

УДК 541.64.547(313.2+256.2+257.3)

ЧИСЛО АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КОНСТАНТА СКОРОСТИ РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ НА ОСНОВЕ 2,6-БИС(ИМИНО)ПИРИДИНОВОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА С АКТИВАТОРОМ МЕТИЛАЛЮМОКСАНОМ¹

© 2008 г. А. А. Барабанов, Н. В. Семиколенова, Г. Д. Букатов,
М. А. Мацько, В. А. Захаров

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

Поступила в редакцию 10.02.2008 г.
Принята в печать 23.06.2008 г.

С помощью метода ингибирования радиоактивным монооксидом углерода (^{14}CO) определены число активных центров C_p и константа скорости роста k_p при полимеризации этилена на гомогенном катализаторе на основе комплекса кобальта с бис(имино)пиридиновыми лигандами (LCoCl_2 , где L – 2,6-(2,6-(Me)₂C₆H₃N=CMe)₂C₅H₃N) с использованием метилалюмоксана в качестве активатора. Найдено, что снижение активности в процессе полимеризации на этом катализаторе вызвано уменьшением числа активных центров (от 0.23 до 0.14 моль/моль Со за 15 мин полимеризации), величина константы скорости роста остается постоянной и составляет 3.5×10^3 л/моль с при 35°C, что существенно ниже, чем для катализатора на основе комплекса железа с аналогичными по составу бис(имино)пиридиновыми лигандами. Из данных о молекулярно-массовых характеристиках получаемого полимера следует, что гомогенный катализатор LCoCl_2 /метилалюмоксан является моноцентровым, а полученное значение константы скорости роста отражает истинную реакционную способность его активных центров.

ВВЕДЕНИЕ

В конце 90-х годов XX века исследовательскими группами Гибсона [1] и Брукхарта [2] было найдено, что бис(имино)пиридиновые комплексы Fe(II) и Co(II) в сочетании с активатором метилалюмоксаном (МАО) являются высокоактивными катализаторами полимеризации этилена. Позднее было показано, что эти комплексы обладают высокой активностью и при использовании в качестве активаторов триалкилов алюминия [3].

Катализаторы на основе комплексов Co(II) существенно менее активны по сравнению с комплексами Fe(II), и их исследованию посвящено

значительно меньше работ, чем изучению комплексов железа.

При полимеризации этилена на бис(имино)пиридиновых комплексах железа образуется ПЭ с уширенным MMP [4–7]. Полидисперсность в данном случае зависит от условий полимеризации, строения комплекса и природы активатора, но практически всегда M_w/M_n существенно выше двух, что свидетельствует о полицентровом характере этих гомогенных систем. В то же время при полимеризации этилена на катализаторах $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ и $\text{LCoCl}_2/\text{AlMe}_3$ образуется полимер с узким MMP (равным двум). Таким образом, гомогенные катализаторы на основе LCoCl_2 в отличие от катализаторов на основе LFeCl_2 являются одноцентровыми катализаторами. Состав и строение интермедиатов, образующихся в катализаторах на основе бис(имино)пиридинового комплекса кобальта, изучали методами ЯМР ^1H и ЯМР ^2H [3], а также методом электронной спектроскопии [8]. Однако строение предшественни-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00311).

E-mail: barabanov@catalysis.ru (Барабанов Артем Александрович).

ков активных центров и самих центров остается невыясненным. В отдельных работах предполагается, что в качестве активных центров указанных катализаторов могут выступать соединения Co(I) [9, 10].

Гомогенные катализаторы на основе бис(имино)пиридиновых комплексов Fe(II) и Co(II) термически нестабильны и проявляют высокую активность только при температуре не более 40°C. Кинетические кривые при температуре полимеризации 30–40°C имеют обычно нестационарный характер.

Ранее [11, 12], используя метод ингибиования, с помощью ^{14}CO мы получили данные о числе активных центров C_p и константах скорости роста k_p при полимеризации этилена на гомогенных катализаторах LFeCl₂/MAO и LFeCl₂/Al(*i*-Bu)₃. В настоящей работе мы применяли этот же метод для определения величин C_p и k_p при полимеризации этилена на гомогенном однокентровом катализаторе LCoCl₂/MAO ($L = 2,6\text{-}(2,6\text{-}(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N=CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$). В этом случае данные о величине k_p представляют особый интерес, так как они характеризуют истинную, а не усредненную величину k_p , как в случае поликентровых катализаторов на основе LFeCl₂ и катализаторов циглеровского типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора

2,6-бис-[1-(2,6-диметилфенилимино)этил]пиридин кобальта (II) дихлорид (LCoCl₂) готовили в соответствии с методикой [4].

