

УДК 541(64+49):547(313.2+257.2)

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ НА $\text{SiO}_2$ 2,6-БИС(АРИЛИМИНО)ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА И 1,2-БИС(ИМИНО)АЦЕНАФТИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ БРОМИДА НИКЕЛЯ

© 2005 г. С. С. Иванчев, В. К. Бадаев, Н. И. Иванчева, Е. В. Свиридова,  
С. Я. Хайкин, Д. Г. Рогозин, А. С. Абакунчик

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

Поступила в редакцию 15.06.2004 г.

Принята в печать 20.01.2005 г.

Изучены особенности полимеризации этилена в суспензионном и газофазном режимах с использованием нанесенных на силикагель бис(имино)пиридиновых комплексов хлорида железа с лигандами 2,6-бис-[1-(2-метил-6-циклогексилфенилимино)этил]пиридин (I); 2,6-бис-[1-(2,4-диметил-6-циклогексилфенилимино)этил]пиридин (II); 2,6-бис-[1-(2-метил-6-циклооктилфенилимино)этил]пиридин (III); 2,6-бис-[1-(2,4-диметил-6-циклооктилфенилимино)этил]пиридин (IV); 2,6-бис-[1-(2,4-диметил-6-циклогексилфенилимино)этил]пиридин (V) и бисиминов бромида никеля с лигандами 1,2-бис-(2-цикlopентил-6-метилфенилимино)аценафтен (VI); 1,2-бис-(2-цикlopентил-4,6-диметилфенилимино)аценафтен (VII); 1,2-бис-(2-циклогексил-6-метилфенилимино)аценафтен (VIII). Сокатализатор – метилаллюмоксан. В качестве активатора при полимеризации на нанесенных катализаторах I–V использовали триизобутилалюминий, на катализаторах VI–VIII полимеризация протекала без сокатализатора. Изученные гетерогенные каталитические системы по активности и структуре образующегося полиэтилена близки к аналогичным гомогенным катализаторам.

### ВВЕДЕНИЕ

Полиолефины, полученные на нанесенных катализаторах, отличаются более высокой ММ, улучшенной морфологией частиц и, следовательно, более высокой насыпной массой; в присутствии нанесенных катализаторов практически отсутствует налипание частиц полимера на стенки реактора, что значительно упрощает использование реакторного оборудования, устранив его периодические чистки.

В настоящее время в литературе и патентах уделяется значительное внимание разработке высокоэффективных нанесенных каталитических систем на основе постметаллоценовых катализаторов и изучению полимеризации и сополимеризации этилена и  $\alpha$ -олефинов в их присутствии [1–4]. Так, в работе [4] дана сравнительная оценка эффективности полимеризации этилена на гомогенном и нанесенном на  $\text{SiO}_2$  катализаторе – комплексе

2,6-бис-[1-(2,6-диизопропилфенилимино)этил]пиридина с  $\text{FeCl}_2$  и показано, что активность каталитической системы в присутствии в качестве сокатализатора метилаллюмоксана (МАО) в случае нанесенного катализатора в ~5 раз ниже по сравнению с гомогенной системой. При этом отмечаются более высокая ММ и улучшенная морфология ПЭ, полученного на нанесенном катализаторе.

В предыдущих работах [5–7] нами показана возможность использования при полимеризации этилена новой группы постметаллоценовых катализаторов на основе активированных МАО 2,6-бис(арилимино)пиридиновых комплексов хлорида железа и 1,2-бис-(арилимино)аценафтеновых комплексов бромида никеля с циклоалифатическими заместителями в *ортого*-положении арильной группы, обладающих повышенной термостабильностью. Тем не менее получаемые при 80–90°C ПЭ имеют невысокие ММ и налипают на стенки лабораторных реакторов.

E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu (Иванчев Сергей Степанович).

Система на основе бисиминов  $\text{NiBr}_2$  интересна тем, что позволяет синтезировать ПЭ с короткоцепочечной разветвленностью без использования сомономеров этилена [6, 8].

