

УДК 541.64:547.313.2

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С БИС(ИМИНО)ПИРИДИНОВЫМИ И БИСИМИННЫМИ ЛИГАНДАМИ В ГОМОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ¹

© 2004 г. С. С. Иванчев, В. К. Бадаев, Н. И. Иванчева, Е. В. Свиридова,
Д. Г. Рогозин, С. Я. Хайкин

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

Поступила в редакцию 18.03.2004 г.
Принята в печать 31.05.2004 г.

Изучены кинетические особенности полимеризации этилена на активированных метилаллюмоксаном двухкомпонентных гетеробиметаллических каталитических системах на основе 2,6-бис-(имино)пиридильных комплексов дихлорида железа с заместителями R в орто-положении арильной группы ($R_1 = \text{циклогексил}$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$ (I); $R_1 = R_2 = i\text{-Pr}$, $R_3 = \text{H}$ (III)) и 1,2-бис-(имино)аценафтильных комплексов дигромида никеля с заместителями в орто-положении арильной группы ($R_1 = \text{циклогексил}$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$ (II); $R_1 = R_2 = \text{Me}$, $R_3 = \text{H}$ (IV)) при различных соотношениях компонентов и температуре 50–70°C. Подтверждена совместимость используемых компонентов при работе в одном реакторе и показана возможность их эффективного использования для получения полиэтилена с приемлемыми скоростями, различной ММ и короткоцепочечной разветвленностью. Выявлено, что оптимальными структурами компонентов бинарной каталитической системы, сохраняющими высокую активность, разветвленность и молекулярные характеристики полиэтиленов, являются бис(имино)пиридин дихлорида железа с алкильным заместителем в арильной группе (III) и бис(имино)аценафтил дигромида никеля с циклоалифатическим заместителем в арильной группе (II).

В последние годы значительное внимание исследователей привлекает поиск способов модификации структуры и молекулярных характеристик (ММ, MMP) ПЭ или ПП и улучшения их эксплуатационных свойств непосредственно на стадии полимеризации [1–3]. Так, в монографии Utracki [1] описана возможность регулирования свойств образующегося полимера на стадии его формирования в каскаде реакторов, в которых меняются условия и параметры полимеризации. Такой подход нашел промышленную реализацию в новых двухреакторных технологиях получения ПЭ, например по технологии “Borstar” [2, 3].

В работе [4] рассмотрена возможность получения смесей ПЭВП и сополимеров этилена с α -олефинами непосредственно в одном реакторе

при последовательной гомополимеризации этилена и сополимеризации этилена с α -олефинами на гомогенных металлоценовых катализаторах. По утверждению авторов, предлагаемый подход позволяет в одном технологическом цикле получать полимерную систему с улучшенными прочностными характеристиками и перерабатываемостью.

Интересный прием модификации использован в работе [1], где реализована возможность получения реакторных смесей путем комбинации двух каталитических систем на основе цирконоцена и бисиминных или бис(имино)пиридиновых производных тяжелых металлов в сочетании с метилаллюмоксаном (МАО).

Вариант использования смешанных каталитических систем в одном реакторе при получении реакторных смесей нам представляется весьма интересным и малоизученным.

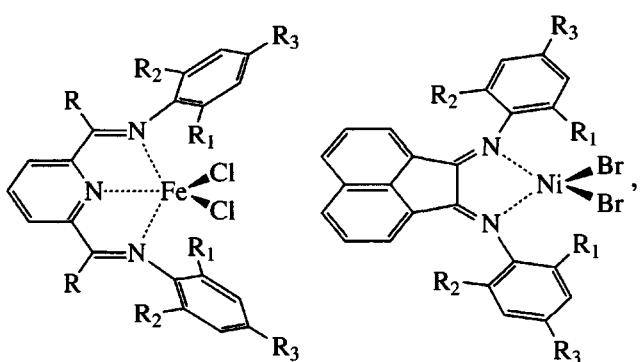
В связи с этим в предлагаемой работе рассмотрена возможность одновременного применения

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Сибирского отделения Российской академии наук в рамках комплексного интеграционного проекта № 144.

