

УДК 541.64:547.313.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ НАНЕСЕННЫХ НА SiO_2 КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С БИС(ИМИНО)ПИРИДИНОВЫМИ И БИСИМИННЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2006 г. С. С. Иванчев, Н. И. Иванчева, С. Я. Хайкин, Е. В. Свиридова, Д. Г. Рогозин

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

Поступила в редакцию 02.03.2005 г.

Принята в печать 05.09.2005 г.

Изучена полимеризация этилена на двухкомпонентных нанесенных на SiO_2 катализаторов на основе 2,6-бис-[1-(2,4-диметил-6-циклогексил-фенилимино)этил]пиридина + FeCl_2 (I) и 1,2-бис-(2-циклогексил-4,6-диметилфенилимино)аценафтина + NiBr_2 (II); в качестве сокатализатора при нанесении использовали метилалюмоксан. Показано, что активность двухкомпонентных катализитических систем, ММ и короткоцепочечная разветвленность образцов полиэтилена зависят от способа нанесения: одновременное нанесение компонентов I и II; нанесение компонентов на один носитель по отдельности (сначала I, затем II и наоборот); использование смеси отдельно нанесенных на SiO_2 компонентов I и II.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее исследование является продолжением изучения особенностей полимеризации этилена на двухкомпонентных катализитических системах с бис(имино)пиридиновыми и бисиминными лигандами [1]. При проведении суспензионной полимеризации этилена на гомогенных катализитических системах было показано, что двухкомпонентная смесь катализаторов, активированная МАО, показывает совместимость и более высокий фактический выход ПЭ по сравнению с расчетным аддитивным выходом для компонентов.

Известно, что полиолефины, полученные на нанесенных катализаторах, отличаются улучшенной морфологией частиц, более высокой насыпной плотностью и повышенной ММ. Перечисленные качества предпочтительны при выборе катализитических систем для применения в технологии. В связи с этим исследования особенностей полимеризации этилена на двухкомпонентных смесевых нанесенных катализитических системах считаются актуальными и важными для практики. Известен ряд патентов ведущих зарубежных фирм (“Exxon”, “British Petroleum”, “DuPont”), где использованы многие варианты

применения нанесенных биметаллических катализаторов для синтеза полиолефинов с варьируемым комплексом свойств: смеси катализаторов Циглера–Натта и металлоценов, смеси различных по структуре металлоценов на основе одного металла, с различными металлами, смеси металлоценов с постметаллоценовыми катализаторами, смеси катализаторов Циглера–Натта с постметаллоценами [2–4]. В работе [5] рассмотрены двухкомпонентные нанесенные металлоценовые катализаторы с использованием металлоценов различной природы (с C_{2v} , C_2 и C_s -симметриями). Результаты исследований показали, что ПП, полученные на таких гетерогенных бинарных системах, имели более высокие значения T_g , чем полимеры, полученные на нанесенных отдельных составляющих смесевого катализатора. Влияние температуры полимеризации на катализическую активность таких систем оказалось необычным. Приведенные выше данные указывают на то, что проблема создания смесевых катализаторов или “реакторных смесей”, особенно нанесенных, может представлять большой интерес при оптимизации технологии и расширении марочного ассортимента получаемых полимеров.

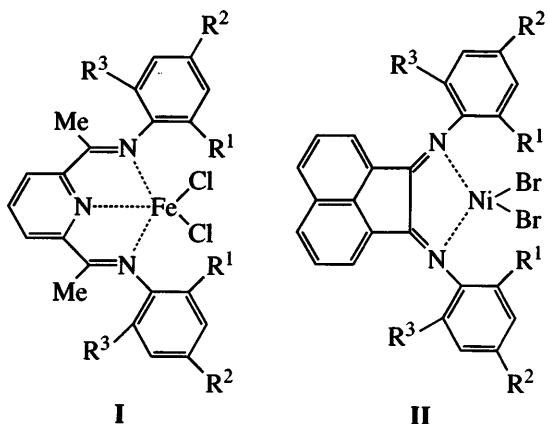
Из всех имеющихся в литературе публикаций [2–9] только в одном патенте США [9] при поли-

E-mail: ivanchev@sm2270.spb.edu (Иванчев Сергей Степанович).