В связи с этим нам представлялось интересным исследовать кинетические особенности полимеризации этилена и свойства получаемых образцов ПЭ в супензионном и газофазном режимах на нанесенных на силикагель гомогенных бис(имино)пиридиновых и бисиминовых комплексов галогенидов железа и никеля.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанесенных катализаторов на основе 2,6-бис(имино)пиридиновых комплексов  $\text{FeCl}_2$  и бис(имино)аценафтильных комплексов  $\text{NiBr}_2$  проводили в присутствии следующих лигандов: 2,6-бис-[1-(2-метил-6-циклогексилфенилимино)этил]пиридин (**I**); 2,6-бис-[1-(2,4-диметил-6-циклогексилфенилимино)этил]пиридин (**II**); 2,6-бис-[1-(2-метил-6-циклооктилфенилимино)этил]пиридин (**III**); 2,6-бис-[1-(2,4-диметил-6-циклооктилфенилимино)этил]пиридин (**IV**); 2,6-бис-[1-(2,4-диметил-6-циклогексилфенилимино)этил]пиридин (**V**); 1,2-бис-(2-цикlopентил-6-метилфенилимино)аценафтен (**VI**); 1,2-бис-(2-цикlopентил-4,6-диметил-фенилимино)аценафтен (**VII**); 1,2-бис-(2-циклогексил-6-метилфенилимино)аценафтен (**VIII**).

В качестве носителя использовали силикагель  $\text{SiO}_2$  марки "Davison-952". Подготовку силикагеля осуществляли прокаливанием при  $600^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона в течение 4 ч и хранили в двуххржковой ампуле в эксикаторе.

Навеску  $\text{SiO}_2$  (до 1.5 г) в двухгорлой колбе освобождали от остатков кислорода воздуха вакуумированием в течение 1 ч при комнатной температуре и затем в атмосфере аргона наносили МАО в количестве, соответствующем 15–18 мас. %  $\text{Al}$  к  $\text{SiO}_2$ , в течение 3 ч при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки при  $T_{\text{комн}}$ . Для создания равномерного перемешивания общий объем растворителя (толуол) должен быть не менее 10 мл. Растворитель удаляли вакуумированием при  $T_{\text{комн}}$ , после чего  $\text{SiO}_2$  с нанесенным МАО трижды промывали толуолом от остатков МАО. Степень отмычки контролировали методом ИК-спектроскопии по характеристическому дуплету полос с центром  $1207 \text{ cm}^{-1}$ . Необхо-

димо отметить, что уже после второй промывки в растворе обнаруживаются только следы МАО. Для комплексов с лигандами I–V мольное соотношение катализатор : МАО варьировали от 1 : 50 до 1 : 600, а для VI–VIII – от 1 : 100 до 1 : 3800. Нанесение комплексов с лигандами I–V проводили при  $T_{\text{комн}}$  в течение 1 ч, а VI–VIII – при  $0^\circ\text{C}$  в течение 1 ч в среде толуола. Для катализатора с лигандами VI–VIII предусматривали также дополнительное нанесение 0.3–0.5 мл МАО (10%-ный раствор в толуоле) при  $0^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Затем растворитель удаляли вакуумированием при  $T_{\text{комн}}$  и проводили окончательную сушку нанесенного катализатора до постоянной массы. Указанные оптимальные условия синтеза нанесенных катализаторов приведены в патентах [9–11]. Учитывая характер используемого носителя, мы приняли величину поверхностного содержания закрепленного катализатора, соответствующую его брутто-содержанию.

Подготовку исходных веществ и аналитический контроль осуществляли так же, как в работах [6, 7].

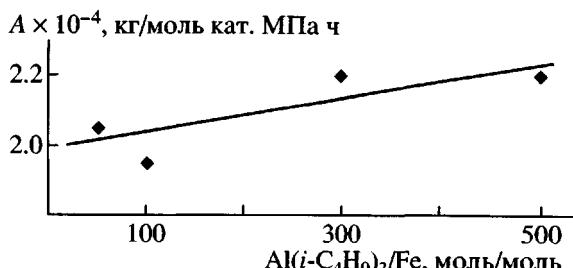
Молекулярную массу  $M_\eta$  рассчитывали из характеристической вязкости раствора ПЭ в декalinе при  $135^\circ\text{C}$ , определенной в вискозиметре Убелоде, по формулам [12]:

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

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

ММР определяли методом ГПХ на хроматографе "Alliance GPCV2000" ("Waters", USA): колонки стирогелевые HMW7, HT4, HT3 ("Waters"); растворитель 1,2,4-трихлорбензол; скорость элюирования 1 мл/мин; калибровка универсальная по стандартному ПС ("Waters"); ММ стандартов – от 1100 до 10100000.

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  $150^\circ\text{C}$ , промывали и заполняли аргоном (0.2 МПа). После охлаждения реактора через штуцер под аргоном медицинскими шприцами загружали растворитель *n*-гексан (для супензионной полимеризации) общим объемом 50 мл, расчетное количество сокатализатора ( $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ )



**Рис. 1.** Зависимость активности нанесенного катализатора (лиганд II) от мольного соотношения  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3/\text{Fe}$ . МАО : Fe (при нанесении) = 50 : 1, *n*-гексан 50 мл,  $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 60$  мин,  $[\text{Fe}] = 4 \times 10^{-5}$  моль/л.