В работе использовали коммерческий образец МАО (Crompton) в виде раствора в толуоле. Общая концентрация алюминия в образце – 1.8 моль/л (содержание AlMe₃ – 0.5 моль/л).

Полимеризация этилена

Полимеризацию этилена проводили в стальном реакторе объемом 0.5 л. Исходный комплекс LCoCl₂ (0.001 г, 2 мкмоль) в запаянной стеклянной ампуле помещали в реактор. Реактор прогревали при 80°C под вакуумом (2.5×10^{-2} мм рт. ст.) в течение 1.5 ч, после чего охлаждали до 25°C и заливали 150 мл раствора МАО в толуоле

(Al(MAO) : Co = 500). Затем реакционную смесь нагревали до 35°C, насыщали этиленом до 2.9 атм и начинали реакцию, разбивая стеклянную ампулу с катализатором. В течение реакции температуру и давление этилена поддерживали постоянными с помощью контролируемой компьютером автоматической системы. Скорость полимеризации фиксировали с интервалом в несколько секунд по поглощению этилена.

Определение C_p и k_p

Метод ингибиования полимеризации с помощью ^{14}CO мы применяли ранее для определения значений C_p и k_p для титан-магниевых катализаторов [13–15] и катализаторов на основе бис(имино)пиридинового комплекса железа [11, 12, 16]. Методики синтеза ^{14}CO , ингибиования полимеризации и расчета значений C_p и k_p описаны более детально в работах [13–15]. Для удаления побочных радиоактивных продуктов [13] полученный полимер дважды переосаждали в ундекане по методике [11, 12]. Радиоактивность ПЭ измеряли сцинтилляционным счетчиком SL-4000. Число активных центров рассчитывали, исходя из радиоактивности ПЭ, константу скорости роста – по уравнению

$$R = k_p C_p [\text{C}_2\text{H}_4], \quad (1)$$

где R – скорость полимеризации в момент ввода ^{14}CO , $[\text{C}_2\text{H}_4]$ – концентрация этилена в гептане [17].

Измерение MMP

ММ и MMP измеряли методом ГПХ на приборе “Waters-150 C”, оснащенном четырьмя колонками, заполненными TSK-гелем (получены от “Tosoh Corporation”), в сочетании с дифференциальным вискозиметром “Viscotek Model 100”. Условия измерения: 140°C, растворитель 1,2,4-трихлорбензол, скорость потока 1 см³/мин. Данные обрабатывали с помощью программного обеспечения Viscotek GPC Software, версии 3.0. Калибровку прибора проводили с использованием стандартных образцов ПЭ и ПС, имеющих узкое MMP.