меризации этилена рассмотрены двухкомпонентные смеси, один из компонентов которых – комплекс “позднего” переходного металла с бисиминным лигандом. Авторы отмечают, что важным условием подбора компонентов смеси двух катализаторов является малое различие в строении лигандов компонентов.

В настоящей работе рассмотрена возможность одновременного использования в составе двухкомпонентных нанесенных постметаллоценовых катализитических систем близких по строению лигандов с “азотным скелетом”, но с различными переходными металлами (Fe, Ni), которые при рассмотрении нами ранее в гомогенных условиях показали хорошую совместимость [1] и возможность получения ПЭ с короткоцепочечным разветвлением (без сомономера) с различными ММ и соответственно ММР.

В качестве компонентов для нанесения использовали постметаллоцены следующих структур [10, 11]:



где R^1 = циклогексил, R^2 = R^3 = Me.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез двухкомпонентных нанесенных на SiO_2 катализаторов проводили в инертной атмосфере в присутствии комплексов со следующими лигандами: 2,6-бис-[1-(2,4-диметил-6-циклогексилфенил-имино)этил]пиридин для FeCl_2 (катализатор I) и 1,2-бис-(2-циклогексил-4,6-диметилфенилимино)аценафтен для NiBr_2 (катализатор II).

В качестве носителя использовали силикагель SiO_2 марки Davison-952 с удельной поверхностью 300 $\text{m}^2/\text{г}$ и объемом пор 1.65 $\text{cm}^3/\text{г}$. Подготовку подложки осуществляли по общепринятой мето-

дике [6–9], прокаливая ее при 650°C в течение 4 ч в атмосфере аргона с последующим хранением в герметичной ампуле в эксикаторе. Нанесение по всем способам проводили на носитель, который предварительно обрабатывали 10%-ным раствором метилалюмоксана (МАО) в толуоле из расчета 15–18 мас. % Al. Иммобилизацию расчетного количества МАО осуществляли при комнатной температуре в стеклянной двугорлой колбе с магнитной мешалкой в течение 3 ч. Смесь SiO_2 –МАО освобождали от толуола вакуумированием при комнатной температуре и дважды промывали толуолом от избытка ненанесенного МАО. Количество МАО в промывном растворе определяли методом Фурье спектроскопии по характеристической полосе поглощения 1200 cm^{-1} [12]. Далее проводили окончательную сушку смеси SiO_2 –МАО вакуумированием при перемешивании. Смесь готовили перед каждым синтезом нанесенного катализатора.

Условия и технология нанесения катализитических комплексов различается для бис(имино)пиридинов [6, 7] и бисиминов [8]. При этом следует иметь в виду два возможных варианта получения двухкомпонентных нанесенных катализаторов. Первый – определение возможных условий совместного нанесения обоих компонентов, их последовательное нанесение на один носитель и использование полученных нанесенных систем; второй – получение однокомпонентных нанесенных систем на основе комплексов железа и никеля по отдельности и их смешение в определенных соотношениях.

Однокомпонентный нанесенный катализатор I синтезировали на основе катализатора I. В двухгорлую колбу, содержащую до ~1 моля смеси SiO_2 –МАО при комнатной температуре добавляли расчетное количество катализатора I в 5 мл толуола. Смесь перемешивали в течение 1 ч (при комнатной температуре) при мольном соотношении МАО : I ~ 640 : 1. Сушку проводили вакуумированием при комнатной температуре до постоянной массы.