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

двуихкомпонентной гетеробиметаллической катализитической системы на основе активированных МАО галоидных комплексов железа с бис(имино)пиридиновыми лигандами и галоидных комплексов никеля с бисиминными лигандами. Сочетание таких каталитических комплексов позволит определить их совместимость при работе в одном реакторе; решить вопрос о возможности синтеза в одном реакторе смеси ПЭВП с разветвленным ПЭ в отсутствие сомономера, формируемого на основе бис(имино)пиридильных комплексов железа [5] и бисиминных комплексов никеля [6].

В работе использовали постметаллоценовые катализаторы, структура которых представлена ниже.



где R = Me, R₁ = циклогексил, R₂ = Me, R₃ = Me (I); R₁ = циклогексил; R₂ = R₃ = Me (II); R = Me, R₁ = R₂ = i-Pr, R₃ = H (III) и R₁ = R₂ = Me, R₃ = H (IV).

Структуры I и II, синтезированные и описанные нами впервые [7–10], характеризуются повышенной термостабильностью по сравнению с другими аналогами, что позволяет проводить полимеризацию этилена в условиях приближенных к промышленным ($T_p > 60^\circ\text{C}$). Структуры III и IV были описаны ранее [5, 6] и использованы для сравнения.

Нам представляется, что одновременное использование такой двухкомпонентной катализитической системы позволит решить вопрос о возможности изменения структуры (разветвленности) и соответственно свойств образующихся полиолефинов в однореакторных системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика подготовки исходных веществ, аналитический контроль исходных веществ аналогичны описанным в работах [7–10]. Синтез пост-

металлоценовых катализаторов осуществлен в Новосибирском институте органической химии им. Ворожцова СО РАН по методикам [8, 10].

Полимеризацию этилена проводили в реакторе из нержавеющей стали объемом 200 мл с мешалкой и загрузочным штуцером. Перед началом полимеризации чистый реактор вакуумировали в течение 1 ч при 150°C и заполняли аргоном (2 атм.). После охлаждения реактора через штуцер медицинскими шприцами под аргоном загружали толуол (общий объем 50 мл) и расчетные количества комплексов бис(имино)пиридин · FeCl₂ и МАО; бис(имино)аценафтен · NiBr₂ и МАО. Затем включали перемешивание, реакционную смесь насыщали этиленом, после двухкратной его сдувки давление этилена поднимали до расчетного и автоматически поддерживали постоянным в течение всего опыта. Заданную температуру полимеризации устанавливали подачей воды из ультратермостата в рубашку реактора. Через 60 мин (или другое время) полимеризацию прекращали добавлением в реакционную среду изопропилового спирта. Полученный полимер фильтровали, дважды промывали спиртом и сушили при 50–60°C под вакуумом до постоянной массы.

Структуру полученных ПЭ анализировали методом ИК-Фурье спектроскопии с использованием спектрометра фирмы "Shimadzu". Термические характеристики ПЭ определяли на приборе DSC-60 фирмы "Shimadzu" при скорости нагревания 10 град/мин и навеске ~7–9 мг после трех циклов нагревания.

Молекулярную массу M_η рассчитывали из характеристической вязкости раствора ПЭ в декalinе, определенной в вискозиметре Уббелоде по формуле [11]

$$[\eta] = 6.2 \times 10^{-4} M_\eta^{0.70} \text{ для узкого ММР} (\leq 6)$$

$$[\eta] = 6.8 \times 10^{-4} M_\eta^{0.67} \text{ для широкого ММР}$$

ММР определяли методом гель-хроматографии на приборе "GPC Waters 150 CV" (растворитель 1,2,4-трихлорбензол, 140°C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты изучения кинетики полимеризации этилена в присутствии

Таблица 1. Полимеризация этилена на бинарных постметаллоценовых катализитических системах на основе МАО и бис(имино)пиридинов FeCl_2 (I) и бис(имино)аценафтенов NiBr_2^* (II)