и навеску гетерогенного катализатора из ампулы. Затем загрузочный штицер герметично закрывали гайкой, включали перемешивание и реакционную смесь насыщали этиленом. После его двукратной сдувки давление этилена поднимали до 0.3 МПа и автоматически поддерживали постоянным в течение всего опыта. Заданную температуру полимеризации устанавливали подачей воды из ультратермостата в рубашку реактора. Через 1 ч полимеризацию прекращали добавлением в реакционную смесь изопропилового спирта. Полученный полимер отфильтровывали через воронку Бюхнера, промывали спиртом и сушили при 50–60°C под вакуумом до постоянной массы.

В случае газофазной полимеризации реактор снабжали якорной мешалкой, для создания объема вместо растворителя засыпали 15–20 г NaCl, который предварительно сушили при 200°C в течение 4–5 ч, а затем вакуумировали в течение 3–4 ч при нагревании до 50°C. Все остальные операции осуществляли в обычном режиме.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследование кинетики полимеризации этилена на нанесенных катализаторах на основе бис(имино)пиридильных комплексов хлорида железа

В табл. 1 приведены данные по суспензионной полимеризации этилена на нанесенных бис(имино)пиридиновых комплексах  $\text{FeCl}_2$  при различных мольных соотношениях МАО : Fe (при нанесении) и температурах полимеризации. Показано, что процесс полимеризации идет только в присутствии дополнительного сокатализатора  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$

(ср. опыт 1 с остальными опытами в табл. 1). При этом активность нанесенных катализаторов в ряде случаев лишь незначительно уступает активности гомогенных аналогов, что выгодно отличает их от описанных в литературе бис(имино)пиридильных комплексов  $\text{FeCl}_2$  [7]. Вторым преимуществом рассматриваемых систем является сохранение высокой активности при повышении температуры. Так, например, для лиганда II активность катализатора остается постоянной в диапазоне 50–80°C, но учитывая, что концентрация этилена в *n*-гексане с ростом температуры снижается, фактически активность катализитической системы возрастает. ММ полученных образцов ПЭ зависит от температуры полимеризации. При 50°C получен наиболее высокомолекулярный ПЭ с  $M_n > 2 \times 10^6$ . Как видно из табл. 1, наиболее низкой активностью обладают образцы нанесенных катализаторов с лигандом V, где в качестве заместителя в *ortho*-положении арильной группы находится циклододецил. Это, возможно, обусловлено большим объемом циклического заместителя и, соответственно, стericескими затруднениями, влияющими при нанесении на количество активных центров. Необходимо отметить, что при гомогенной полимеризации катализатор с лигандом V обладал наиболее высокой активностью среди изученных комплексов  $\text{FeCl}_2$  [7]. На примере катализатора с лигандом II изучали влияние мольного соотношения МАО : Fe на активность нанесенных комплексов катализитических систем. Наибольшая активность в полимеризации этилена при 70–80°C наблюдалась при соотношении МАО : Fe = (110–230) : 1. MMP образцов ПЭ, полученных в присутствии катализатора II как в гомогенных [13], так и в гетерогенных условиях, является широким. Но экспериментальные возможности не позволили снять MMP всех изучаемых образцов ПЭ. Поэтому однозначно определить причины широкого MMP нам не удалось.

На рис. 1 на примере нанесенного катализатора с лигандом I показано влияние количества со-катализатора  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  на активность катализитической системы. Поскольку при изменении соотношения Al : Fe от 50 : 1 до 500 : 1 активность системы изменяется мало, во всех последующих экспериментах использовали соотношение 100 : 1 (с учетом некоторого избытка алюминийалкила как осушающего агента, что особенно важно при низких концентрациях катализатора).