Однокомпонентный нанесенный катализатор II получали на основе катализатора II. К расчетной навеске смеси SiO_2 –МАО добавляли ~5 мл толуола, охлаждали до 0°C и вводили определенное количество катализатора II, смесь перемешивали при 0°C в течение 1 ч. Затем вакуумированием

Таблица 1. Полимеризация этилена на бинарной смеси нанесенных катализаторов на основе 2,6-бис-[1-(2,4-диметил-6-циклогексил-фенилимино)этил]пиридин + FeCl₂ (I) и 1,2-бис-(2-циклогексил-4,6-диметилфенилимино)аценафтен + NiBr₂ (II) (среда *n*-гексан (50 мл), давление этилена 0.3 МПа, время 1 ч)

Опыт, №	Нанесенный катализатор	Суммарное количество катализатора, мкмоль	Доля Fe χ_{Fe}^*	Мольное отношение $\frac{\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3}{\Sigma_{\text{кат}}}$	Температура полимеризации, °C	Выход ПЭ, г	Активность,
							$\frac{\text{кг ПЭ}}{\text{моль } \Sigma_{\text{кат}} \text{ МПа ч}}$
1	I	1.4	1	100 : 1	50	14.0	33333
2	I	1.1	1	100 : 1	70	18.1	54848
3	II	1.15	0	—	50	9.1	26377
4	II	1.25	0	—	70	6.0	16000
5	III	2.07	0.49	—	50	10.8	17391
6	III	2.47	0.49	—	70	23.5	31713
7	III	2.29	0.49	100 : 1	70	20.4	29694
8	III	1.87	0.49	—	80	6.2	11051
9	IV	1.93	0.50	100 : 1	70	3.5	6045
10	IV	1.74	0.49	—	70	2.2	4215
11	V	2.2	0.50	—	50	3.5	5303
12	V	1.85	0.50	100 : 1	50	4.3	7748
13	V	1.80	0.50	100 : 1	70	1.9	3579
14	VI	0.934	0.43	100 : 1	50	11.8	42113
15	VI	1.07	0.44	—	50	7.72	24050
16	VI	1.07	0.41	100 : 1	70	10.35	34260
17	VI	1.0	0.43	100 : 1	80	9.5	31794

* $\chi_{\text{Fe}} = [\text{Fe}] / ([\text{Fe} + \text{Ni}])$.

удаляли толуол при комнатной температуре, сухой остаток охлаждали до 0°C, добавляли ~5 мл *n*-гексана и 0.3 мл (0.0263 г) 10%-ного раствора МАО и перемешивали при 0°C в течение 1 ч. Мольное соотношение общего количества МАО и катализатора II составляло ~620 : 1. Сушку нанесенного катализатора II проводили вакуумированием до постоянной массы.

Нанесенный катализатор III синтезировали на основе двухкомпонентной смеси катализаторов I и II. К смеси SiO₂-МАО (~1 г) при 0°C добавляли катализаторы I и II в мольном отношении 1 : 1. Их суммарное количество не должно превышать массы катализаторов I или II при синтезе нанесенных катализаторов I или II. Все последующие операции аналогичны получению нанесенного катализатора II. Мольное соотношение МАО : (I + II) = (500–600) : 1.

Нанесенный катализатор IV получали на основе бинарной смеси катализаторов I + II. К расчетному количеству смеси SiO₂-МАО добавляли расчетное количество катализатора I в ~5 мл толуо-

ла, и далее весь синтез проводили аналогично получению нанесенного катализатора I. Затем в сухую смесь добавляли 5 мл толуола, охлаждали до 0°C и вводили расчетное количество катализатора II (концентрации I и II одинаковы). Все последующие операции осуществляли аналогично получению нанесенного катализатора II. Мольное соотношение МАО : (I + II) = (500–600) : 1.

Синтез нанесенного катализатора V проводили аналогично нанесенному катализатору IV, но первым наносили соединение никеля.

Синтез нанесенного катализатора VI осуществляли непосредственно перед проведением реакции полимеризации при смешении в одной ампуле в равных мольных количествах (по Fe и Ni) нанесенных катализаторов I и II.

Отсутствие налипания полимера на стенки реактора подтверждает устойчивость полученных нанесенных катализитических систем.