Количество I, мкмоль	Количество II, мкмоль	χ_{Fe}^{**}	T_p , °C	Фактический выход (P), г	Расчетный суммарный выход (P_B), г	ΔB^{***} , г	Активность, кг ПЭ/моль кат МПа ч	Характеристики ПЭ					
								CH_3 1000°C	$T_{\text{пл}}$, °C	$M_\eta \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$
1.25	-	1	50	9.00	-	-	48000	2.7	135.7	220.0	5.5	207.0	38
-	2.6	0	50	6.20	-	-	15897	38.1	68.0; 94.5	150.0	84.0	191.0	2.3
1.97	1.69	0.54	50	21.00	18.21	+2.79	38251	3.3	134.0	90.0	3.9	100.0	25
1.07	1.56	0.41	50	19.00	11.42	+7.58	48162	3.1	134.0	110.0	3.8	108.0	29
0.61	2.33	0.21	50	17.39	9.95	+7.44	39433	3.0	132.0	124.0	-	-	-
0.61	2.59	0.19	50	21.49	10.60	+10.89	44770	7.1	131.0	86.5	-	-	-
0.3	2.85	0.11	50	9.46	9.50	-0.04	20021	19.6	110.0; 131.0	125.0	-	-	-
0.91	-	1	70	7.00	-	-	51282	3.0	133.0	90.0	-	-	-
-	1.67	0	70	3.00	-	-	11976	49.7	51.0; 65.0	65.0	-	-	-
1.52	1.42	0.52	70	18.50	14.24	+4.25	41950	2.9	130.7	22.0	-	-	-
0.91	1.69	0.35	70	13.54	10.04	+3.50	34717	11.4	133.4	82.0	-	-	-
0.46	3.64	0.11	70	9.85	10.00	-0.15	16055	14.1	131.0	49.4	-	-	-

* Среда – толуол ($V_{\text{общ}} = 50$ мл); мольное соотношение МАО/ $\Sigma_{\text{кат}}$ = 1500 : 1; время полимеризации 30 мин; $p_3 = 0.3$ МПа.

** Доля I $\chi_{\text{Fe}} = [\text{Fe}]/[\text{Fe} + \text{Ni}]$.

*** $\Delta B = B - P_B$.

бинарных смесей гомогенных катализитических систем на основе МАО и 2,6-бис-[1-(2,4-диметил-б-циклогексилфенилимино)этил]пиридин дихлорида железа (I) и 1,2-бис-[2-циклогексил-4,6-диметилфенилимино]аценафтен дибромида никеля (II). Как видно, полимеризация этилена при 50 и 70°C с использованием смесей I и II при изменении их соотношения, не всегда соответствует аддитивным суммарным выходам ПЭ, получаемых на индивидуальных катализитических системах I и II тех же концентраций. Выход ПЭ, рассчитанный из суммы концентраций компонентов катализаторов I и II при 50°C, в большинстве случаев ниже экспериментальных значений выхода ПЭ при использовании смеси I и II. Наиболее существенные отклонения наблюдаются, когда доля катализатора I изменяется в пределах 0.2–0.4. При повышении температуры до 70°C эти отклонения сглаживаются. Короткоцепочечная разветвленность, оцененная нами по метильным группам в боковой цепи (число CH_3 -групп/1000°C), существенно проявляется только в случае, когда доля I в смеси ме-

нее 0.25. ММ образующихся ПЭ меняется в соответствии с известными закономерностями для применяемых катализитических систем. Термические характеристики получаемого ПЭ находятся в привычных пределах.

На рис. 1 представлены зависимости активности двухкомпонентных катализитических систем и количества CH_3 -групп/1000°C в образующихся ПЭ в зависимости от состава смеси катализаторов на основе I и II. Как видно, при 50°C, если доля катализатора на основе I χ_{Fe} меняется от 1 до 0.5, то определенная в эксперименте активность близка к значению активности, рассчитанной при сложении активностей отдельных компонентов, т.е. она близка к аддитивной. При изменении доли I в смеси от 0.5 до 0.2 активность возрастает по сравнению с аддитивной. Увеличение разветвленности ПЭ удается фиксировать только при значительном превышении доли II $\chi_{\text{Ni}} > 0.8$.

