С (табл. 4, опыт 1). Содержание разветвлений в растворимой фракции ПЭ, полученного на нанесенном катализаторе I, значительно ниже и составляет 3.5  $\text{C}_2\text{H}_5/1000$  С (табл. 5, опыт 2). Содержание этильных разветвлений резко снижается (до

0.9 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/1000 С) в растворимой фракции ПЭ, синтезированного на катализаторе I при температуре 90°C (табл. 5, опыт 4). Отметим также, что этот полимер содержит минимальное количество винилиденовых групп (табл. 4, опыт 4) по сравнению с полимерами 1 и 2 из табл. 4 и 5, содержащих повышенное количество этильных разветвлений.

Следует отметить, что этильные разветвления ранее были найдены в работе [21] при изучении методом ЯМР <sup>13</sup>C молекулярной структуры ПЭ, приготовленного на гомогенном цирконоценовом катализаторе состава Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Ind)ZrCl<sub>2</sub>–Me<sub>2</sub>(Ph)NH·B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>–i-Bu<sub>3</sub>Al. В этом случае наряду с этильными разветвлениями в ПЭ обнаружено также наличие винилиденовых концевых двойных связей.

Недавно появились данные о присутствии этильных разветвлений в ПЭ, синтезированном на гомогенном катализаторе состава *meso*–

(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>–MAO [22]. Содержание разветвлений составляет 1–2 на 100 мономерных звеньев. В указанной работе также найдено, что ПЭ, полученный в тех же условиях на гас-изомерной форме этого же цирконоцена, этильных разветвлений не содержит.

При обсуждении возможных схем образования этильных разветвлений следует учитывать приведенные выше данные о наличии в данных полимерах этильных групп двух типов: этильные разветвления (В) в полимерной цепи и этильные группы (V) при винилиденовой двойной связи (рис. 1, структура 1). Можно предложить следующую схему образования этильных разветвлений обоих типов, в основе которой лежит реакция взаимодействия координированного этилена с атомом водорода у β-углеродного атома растущей цепи:

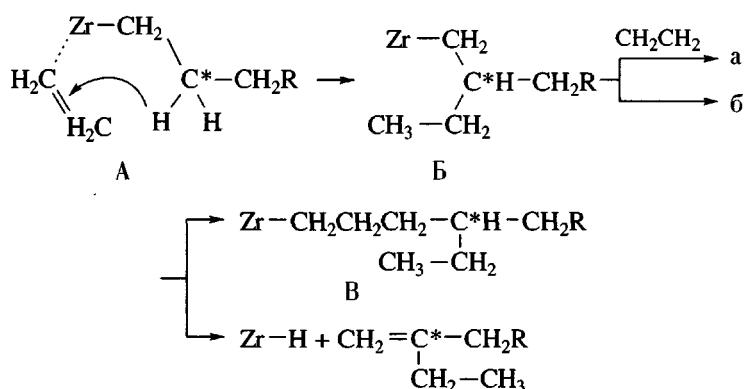


Схема 1

При этом молекула координированного этилена присоединяется к β-углеродному атому растущей цепи с образованием этильного разветвления (структурная Б). Последующее внедрение этилена по связи Zr–алкил в структуре Б приводит к росту полимерной цепи и появлению этильного разветвления в полимерной цепи (реакция (а), структура В). В структуре Б имеется также вероятность β-гидридного переноса с выделением полимера, имеющего концевую винилиденовую группу и этильное разветвление при этой группе (реакция (б), структура 1).

Схема 1а соответствует реакции образования этильных разветвлений в полимерной цепи, предложенной в работе [22] для случая полимеризации этилена на гомогенном катализаторе *meso*–(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>–MAO.