Подготовку исходных веществ, аналитический контроль исходных веществ и полимеров, а так-

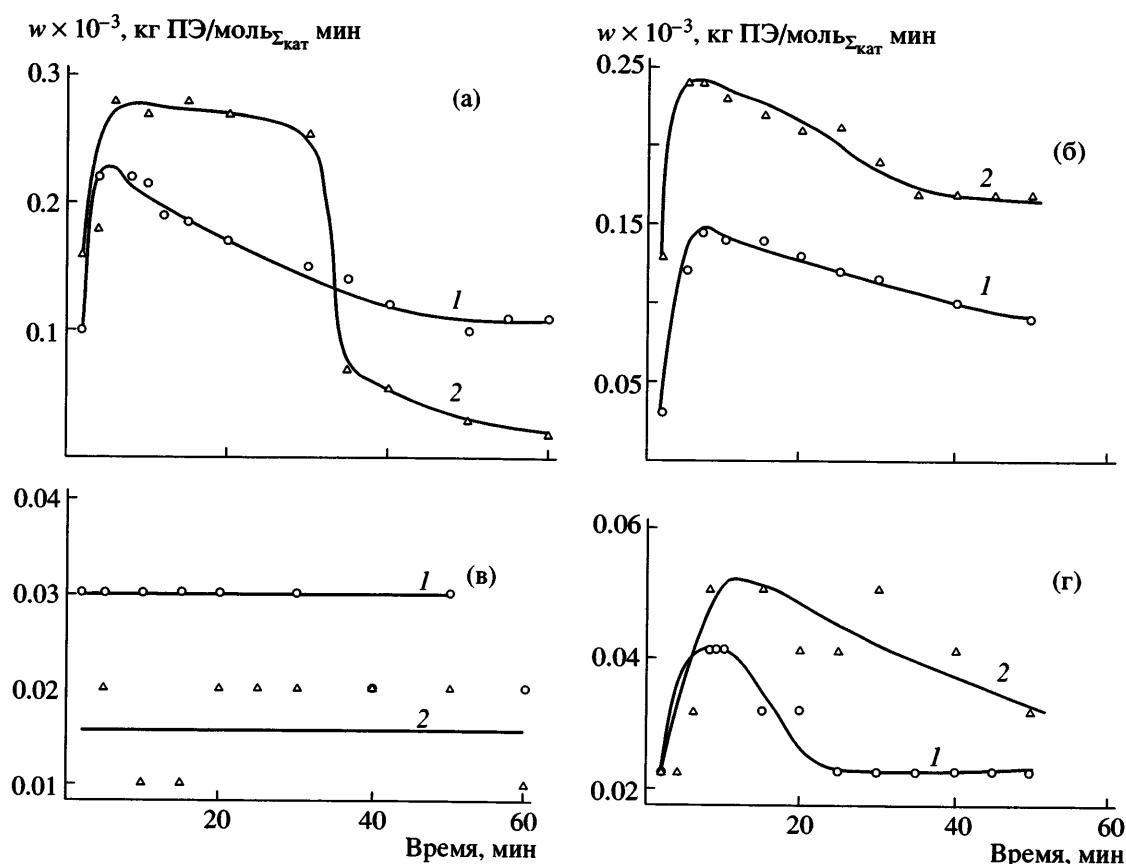


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена на двухкомпонентных нанесенных катализаторах III (а), VI (б), IV (в) и V (г) в отсутствие (1) и в присутствии $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (2). $\text{Al} : \Sigma_{\text{Fe} + \text{Ni}} = 100 : 1$, температура полимеризации 70 (а, в) и 50°C (б, г); другие условия указаны в табл. 1.

же определение ММ проводили так же, как описано в работе [12].