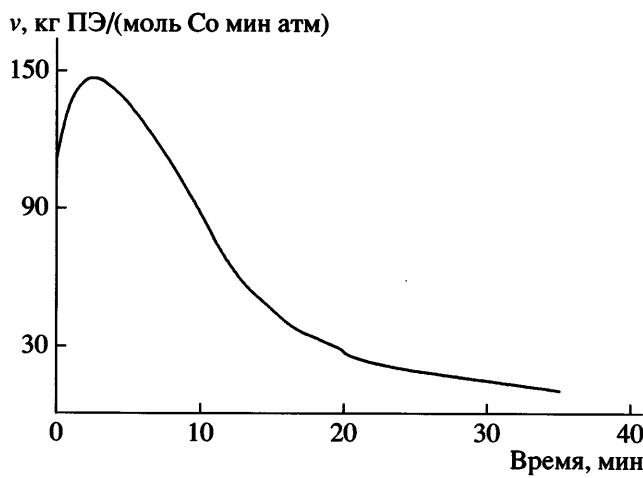


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации этилена v от времени для гомогенного катализатора $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$. Полимеризация в среде толуола при 35°C , давлении этилена 2.9 атм, мольном отношении $\text{Al}(\text{MAO}) : \text{Co} = 500$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена характерная кинетическая кривая полимеризации этилена на гомогенном катализаторе $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$. Видно, что реакция на этом катализаторе имеет нестационарный характер. Начальная активность (150 кг ПЭ/(моль Со мин атм)) снижается за короткое время полимеризации (20 мин) более чем в 5 раз. Максимальная активность бис(имино)пиридинового комплекса кобальта в ~7 раз ниже, чем активность катализатора $\text{LFeCl}_2/\text{MAO}$ с аналогичным по составу лигандом L (1×10^3 кг ПЭ/(моль Fe мин атм) [12]). Вместе с тем скорость полимеризации этилена на катализаторе $\text{LFeCl}_2/\text{MAO}$ снижается с временем полимеризации еще более резко, и после 20 мин реакции катализатор практически полностью дезактивируется. Ранее нами было показано [12], что такой нестационарный характер кинетической кривой определяется как снижением числа активных центров в процессе полимеризации, так и уменьшением средней величины k_p для этого полицентрового катализатора ($M_w/M_n = 6.9-7.2$). Мы определили число активных центров и константу скорости роста при полимеризации этилена на гомогенном катализаторе $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ при различном времени полимеризации. Кинетические кривые проведен-

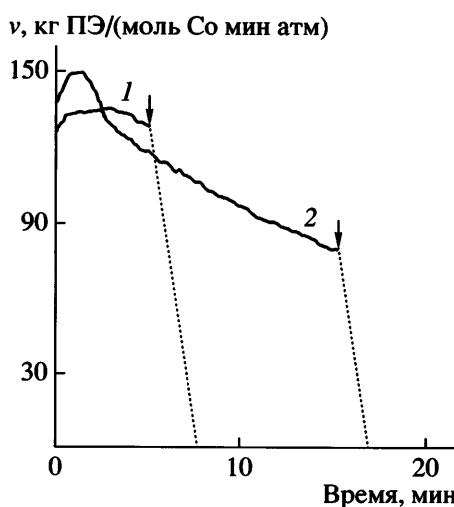


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации этилена от времени для гомогенного катализатора $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ в экспериментах с ингибираванием полимеризации ^{14}CO . $T = 35^\circ\text{C}$. Стрелками показаны моменты ввода ^{14}CO . Условия полимеризации и номера опытов приведены в таблице.

ных экспериментов представлены на рис. 2. Ввод ингибитора (^{14}CO) в реакционную среду приводит к быстрому и полному ингибираванию полимеризации. Условия ингибиравания (количество ингибитора и время его выдержки в реакционной среде), а также условия очистки полимера от побочных низкомолекулярных радиоактивных продуктов были отработаны нами ранее на катализаторах на основе комплекса железа [11, 12] и циглеровских катализаторах [13]. Для исследованного катализатора $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ найдено, что число радиоактивных меток вдважды переосажденном ПЭ слабо меняется по сравнению с исходным (на ~40%). Следовательно, количество побочных низкомолекулярных продуктов в исходном полимере мало, и их влияние на определяемые значения числа активных центров невелико.

Полученные нами данные о числе активных центров и константе скорости роста при полимеризации этилена на гомогенном катализаторе $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ приведены в таблице. Видно, что число активных центров в начальный момент полимеризации достаточно велико (23% комплекса кобальта превращается в активные центры (опыт 1)). С увеличением времени полимеризации происходит дезактивация активных центров этого катализатора: при увеличении времени по-

Значения C_p и k_p при полимеризации этилена на гомогенном катализаторе $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$

Опыт, №	Время, мин	$R, \frac{\text{кг } \text{C}_2\text{H}_4}{\text{моль Со мин атм}}$	$C_p, \frac{\text{моль}}{\text{моль Со}}$	$k_p, \frac{\text{л}}{\text{моль с}}$
1	5	130	0.23	3520
2	15	80	0.14	3570
3 [12]	1.5	600	0.076	49500
4 [12]	9	100	0.039	15000

Примечание. Условия полимеризации: 35°C, 2.9 атм C_2H_4 , 150 мл толуола, $[\text{МАО (Crompton)}] = 6.7 \text{ ммоль/л}$, $[\text{LCoCl}_2] = 13.3 \text{ мкмоль/л}$, $\text{МАО : Со} = 500$, для ингибиции введено $3.38 \times 10^{-5} \text{ моль } ^{14}\text{CO}$, $^{14}\text{CO : Со} = 17$, катализатор LCoCl_2 (0.001 г, 2 мкмоль); кинетические кривые представлены на рис. 2. R – скорость полимеризации в момент ввода ^{14}CO .