**Таблица 1.** Сусpenзионная полимеризация этилена на нанесенных бис(имино)пиридиновых комплексах  $\text{FeCl}_2$  (среда *n*-гексан, сокатализатор  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\tau = 1$  ч, давление этилена 0.3 МПа)

Высокомолекулярные соединения Серия А том 47 № 6 2005	Опыт, №	Лиганд катализатора	Мольное отношение $\text{MAO} : \text{Fe}$ (при нанесении)	$T, ^\circ\text{C}$	[Fe], мкмоль	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3/\text{Fe}$ , моль/моль	Выход полимера, г	Активность, кг ПЭ/моль кат. МПа ч	Характеристики полимера						
									[ $\eta$ ], дL/g	$M_\eta \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>
	1	I	50 : 1	50	4.40	—	Не получен	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	I	50 : 1	50	4.30	1000 : 1	22.50	17440	—	—	—	—	—	140.6	330
	3	I	50 : 1	70	2.90	500 : 1	20.94	24020	6.30	833	—	—	—	139.0	350
	4	II	40 : 1	50	2.79	500 : 1	18.00	21510	8.30	1257	—	—	—	140.5	290
	5	II	40 : 1	70	2.70	500 : 1	16.00	19750	6.44	861	—	—	—	140.0	270
	6	II	110 : 1	70	2.10	100 : 1	17.30	27190	7.30	1040	29.3	990	33.8	140.0	315
	7	II	110 : 1	80	2.16	100 : 1	17.00	26235	4.64	530	—	—	—	139.0	340
	8*	II	170 : 1	70	3.65	100 : 1	26.44	32195	4.50	503	13.2	480	36.4	138.0	360
	9	II	230 : 1	70	1.20	200 : 1	10.64	29550	5.33	650	—	—	—	—	—
	10	III	110 : 1	70	2.24	100 : 1	13.49	20075	5.81	740	—	—	—	140.0	—
	11	III	160 : 1	70	2.26	100 : 1	17.06	25160	6.64	894	—	—	—	139.6	330
	12	IV	100 : 1	70	2.21	100 : 1	17.20	10860	4.95	580	—	—	—	139.0	—
	13**	V	450 : 1	50	1.36	100 : 1	5.20	6370	12.24	2241	—	—	—	136.7	—
	14**	V	450 : 1	70	1.20	100 : 1	3.60	5000	6.96	970	—	—	—	135.5	—
	15***	II	1500 : 1	50	1.25	—	11.38	30350	2.56	217	5.5	207	38.0	132.0	—

\*  $\tau = 45$  мин и \*\* 2 ч

\*\*\* Образец приведен для сравнения, гомогенный катализатор  $\text{Al} : \text{Fe} = 1500 : 1$ .

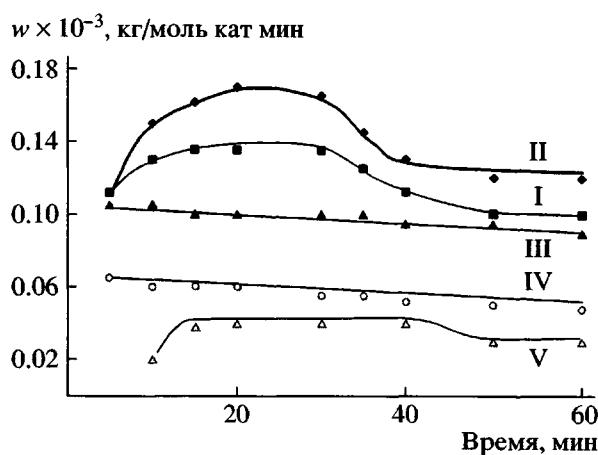


Рис. 2. Кинетика супензионной полимеризации этилена в зависимости от природы лиганда нанесенных бис(имино)пиридиновых комплексов хлорида железа I–V.  $T = 70^\circ\text{C}$ ; давление этилена 0.3 МПа,  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3 : \text{Fe} = 100 : 1$ ,  $[\text{Fe}] = 4 \times 10^{-5}$  моль/л,  $n$ -гексан 50 мл. МАО : Fe (при нанесении) = 110 : 1 (I–III), 100 : 1 (IV) и 450 : 1 (V).

Кинетика супензионной полимеризации этилена на нанесенных бис(имино)пиридиновых комплексах  $\text{FeCl}_2$  в зависимости от природы лиганда приведена на рис. 2. Показано, что строение заместителя в арильном кольце лиганда катализатора существенно влияет на активность полимеризации, которая меняется в ряду II > I > III > IV > V. Полученные данные свидетельствуют о

том, что основной отличительной особенностью нанесенных систем по сравнению с соответствующими гомогенными является стабильность их активности во времени. Если активность гомогенных катализаторов снижается в 10 или более раз за 1 ч полимеризации [7], то для нанесенных систем характерно медленное уменьшение активности по линейному закону или некоторый рост в первые 20 мин с последующим медленным снижением.