Сuspензионную полимеризацию этилена на полученных нанесенных катализаторах осуществляли в стальном реакторе при давлении этилена 0.3 МПа, температуре 50–80°C по методике [11]. В качестве растворителя использовали *n*-гексан, сокатализатором являлся Al(*i*-C₄H₉)₃ при мольном соотношении Al : Σ_{Fe + Ni} = 100 : 1, либо полимеризацию проводили в отсутствие сокатализатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты опытов по полимеризации этилена на двухкомпонентных нанесенных на SiO_2 постметаллоценовых каталитических комплексов FeCl_2 и NiBr_2 , полученных при различных способах нанесения, представлены в табл. 1.

В предыдущих исследованиях [10] было показано, что полимеризация этилена на нанесенном на SiO_2 катализаторе I активно протекает только в присутствии дополнительного вводимого сокатализатора, например $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ или $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, а на нанесенном катализаторе II процесс с большей эффективностью протекает в отсутствие дополнительно вводимого сокатализатора.

Как видно из табл. 1, наиболее высокую активность в присутствии двухкомпонентных нанесенных катализаторов наблюдали в случае нанесенного катализатора III (особенно при 70°C), когда смешанный катализатор получали при одновременном нанесении I и II на SiO_2 и для нанесенного катализатора VI, когда полимеризацию проводили на смеси нанесенных катализаторов I и II.

Как отмечено выше, синтез ПЭ на двухкомпонентных системах проводили в присутствии и в отсутствие сокатализатора $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. На рис. 1 приведены кинетические кривые протекания по-

Таблица 2. Свойства ПЭ, полученных на двухкомпонентных нанесенных постметаллоценовых катализаторах

Опыт*, №	Структура ПЭ		Характеристики ПЭ			
	CH ₃ 1000С	виниловые связи 1000С	[η]**, дл/г	M _η × 10 ⁻³	T _{пл} , °С	ΔH _{пл} , Дж/г
2	0.3	0.27	3.98	419.0	139	187
3	16.9	0.06	4.00	277.0	124	118
5	2.2	0.12	7.48	1074.0	142	191
6	2.7	0.21	4.90	571.5	140	202
7	2.9	0.60	2.64	261.0	138	179
8	4.5	0.26	3.80	394.0	140	180
9	15.0	0.20	4.17	449.2	133	114
10	10.0	0.19	3.62	363.7	135	137
11	4.8	0.14	5.82	738.8	132, 140	148
12	7.5	0.14	5.10	606.7	132, 139	120
13	6.9	0.32	4.24	460.5	138	157
14	3.7	0.12	7.64	1109.0	141	135
15	6.2	0.14	5.90	754.0	124, 140	152
16	4.0	0.20	5.22	628.0	141	168
17	3.1	0.24	4.70	537.0	141	168

* Номера опытов соответствуют табл. 1.

** Характеристическую вязкость определяли в декалине при 135°C.

лимеризации при одинаковых условиях на нанесенных катализаторах III и VI в присутствии и в отсутствие Al(*i*-C₄H₉)₃.

Из рис. 1а видно, что в присутствии сокатализатора активность системы выше; эта высокая активность сохраняется в течение 30 мин, после чего резко понижается. В отсутствие дополнительно введенного сокатализатора активность системы плавно понижается с временем. Активность систем, рассчитанная на 1 ч полимеризации, в обоих случаях практически одинакова (табл. 1, опыты 6 и 7).

На рис. 1б представлены аналогичные зависимости, полученные на нанесенном катализаторе VI, из которых видно, что для данного катализатора скорость полимеризации выше в присутствии Al(*i*-C₄H₉)₃, когда в процессе полимеризации участвуют оба комплекса на основе нанесенных катализаторов I и II.