При 70°C (рис. 1б) картина изменения активности несколько сглаживается, что обусловлено

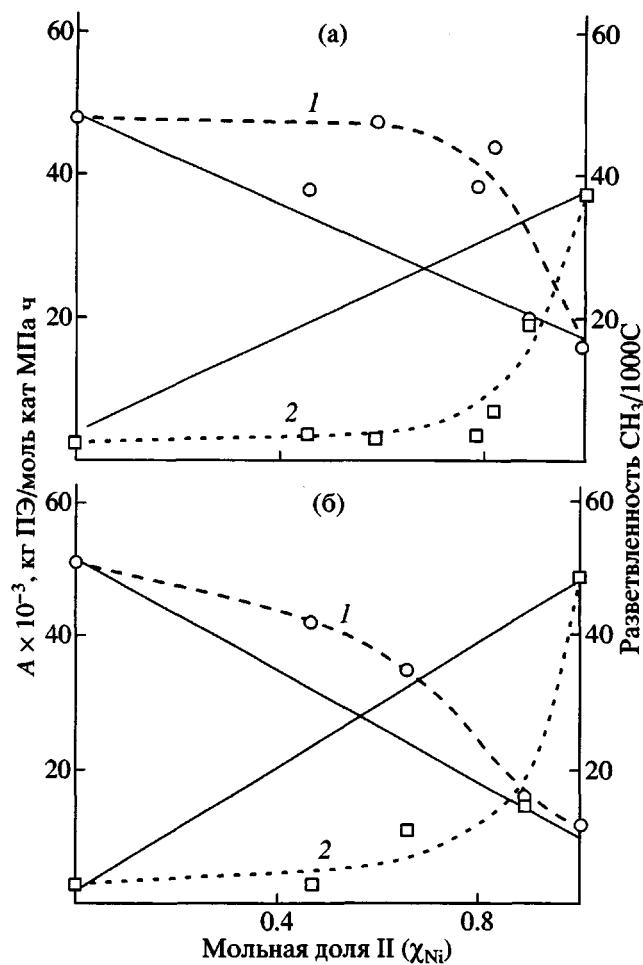


Рис. 1. Зависимость активности A катализитической системы (1) и разветвленности образующегося ПЭ (2) от доли катализаторов I и II в смеси. $T_p = 50$ (а) и 70°C (б). Условия полимеризации даны в табл. 1.

разным характером влияния температуры на активность изучаемых индивидуальных компонентов катализитических систем. Если для катализатора на основе I активность с повышением температуры остается на высоком уровне, то для катализатора на основе II активность понижается [12].

В табл. 2 представлены результаты полимеризации этилена в присутствии бинарных смесей катализаторов на основе III и IV.

В присутствии смеси катализаторов III и IV их активность существенно ниже суммарной (аддитивной) активности. Полученный ПЭ характеризуется разветвленностью даже при содержании в смеси III $\chi_{Fe} = 0.54$ в отличие от смеси катализаторов на основе I и II.

Для сравнения кинетических особенностей полимеризации этилена, например при 50°C , на би-

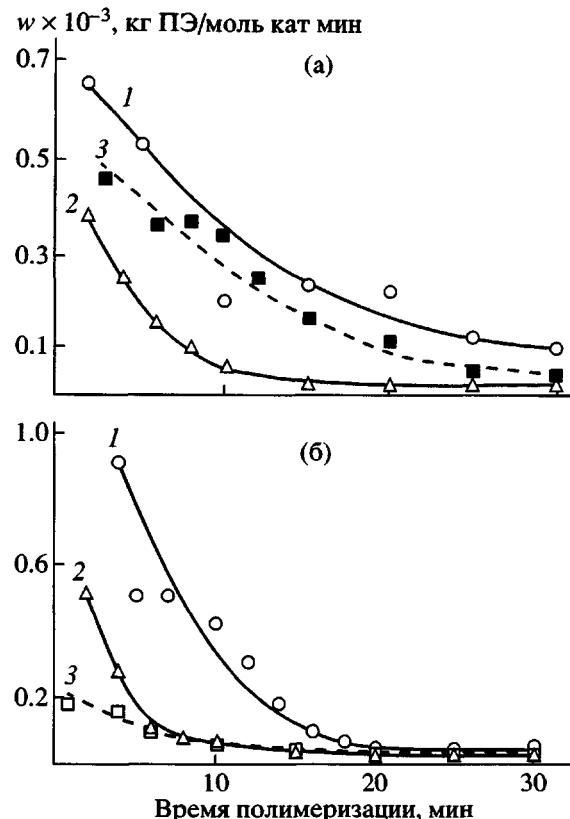


Рис. 2. Изменение скорости полимеризации этилена w при 50°C на катализитических системах на основе смесей I и II (а), III и IV (б). а: 1 – система I + MAO, 2 – II + MAO, 3 – I + II + MAO; б: 1 – III + MAO, 2 – IV + MAO, 3 – III + IV + MAO. Доля I или III в смесях 0.54; MAO : катализатор = 1500 : 1; $p_e = 0.3$ МПа.