Для оценки однородности распределения этильных разветвлений в различных фракциях ПЭ мы исследовали молекулярную структуру фракций ПЭ, синтезированного на гомогенном катализаторе и сополимера этилена с гексеном-1, полученного на нанесенном катализаторе I (табл. 5, опыт 1, табл. 6). Были выделены растворимые фракции полимеров разной ММ. Данные о молекулярной структуре этих фракций, определенные методом ЯМР <sup>13</sup>C, приведены в табл. 5 (опыт 1, фракции 1а и 1б) и в табл. 6. Видно, что в случае ПЭ, синтезированного на гомогенном катализаторе, содержание этильных разветвлений резко снижается (в ~10 раз) с ростом ММ полимера (ср. фракции 1а и 1б в табл. 5). В случае сополимера этилена с гексеном-1, полученного на нанесенном катализаторе I, этильные разветвления присутствуют только в низкомолекулярной фракции, раствори-

**Таблица 6.** Параметры молекулярной структуры фракций этилен-гексенового сополимера, полученного на нанесенном катализаторе I (по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$ )

Параметр	Исходный сополимер*	Гексановая фракция	Толуольная фракция	Остаток
Количество фракции, мас. %	100	8.0	18.3	73.7
$\text{CH}_3/1000 \text{ C}^{**}$	14.2	—	—	15
$\text{C}_4\text{H}_9/1000 \text{ C}$ (бутильные разветвления)	—	12.4	11	—
$\text{C}_2\text{H}_5/1000 \text{ C}$ (этильные разветвления)	—	3.1	0	—
$\text{CH}_3/1000 \text{ C}$ (концевые группы)	—	2.2	<1	—
$M_n^{***}$	—	13000	>30000	—
$\text{C}_2\text{H}_5$ на одну полимерную цепь	—	3	0	—

\* Условия полимеризации: 70°C,  $[\text{C}_2\text{H}_4] = 0.4$  моль/л;  $[\text{C}_6\text{H}_{12}]/[\text{C}_2\text{H}_4] = 0.45$ .

\*\* Общая разветвленность полимера (данные ИК-спектроскопии).

\*\*\*  $M_n$  определяли по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  из соотношения общей интенсивности углеродных атомов к интенсивности сигналов концевых групп, согласно работе [15].

римой в гексане (табл. 6), тогда как более высокомолекулярная фракция, растворимая в толуоле, этильных разветвлений не содержит.

Таким образом, из данных, представленных в табл. 5 и 6, следует, что полимеры, синтезированные на гомогенном катализаторе и нанесенном катализаторе I, являются неоднородными относительно содержания этильных разветвлений.

В соответствии с результатами работы [22] можно предположить, что эта неоднородность связана с присутствием в используемом нами комплексе гас- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  некоторого количества изомера *meso*- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ , вызывающего образование низкомолекулярного ПЭ, содержащего этильные разветвления. Присутствие *meso*-формы  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  может быть обусловлено недостаточной очисткой исходного гас- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  или возможным превращением гас-формы в *meso*-форму под воздействием света [23].

Анализ литературных данных показывает, что необходимыми условиями образования ДЦР в ПЭ являются высокая сополимеризующая способность катализатора и наличие в молекулярной структуре ПЭ концевых винильных групп [19, 20, 24]. Наиболее соответствующим этим требованиям является образец ПЭ, полученный на нанесенном катализаторе I при температуре 90°C (табл. 5, опыт 4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  данного образца (время сканирования составляло 20 ч) кроме сигнала метиленовых последовательностей содержит слабые сигналы

концевых метильных групп и этильных разветвлений (табл. 5, опыт 4). Сигналы, относящиеся к длинноцепочечным разветвлениям, нами не обнаружены.

Согласно опубликованным данным [20], концентрация ДЦР, найденных в ПЭ, синтезированном на гомогенном катализаторе  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$  при 60°C составляет 0.2 ДЦР/1000 С. ПЭ, содержащий ДЦР в количестве (0.4–0.6)/1000 С, получен авторами работы [5] при полимеризации этилена на нанесенном катализаторе  $\text{en}(\eta^5\text{-Ind})_2\text{ZrCl}_2\text{-SiO}_2\text{MAO}$ . В работе [19] зарегистрировано еще более низкое содержание ДЦР в ПЭ: 0,044 ДЦР/1000 С (тиановый CGC-комплекс, двойной активатор и температура полимеризации 140–190°C). Обнаружение таких низких концентраций разветвлений методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  в исследуемых нами образцах затруднено из-за высокой ММ полимера, синтезированного на нанесенном катализаторе I.