Данные по газофазной полимеризации этилена на нанесенных бис(имино)пиридиновых комплексах  $\text{FeCl}_2$  представлены в табл. 2. Попытки проведения полимеризации в газовой фазе в отсутствие сокатализатора не дали положительного результата (табл. 2, опыт 1); введение сокатализатора, нанесенного на  $\text{SiO}_2$  (т.е. в сухом виде), также оказалось неэффективным (ср. опыты 3 и 4 в табл. 2). Поэтому в процессе полимеризации для увеличения объема в автоклав добавляли 15–20 г  $\text{NaCl}$  с расчетным количеством раствора  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ , а затем нанесенный катализатор. Активность газофазного процесса ниже, чем супензионного, что, возможно, связано с тем, что методика синтеза ПЭ в газовой фазе на лабораторной установке нуждается в доработке. Тем не менее закономерности супензионной полимеризации сохраняются и для газофазной: наибольшая активность

Таблица 2. Газофазная полимеризация этилена на нанесенных бис(имино)пиридиновых комплексах  $\text{FeCl}_2$  (мольное соотношение  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3 : \text{Fe} = 100 : 1$  моль, давление этилена 0.3 МПа,  $t = 60$  мин)

Опыт, №	Лиганд катализатора	Мольное отношение МАО : Fe	[Fe], мкмоль	$T, ^\circ\text{C}$	Выход полимера, г	Активность, кг ПЭ/моль кат. МПа ч	Характеристики полимера			
							$M_\eta \times 10^{-3}$	$T_{\text{пп}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пп}}, \text{Дж/г}$	насыпная плотность, $\text{kg/m}^3$
1	I	50 : 1	2.3	70	Не получен	—	—	—	—	—
2	I	50 : 1	2.1	50	11.20	15560	727	140.0	188.0	280
3	I	50 : 1	2.9	70	9.50	10920	589	137.5	201.0	275
4	I	50 : 1	2.7	70	3.20	3950	—	—	—	—
5	II	90 : 1	2.7	70	12.43	15350	—	139.0	188.0	—
6	II	90 : 1	3.2	80	9.05	9430	—	—	—	—
7	II	110 : 1	2.51	70	13.00	17250	570	140.0	175.0	315.0
8	II	110 : 1	2.3	80	9.80	14200	504	139.0	160.0	310.0
9	II	170 : 1	3.55	70	12.70	11930	650	138.0	160.0	—
10	II	230 : 1	1.27	70	4.50	11810	—	140.7	182.0	—
11	II	570 : 1	0.6	70	1.70	9410	—	137.7	196.0	—
12	III	110 : 1	2.6	80	2.80	12650	504	137.5	189.0	—
13	IV	100 : 1	2.8	70	7.71	9180	—	138.0	197.0	—

катализаторов наблюдается в случае их нанесения при мольном соотношении МАО : Fe = 110 : 1; при повышении температуры полимеризации (70–80°C) ММ полиэтилена закономерно снижается; образцы полимеров имеют высокую температуру плавления и кристалличность.

Сравнение кинетики полимеризации на нанесенных бис(имино)пиридиновых комплексов  $\text{FeCl}_2$  (лиганд II) при супензионной и газофазной полимеризации этилена показало (рис. 3), что в отличие от супензионной газофазная полимеризация протекает практически с постоянной скоростью.

В табл. 3 даны характеристики основных физико-механических показателей образцов ПЭ, полученных при различных режимах их синтеза. Как видно, физико-механические свойства образцов ПЭ соответствуют их молекулярным характеристикам.

*Исследование кинетики полимеризации этилена на нанесенных катализаторах на основе 1,2-бис(имино)аценафтильных комплексов бромида никеля*

В табл. 4 и 5 приведены результаты супензионной и газофазной полимеризации этилена в присутствии нанесенных 1,2-бис(имино)аценафтильных комплексов бромида никеля.

Основные отличия полимеризации этилена на комплексах никеля по сравнению с процессами в аналогичных условиях на комплексах железа следующие.

1. Полимеризация идет без дополнительного введения сокатализатора, что особенно важно для газофазного процесса, где желательно полное отсутствие в реакторе растворителя.