В случае использования нанесенных катализаторов IV и V полимеризация этилена протекает с малой скоростью; это, по-видимому, связано с тем, что при нанесении двух компонентов катали-

затора по отдельности в оптимальных условиях для каждого в реакции более активен тот компонент смеси, который был нанесен вторым, поскольку при формировании активных центров для этилена более доступен тот компонент, который нанесен последним. Это подтверждается кинетическими кривыми изменения активности в процессе полимеризации на нанесенных IV и V с сокатализатором или без него, представленными на рис. 1. Скорость полимеризации в присутствии нанесенного катализатора IV (рис. 1в), когда внешний слой носителя занят никелевым компонентом, безусловно, будет выше в отсутствие сокатализатора, и активность будет мала вследствие того, что в процессе будет участвовать только половина общего количества катализатора. Для нанесенного катализатора V (рис. 1г), когда сверху находится железосодержащий компонент, более высокая скорость наблюдается в присутствии Al(*i*-C₄H₉)₃.

Дальнейшее обсуждение полученных результатов возможно после рассмотрения свойств и структурных особенностей образцов полученных ПЭ, так как исходные индивидуальные гомоген-

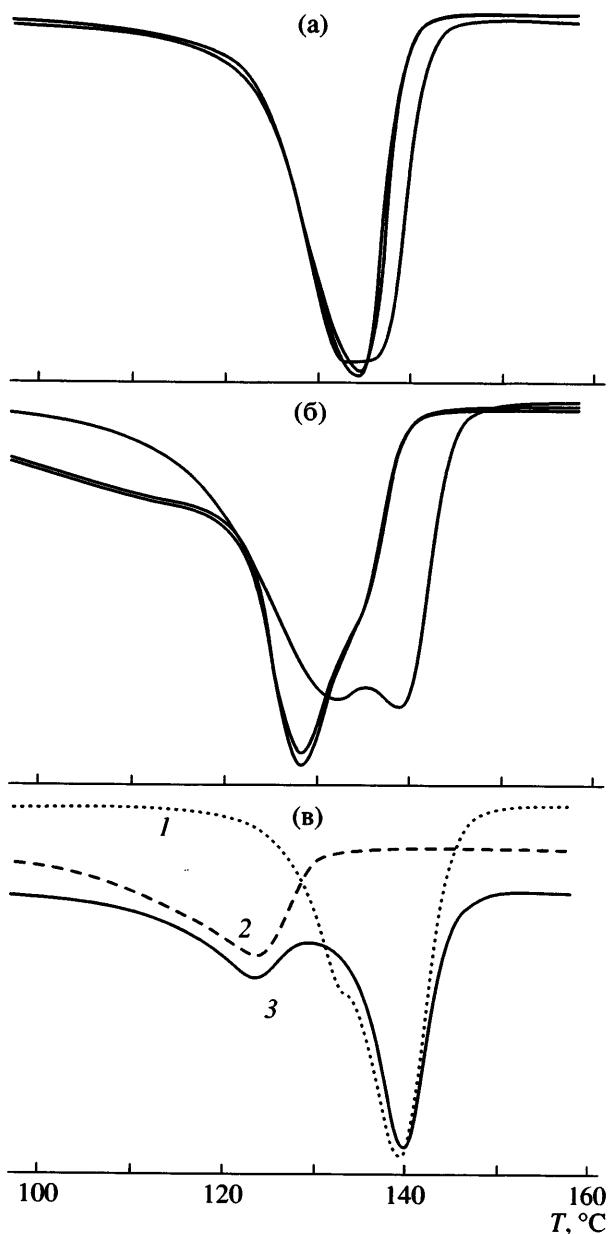


Рис. 2. Термограммы плавления ПЭ, полученного на нанесенных катализаторах IV (а), V (б) и I, II, VI (в, кривые 1, 2, 3 соответственно). а, б: одиночная линия – первый цикл нагревания, двойная – второй и третий циклы нагревания. Условия синтеза указаны в табл. 2. 1: а – опыт 9, б – опыт 11, в – опыты 2, 3 и 15 для кривых 1, 2 и 3 соответственно.

ные и гетерогенные (нанесенные) позволяют получать и линейный, и разветвленный (короткоцепочечный) ПЭ в отсутствие сомономера [1, 10–12].

В табл. 2 приведены результаты по изучению структурных, молекулярных и термических свойств образцов ПЭ, синтезированных на смеси

вых катализаторах в зависимости от способа их нанесения на SiO_2 .