нарных смесях катализаторов I и II с III и IV на рис. 2 представлены изменения скоростей реакций во времени для этих систем.

Из рис. 2а отчетливо видно, что при мольной доле катализатора I в смеси с II, равной 0.54, кривая 3, характеризующая течение процесса для смеси I + II, находится между кривыми, показывающими изменение выхода во времени для систем I + MAO и II + MAO. Напротив, для смеси III + IV (рис. 2б) при том же соотношении III и IV кривая 3, характеризующая скорость процесса, проходит ниже. Это указывает на специфичность взаимного влияния компонентов смеси двух катализитических систем, приводящего к торможению полимеризации или отрицательному отклонению от аддитивности.

В работе [1] описан результат поведения аналогичной смеси катализаторов III и IV при таком же соотношении компонентов. Однако получен-

Таблица 2. Полимеризация этилена в присутствии катализаторов III и IV

Количество III, мкмоль	Количество IV, мкмоль	χ_{Fe}	T_p , °C	Фактический выход (B), г	Расчетный суммарный выход (PB), г	ΔB , г	Активность, кг ПЭ/моль кат МПа ч	Характеристики ПЭ		
								CH_3 1000°C	T_{pl} , °C	$M_\eta \times 10^{-3}$
2.5	-	1	50	22.1	-	-	58933	3.3	133.0	214.0
-	2.3	0	50	7.38	-	-	21391	27.0	103.5	35.5
2.14	1.81	0.54	50	8.03	24.7	-16.67	13552	13.1	105.0; 113.0; 130.0	51.7
2.6	-	1	70	17.69	-	-	45359	2.1	134.0	105.5
-	2.64	0	70	2.51	-	-	6338	32.4	71.0; 125.0	23.4
1.49	1.48	0.50	70	4.42	11.54	-7.12	9921	8.4	129.0	22.4

Примечание. Здесь и в табл. 3 условия полимеризации как в табл. 1.

Таблица 3. Полимеризация этилена в присутствии бинарных катализаторов I + IV и III + II

Количество I, мкмоль	Количество IV, мкмоль	Количество III, мкмоль	Количество II, мкмоль	χ_{Fe}	T_p , °C	Фактический выход (B), г	Расчетный суммарный выход (PB), г	ΔB , г	Активность, кг ПЭ/моль кат МПа ч	Характеристики ПЭ		
										CH_3 1000°C	T_{pl} , °C	$M_\eta \times 10^{-3}$
0.91	-	-	-	1	60	6.77	-	-	49597	3.0	133.0	90.0
-	1.67	-	-	0	60	3.49	-	-	13932	49.7	51.0; 65.0; 76.0	92.0
1.82	1.65	-	-	0.52	60	21.71	16.9	+4.8	41710	3.5	138.0	23.7
-	-	2.50	-	1	50	22.1	-	-	58933	3.3	133.0	214.0
-	-	-	2.6	0	50	6.2	-	-	15897	38.1	68.0; 94.0; 106.5	95.0
-	-	1.32	1.17	0.53	50	10.89	15.75	-3.48	29156	23.2	132.0	61.5

ные результаты трудно анализировать, так как условия эксперимента неоднозначны (использованы различные растворители, разные концентрации индивидуальных катализаторов; опыты проведены при различных температурах).

Разное по характеру поведение смесей катализаторов на основе бисиминов дибромида никеля и бис(имино)пиридинов дихлорида железа с циклоалифатическими заместителями в орто-положении фенильной группы иминного азота (I и II) и

тех же производных с алифатическими заместителями III и IV побудило нас рассмотреть смешанные каталитические системы на основе бинарных смесей I + IV и III + II соответственно (табл. 3).