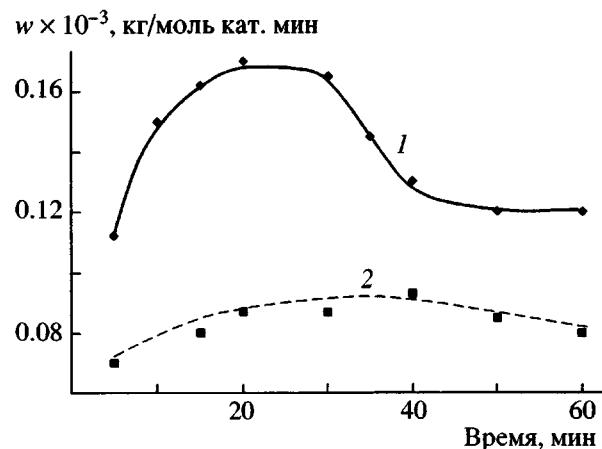


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации этилена на нанесенном бис(имино)пиридиновом комплексе  $\text{FeCl}_2$  (лиганд II) при супензионной (1) и газофазной (2) полимеризации. Условия полимеризации даны в табл. 1 (опыт 6) и в табл. 2 (опыт 7).

2. Синтезированные полимеры имеют короткоцепочечную разветвленную структуру (количество  $\text{CH}_3$ -групп/1000 атомов С в зависимости от температуры полимеризации меняется для супензионного режима от 5.3 до 40.4, а для газофазного – от 6.9 до 32.5). Нами методом ИК-Фурье спектроскопии было определено только общее количество разветвлений. Из литературы известно [14], что длина цепи разветвлений таких полимеров, определяемая методом ЯМР, особенно в случае, когда на 1000 атомов С приходится 30 и более групп  $\text{CH}_3$ , составляет от 1 до 6 атомов углерода и даже выше. Эти разветвления в зависимости от их процентного содержания по-разному будут влиять на  $T_{\text{пл}}$ , кристалличность, ММ полимеров и их термические характеристики, что несколько затрудняет интерпретацию полученных нами данных.

Таблица 3. Некоторые физико-механические свойства образцов ПЭ, полученных на нанесенных бис(имино)пиридиновых комплексах  $\text{FeCl}_2$

Опыт, №	Режим полимеризации	Предел текучести при растяжении $\sigma_t$ , МПа	Прочность при разрыве $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве $\epsilon_p$ , %
8	Супензионный	24.0	42.1	686
8	Газофазный	26.0	33.4	713
9	Газофазный	23.4	30.8	500
15*	Супензионный	29.8	21.6	380

Примечание. Условия получения и номера опытов соответствуют табл. 1 и 2.

\* Гомогенный катализатор (лиганд II).

**Таблица 4.** Суспензионная полимеризация этилена на нанесенных бис(имино)аценафтильных комплексах  $\text{NiBr}_2$  (среди *n*-гексана ( $V_{\text{общ}} = 50$  мл),  $t = 60$  мин, давление этилена 0.3 МПа)

Опыт, №	Лиганд катализатора	Мольное соотношение MAO : Ni (при нанесении)	[Ni], мкмоль	$T, ^\circ\text{C}$	Выход полимера, г	Активность, кг ПЭ/моль кат. МПа ч	Характеристики полимера				
							$\text{CH}_3/1000 \text{ C}$	$[\eta], \text{дл/г}$	$M_\eta \times 10^{-3}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$
1	VI	140 : 1	2.63	30	2.26	2860	5.3	5.50	437	—	—
2	VI	140 : 1	2.84	50	4.26	5000	16.4	4.40	317	121.0	123
3	VI	140 : 1	2.62	70	0.50	636	30.4	—	—	69; 97; 115	56
4	VI	480 : 1	1.09	30	2.67	8150	6.6	—	—	132.0	165
5	VI	480 : 1	1.19	50	6.32	17700	16.5	4.13	290	121.5	132
6	VI	480 : 1	1.25	70	2.50	6700	40.4	2.20	120	115.0	31
7	VI	550 : 1	0.99	50	5.50	18700	15.3	4.40	315	123.0	119
8	VI	2600 : 1	0.47	50	2.25	15860	21.3	3.30	210	117; 121.0	117
9	VII	130 : 1	4.97	50	7.03	4720	15.9	3.80	257	118; 121.4	107
10	VII	450 : 1	1.31	50	5.24	13350	15.8	—	—	123.0	121
11	VII	685 : 1	1.15	50	9.08	26320	16.9	4.00	278	124.0	118
12*	VII	3300 : 1	0.36	50	2.20	20540	20.7	4.52	330	112.5; 117	141
13	VIII	215 : 1	1.53	50	4.21	9170	16.3	4.34	311	122	119
14	VIII	520 : 1	1.23	50	4.87	13200	16.9	—	—	116; 123	125
15	VIII	630 : 1	1.13	50	8.70	25660	31.8	3.06	190	92; 102	62
16	VIII	3810 : 1	0.30	50	3.20	35560	14.3	4.7	349	124.0	133
17	VIII	3810 : 1	0.30	70	1.00	11100	30.2	—	—	116.0	69

\* Общий объем *n*-гексана 25 мл.