Как видно, разветвленность полученных на нанесенном катализаторе III полимеров по сравнению с нанесенным катализатором I возросла незначительно, но существенно увеличилась ММ, особенно при 50 и 70°C. Это свидетельствует о том, что полимеризация протекает на смеси комплексов на основе железа и никеля (табл. 2, опыты 5, 6, 8). Для нанесенного катализатора IV образцы ПЭ имеют высокую разветвленность, особенно в том случае, когда в системе присутствует $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, т.е. даже тогда, когда количество катализаторов I и II нанесено на SiO_2 в мольном соотношении 1 : 1, процесс идет преимущественно на нанесенном катализаторе II. Высокие ММ и $T_{\text{пл}}$ полиэтилена подтверждают участие в создании активных центров также и катализитической системы на основе железа. На кривых ДСК (рис. 2а) хорошо видно, что максимум плавления ПЭ расширяется. Одновременное участие активных центров на основе Fe и Ni отчетливо проявляется при использовании нанесенного катализатора V, когда появляется возможность участия в полимеризации комплекса I, нанесенного последним. По сравнению с ПЭ, полученным на нанесенном катализаторе IV, понижается разветвленность, образуется более высокомолекулярный ПЭ, чем на нанесенном катализаторе I, и даже в отсутствие дополнительно введенного сокатализатора $T_{\text{пл}}$ полиэтилена имеет два пика (рис. 2б). Это доказывает участие обоих компонентов катализатора в процессе полимеризации этилена.

Для образцов ПЭ, полученных на нанесенном катализаторе VI, наиболее отчетливо роль двухкомпонентных нанесенных катализаторов проявляется в случае, когда в отсутствие дополнительно введенного сокатализатора на кривой ДСК появляется бимодальность (рис. 2в; табл. 2, опыт 15).

Таким образом, при полимеризации этилена в присутствии двухкомпонентных нанесенных постметаллоценовых катализитических систем на основе бис(имино)пиридин + FeCl_2 и бис(имино)аценафтина + NiBr_2 существует реальная возможность получения широкого спектра ПЭ с короткоцепочечными разветвлениями и различными ММ путем варьирования способа нанесения на силикагель смеси катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванчев С.С., Бадаев В.К., Иванчева Н.И., Свиридова Е.В., Рогозин Д.Г., Хайкин С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 11. С. 1959.
2. Пат. WO 01/23444 A1, 2001.
3. Пат. WO 2004067586, 2004.
4. Пат. 2005054519 США, 2005.
5. Marques M.F.W., Pombo C.C., Silva R.A., Conte A. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 2. P. 561.
6. Заявка WO 9827124A1, 1998.
7. Заявка WO 9912981A1, 1999.
8. Заявка WO 9962968A1, 1999.
9. Пат. 6262196 США, 2001.
10. 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.
11. 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.
12. Иванчев С.С., Бадаев В.К., Иванчева Н.И., Свиридова Е.В., Хайкин С.Я., Рогозин Д.Г., Абакунчиков А.С. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 934.

Polymerization of Ethylene by SiO₂-Supported Two-Component Catalytic Systems Containing Bis(imino)pyridine and Bis(imine) Ligands

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

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

Abstract—The polymerization of ethylene initiated by SiO₂-supported two-component catalytic systems based on 2,6-bis[1-(2,4-dimethyl-6-cyclohexylphenylimino)ethyl]pyridine iron (II) chloride (I) and 1,2-bis(2-cyclohexyl-4,6-dimethylphenylimino)acenaphthene nickel bromide (II) was studied. Methylaluminoxane was used as a cocatalyst during supporting. It was shown that the activity of two-component catalytic systems and the molecular mass and short-chain branching of polyethylene samples depend on the supporting procedure: simultaneous immobilization of components I and II, separate immobilization of components on the support (first I and then II and vice versa), and the use of a mixture of components I and II immobilized separately on SiO₂.