Полученные данные показывают, что в присутствии смеси I и IV, когда доля I составляет 0.52 мы наблюдаем, как и для системы I + II (табл. 1), положительное отклонение по активности. В отличие от этих показателей для смеси катализаторов на основе соединений III и II в тех же условиях

экспериментально найденная активность немногого ниже расчетной, но она достаточно высокая.

Результаты определения метильных групп в ПЭ, полученном на смеси I и IV указывают на то, что это ПЭВП без разветвлений. При использовании смеси III + II образуется ПЭ с большим количеством CH_3 -групп.

Таким образом, исследование возможностей использования смесей катализаторов на основе гетеробиметаллических производных бисиминов и бис(имино)пиридинов, активированных МАО в гомогенных системах, показало их совместимость в процессе полимеризации. При выборе компонентов смеси существенным является орто-заместитель фенильной группы иминного азота (как бисиминного, так и бис(имино)пиридильного лигандов компонентов бинарной каталитической системы); от них зависят кинетические особенности полимеризации, разветвленность и молекулярные характеристики образующегося ПЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mecking S. // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 20. № 3. P. 139.
2. Colvin R. // Mod. Plast. 1995. № 1. P. 21.
3. Иванчев С.С. // Катализ в пром-сти. 2002. № 6. С. 15.
4. Ушакова Т.М., Мешкова И.Ю., Гринев В.Г., Ладыгина Т.А., Арутюнов И.А., Новокишина Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 197.
5. Britovsek G.J.P., Bruce M., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., Mastroianni S., McTavishi S.J., Williams D.J. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 38. P. 8728.
6. Gates D.P., Svejda S.A., Onote E., Killian C.M., Johnson L.K., White P.S., Brookhart M. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 7. P. 2320.
7. Иванчев С.С., Толстиков Г.А., Бадаев В.К., Иванчева Н.И., Олейник И.И., Серушкин М.И., Олейник И.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2053.
8. Пат. 2194056 Россия. 2001 // Б. И. 2002. № 34.
9. Иванчев С.С., Толстиков Г.А., Бадаев В.К., Иванчева Н.И., Олейник И.И., Хайкин С.Я., Олейник И.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1478.
10. Пат. 2202559 Россия. 2002 // Б. И. 2003. № 11.
11. Chiang R. // J. Polym. Sci. 1959. V. 36. № 1. P. 91.
12. Иванчев С.С., Толстиков Г.А., Бадаев В.К., Иванчева Н.И., Олейник И.И., Рогозин Д.Г., Олейник И.В., Мякин С.В. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 2. С. 1.

Homogeneous Polymerization of Ethylene Using Two-Component Heterobimetallic Catalytic Systems with bis(Imino)pyridine and bis(Imine) Ligands

S. S. Ivanchev, V. K. Badaev, N. I. Ivancheva, E. V. Sviridova,
D. G. Rogozin, and S. Ya. Khaikin

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

Abstract—The kinetic features of ethylene polymerization catalyzed by methylalumininoxane-activated two-component heterobimetallic catalytic systems based on 2,6-bis(imino)pyridyl iron dichloride complexes bearing substituents R in the *ortho*-position of an aryl ring ($R_1 = \text{cyclohexyl}$ and $R_2 = R_3 = \text{Me}$ (I); $R_1 = R_2 = i\text{-Pr}$; and $R_3 = \text{H}$ (III)) and 1,2-bis(imino)acenaphthyl complexes of nickel dibromide containing substituents in the *ortho*-position of the aryl ring ($R_1 = \text{cyclohexyl}$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$ (II); $R_1 = R_2 = \text{Me}$, and $R_3 = \text{H}$ (IV)) were studied at various component ratios at temperatures ranging from 50 to 70°C. It was demonstrated that the above components can be used in the same reactor and that the catalytic systems employed are efficient for the synthesis of polyethylene at acceptable rates, various molecular masses, and short-chain branchings. It was shown that bis(imino)pyridine iron dichloride with an alkyl substituent in the aryl group (III) and bis(imino)acenaphthyl nickel dibromide with a cycloaliphatic substituent in the aryl group (II) are optimal components of binary catalytic systems that retain a high level of activity and branching, as well as the molecular characteristics of polyethylenes.