**Таблица 5.** Газофазная полимеризация этилена на нанесенных бис(имино)аценафтильных комплексах  $\text{NiBr}_2$  ( $t = 60$  мин, давление этилена 0.3 МПа)

Опыт, №	Лиганд катализатора	Мольное соотношение MAO : Ni (при нанесении)	[Ni], мкмоль	$T, ^\circ\text{C}$	Выход полимера, г	Активность, кг ПЭ/моль кат. МПа ч	Характеристики полимера				
							$\text{CH}_3/1000 \text{ C}$	$[\eta], \text{дл/г}$	$M_\eta \times 10^{-3}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$
1	VI	140 : 1	4.30	30	2.46	954	6.9	—	—	124; 131	120
2	VI	140 : 1	6.87	50	7.20	1750	16.8	—	—	119; 123	114
3	VI	140 : 1	4.20	70	4.12	1090	23.2	—	—	117; 119	94
4	VI	480 : 1	1.16	30	2.30	6610	5.3	—	—	132	133
5	VI	480 : 1	0.99	50	4.10	13800	15.1	4.10	290.0	124	122
6	VI	480 : 1	1.15	70	1.80	5220	23.1	2.50	142.0	117	75
7	VI	2600 : 1	0.53	50	2.80	17920	9.2	4.62	340.0	121; 130	131
8	VII	130 : 1	3.94	50	2.65	2240	14.1	—	—	118; 122	139
9	VII	450 : 1	1.45	70	3.40	7800	25.5	3.19	303.0	119	79
10*	VII	3300 : 1	0.37	30	2.56	11440	11.6	—	—	122; 127	128
11	VII	3300 : 1	0.32	50	1.92	20000	13.4	3.86	263.0	128	149
12**	VII	3300 : 1	0.37	70	1.99	6720	32.5	4.24	301.0	93; 116	79
13	VIII	215 : 1	1.38	50	0.40	966	12.6	—	—	126	112
14	VIII	630 : 1	1.34	50	6.70	21470	15.1	3.61	236.0	122	126
15	VIII	3810 : 1	0.10	50	0.54	21140	15.3	4.30	307.0	122	129

\*  $t = 120$  и \*\* 160 мин.

**Таблица 6.** Молекулярные характеристики образцов ПЭ, полученных на нанесенных бис(имино)аценафтильных комплексах  $\text{NiBr}_2$ 

Опыт, №	Лиганд катализатора	Параметры полимеризации			$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
		режим	$T, ^\circ\text{C}$	давление этилена, МПа			
1	VII	Суспензионный	50	0.3	50720	326600	6.44
2	VIII	Газофазный	50	0.3	52660	374470	7.11
3*	VIII	»	70	2.0	37060	433530	11.70
4**	VII	»	70	2.0	37950	682060	18.00
5***	VIII	Суспензионный	50	0.3	84000	191000	2.30

Примечание. Опыт 1 – образец ПЭ (табл. 4, опыт 12); опыт 2 – образец ПЭ (табл. 5, опыт 14).

\* Условия нанесения указаны в табл. 5, опыт 5.

\*\* Условия нанесения указаны в табл. 5, опыты 10–12; образцы ПЭ получены на лабораторной установке ОАО “Казаньоргсинтез” с объемом автоклава 1 л.

\*\*\* Образец ПЭ синтезирован на гомогенном катализаторе.

3. ММ образующегося в аналогичных условиях полимерного продукта как при супензионной, так и при газофазной полимеризации мало различаются и зависят от температуры полимеризации.

4. Характеристики синтезированных ПЭ показывают, что этот тип нанесенных систем в отсутствие сомономера также позволяет получать ПЭ, близкий по структуре к линейному ПЭНП.

5. Активность нанесенных катализаторов на основе комплексов  $\text{NiBr}_2$  ниже, чем на основе  $\text{FeCl}_2$  (что ранее было отмечено для аналогичных гомогенных катализаторов [6]), и существенно зависит от температуры полимеризации: растет при повышении ее от 30 до 50°C и резко падает при 70°C. В отличие от способа нанесения на подложку катализатора на основе  $\text{FeCl}_2$ , для комплексов  $\text{NiBr}_2$  характерно повышение активности катализатора при увеличении соотношения МАО : Ni при нанесении от 500 : 1 до > 3000 : 1, особенно при проведении полимеризации в газофазном режиме (табл. 5).