Авторы выражают благодарность А.З. Воскобойникову за предоставление образца цирконоцина, а также В.В. Терских – за съемку спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , Е.Б. Бургиной – за запись ИК-спектров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminsky W., Winkelbach H. // Topics in Catalysis. 1999. V. 7. № 2. P. 61
2. Ribeiro M.R., Deffieux A., Portela M.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 11. P. 1224.

3. Soga K., Kaminaka K. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. № 6. P. 1369.
4. Jugling S., Koltzenburg S., Mulhaupt R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 1. P. 1.
5. Harrison D., Coulter I., Wang S. // J. Mol. Catal. A. 1998. V. 128. № 1. P. 65.
6. Kamfjord T., Wester T.S., Rytter E. // Macromol. Rapid Commun. 1998. V. 19. P. 505.
7. Przybyla C., Zechlin J., Steinmetz B., Tesche B., Fink G. // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 321.
8. Chien J.C.W. // Topics in Catalysis. 1999. V. 7. № 1. P. 23.
9. Kristen M.O. // Topics in Catalysis. 1999. V. 7. № 2. P. 89.
10. Panchenco V.N., Semikolenova N.V., Danilova I.G., Paukshtis E.A., Zakharov V.A. // J. Mol. Catal. A. 1999. V. 142. № 1. P. 27.
11. Zakharov V.A., Paukshtis E.A., Mikenas T.B., Volodin A.M., Vitus E.N., Potapov A.G. // Macromol. Symp. 1995. V. 89. № 1. P. 55.
12. Semikolenova N.V., Zakharov V.A. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. № 12. P. 2889.
13. Echevskaya L.G., Zakharov V.A., Golovin A.V., Mikenas T.B. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 6. P. 1434.
14. Гольденберг А.Л., Любецкий С.Г. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 6. С. 905.
15. Randall J. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989. V. 29. № 2. P. 201.
16. Han T.K., Choi H.K., Jeung D.W., Ko Y.S., Woo S.I. // Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. № 11. P. 2637.
17. Kaminsky W. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 17. P. 3907.
18. Blom R., Dahl I.M. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 2. P. 442.
19. Yan D., Wang W.-J., Zhu S. // Polymer. 1999. V. 40. P. 1737.
20. Malmberg A., Kokko E., Lehmus P., Lofgren B., Seppala J. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 57. P. 8448.
21. Yano A., Hasengawa S., Kaneko T., Sone M., Sato M., Akinoto A. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 7. P. 1542.
22. Izzo L., Caporaso L., Senatore G., Oliva L. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 30. P. 6913.
23. Kaminsky W., Schauwienold A.-M., Freidanck F. // J. Mol. Catal. 1996. V. 112. № 1. P. 37.
24. Soga K., Uozumi T., Nakamura S., Toneri T., Teranishi T., Sano T., Arai T. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 18. P. 4237.

## Polymerization of Ethylene Using Supported Zirconocene Catalysts with Various Compositions: Kinetics and Molecular Structure of Polyethylene

**L. G. Echevskaya, V. A. Zakharov, N. V. Semikolenova, T. B. Mikenas, and A. P. Sobolev**

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

**Abstract**—The polymerization of ethylene using supported zirconocene catalysts with varying support compositions  $\text{SiO}_2\text{-MAO-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2 + \text{TIBA}$  (catalyst I) and  $\text{MgCl}_2\text{-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2 + \text{TIBA}$  (catalyst II) (MAO is methylaluminoxane, Ind is indenyl, and TIBA is triisobutylaluminum) was studied. The examined catalytic systems differ in their activity, ability to control the molecular mass of the resulting polymer, and kinetics of copolymerization with 1-hexene. The molecular structure of PE prepared with supported catalysts I and II and a homogeneous catalyst  $\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$  was studied by IR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. As evidenced by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, PE samples synthesized with the homogeneous catalyst and catalyst I contain ethyl branches along with the end methyl groups in the low-molecular-mass fractions. On the contrary, PE prepared with supported catalyst II is devoid of ethyl branches but contains vinyl groups as the basic type of unsaturation.