В табл. 6 приведены данные по полидисперсности образцов ПЭ, полученных при полимеризации при давлении этилена 0.3 и 2.0 МПа. Как видно, для бис(имино)никелевых катализаторов в зависимости от того, находятся ли они в гомогенном или в гетерогенном состоянии, ММР изменяется. Так, в случае гомогенного катализатора ММР узкое, что согласуется с данными работы [8], а для нанесенного катализатора в условиях проведения полимеризации при 50°C и дав-

лении этилена 0.3 МПа в супензионном и газофазном режимах полидисперсность равна 6.5. При повышении давления до 2 МПа величина  $M_n$  не зависит от природы лиганда, а  $M_w$  возрастает при уменьшении объема циклического заместителя в арильном кольце лиганда (VII–VIII) и соответствует полидисперсности, равной 11.7 и 18. Данное заключение не является окончательным и требует более тщательного изучения механизма полимеризации в зависимости от режима процесса, природы лигандов катализаторов и температуры.

Таким образом, полученные результаты показали возможность использования нанесенных катализаторов на основе постметаллоценов типа бис(имино)пиридиновых производных хлорида железа с циклическими заместителями в арильном кольце для синтеза линейного ПЭ с высокой ММ, высокой активностью как при супензионном, так и при газофазном процессах проведения полимеризации. Нанесенные катализитические системы на основе бис(имино)аценафтильных комплексов бромида никеля позволяют с высокой эффективностью получать ПЭ с различной степенью разветвленности, сохраняя основные свойства гомогенных катализаторов.

Авторы выражают благодарность М.Г. Еремеевой за помощь в проведении синтеза нанесенных катализаторов и полимеризации этилена, а также Б.Н. Боброву в изучении ММР и физико-механических свойств образцов полимеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hlatky G.G. // Chem. Revs. 2000. V. 100. № 4. P. 1347.
2. Marques V.F.V., Pombo C.C., Silva R.A., Conte A. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 2. P. 561.
3. Chen E.J., Marks T.J. // Chem. Revs. 2000. V. 100. № 4. P. 1391.
4. Ma Z., Ke Y., Wang H., Guo C., Zhang M., Sun W.-H., Hu Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. № 3. P. 466.
5. 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.
6. 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.
7. Иванчев С.С., Толстиков Г.А., Бадаев В.К., Олейник И.И., Иванчева Н.И., Рогозин Д.Г., Олейник И.В., Мякин С.В. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 2. С. 192.
8. 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.
9. Заявка WO 982712AI, 1998.
10. Заявка WO 9912981AI, 1999.
11. Заявка WO 9962968AI, 1999.
12. Chiang R. // J. Polym. Sci. 1959. V. 36. № 1. P. 91.
13. 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.
14. Ye Z., Zhu S. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 7. P. 2194.

**Polymerization of Ethylene Catalyzed  
by SiO<sub>2</sub>-Supported 2,6-bis(Arylimino)pyridine Complexes of Ferrous Chloride  
and 1,2-bis(Imino)acenaphthyl Complexes of Nickel Bromide**

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

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

**Abstract**—The slurry and gas-phase polymerization of ethylene catalyzed by silica-supported bis(imino)pyridine complexes of ferrous chloride with ligands, such as 2,6-bis[1-(2-methyl-6-cyclohexylphenylimino)ethyl]pyridine (I), 2,6-bis[1-(2,4-dimethyl-6-cyclohexylphenylimino)ethyl]pyridine (II), 2,6-bis[1-(2-methyl-6-cyclooctylphenylimino)ethyl]pyridine (III), 2,6-bis[1-(2,4-dimethyl-6-cyclooctylphenylimino)ethyl]pyridine (IV), and 2,6-bis[1-(2,4-dimethyl-6-cyclododecylphenylimino)ethyl]pyridine (V), and bisimines of nickel bromide with ligands, such as 1,2-bis(2-cyclopentyl-6-methylphenylimino)acenaphthene] (VI), 1,2-bis(2-cyclopentyl-4,6-dimethylphenylimino)acenaphthene] (VII), and 1,2-bis(2-cyclohexyl-6-methylphenylimino)acenaphthene] (VIII) was studied. Methylaluminoxane was used as a cocatalyst. In polymerization initiated by supported catalysts I–V, triisobutylaluminum was employed as an activator, while in the case of catalysts VI–VIII, polymerization proceeded without any cocatalyst. The studied heterogeneous catalytic systems were found to be close to the analogous homogeneous catalysts with respect to their activity and structure of the resulting polyethylene.