лимеризации с 5 до 15 мин число активных центров снижается в 1.6 раза (до 0.14 моль/моль Со, таблица, опыт 2). Это обуславливает нестационарное поведение гомогенного комплекса LCoCl_2 в полимеризации этилена (рис. 2). Константа скорости роста для исследованного гомогенного катализатора не зависит от времени полимеризации (в отличие от катализаторов на основе комплекса железа [11, 12]) и составляет величину 3600 л/(моль с) при 35°C.

В таблице мы суммировали данные настоящей работы о величинах C_p и k_p для катализатора $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ и полученные ранее [12] для катализатора $\text{LFeCl}_2/\text{MAO}$. Видно, что число активных центров для системы $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ выше, чем для $\text{LFeCl}_2/\text{MAO}$, и более низкая активность системы $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ определяется меньшей величиной k_p . Таким образом, в системах на основе бис(имино)пиридиновых комплексов железа формируются активные центры с существенно более высокой реакционной способностью в реакции роста. Отметим также, что активность и число активных центров катализаторов на основе комплекса LFeCl_2 зависят от природы активатора, и в случае катализитической системы $\text{LFeCl}_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ число активных центров в начальный период полимеризации (2 мин) существенно выше (0.41 моль/моль Fe) [11, 12].

Молекулярно-massовые характеристики ПЭ, получаемого на катализаторе $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$, представлены на рис. 3. Как уже отмечалось ранее, полимер имеет узкое ММР (1.7–1.8) и невысокую ММ ($\sim 1 \times 10^3$). При этом следует подчеркнуть,

что с изменением времени полимеризации в интервале 5–15 мин молекулярно-массовые характеристики ПЭ остаются постоянными. В этом же временном интервале значение k_p также не меняется. Следовательно, данные о величинах k_p подтверждают, что в отличие от комплекса железа, где образуется набор активных центров и определяемая константа скорости роста является средней величиной, меняющейся с изменением времени полимеризации [11, 12], катализатор $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ содержит только один тип активных центров, определяемое значение k_p отражает истинную (не среднюю) реакционную способность исследуемого моноцентрового катализатора.

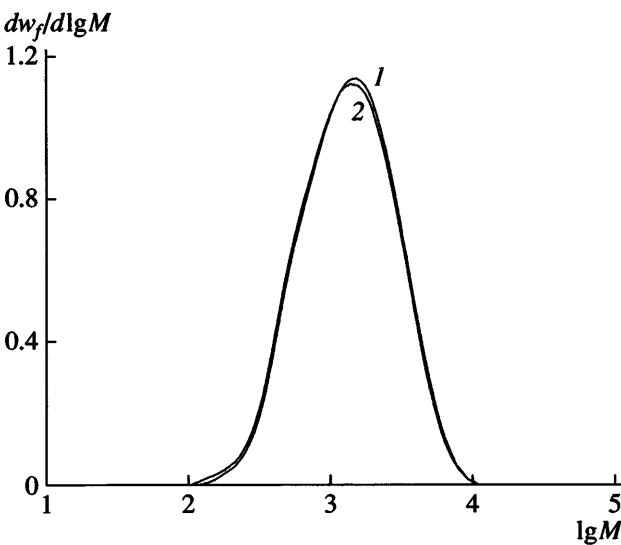


Рис. 3. Данные о молекулярно-массовом распределении ПЭ, полученного на гомогенном катализаторе $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$. $M_n = 1.0\text{--}1.1 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.7\text{--}1.8$. Номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице.

Выявление состава и строения активных центров этого катализатора является задачей дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Britovsek G.J., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., McTavish S.J., Solan G.A., White A.J., Williams D.J. // Chem. Commun. 1998. № 7. P. 849.
2. Small B.L., Brookhart M., Bennet A.M. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 16. P. 4049.
3. Semikolenova N.V., Zakharov V.A., Talsi E.P., Babushkin D.E., Sobolev A.P., Echevskaya L.G., Khusniyarov M.M. // J. Mol. Cat., Chem. 2002. V. 182–183. № 1. P. 283.
4. Britovsek G.J., Bruse M., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., Mastrianni S., McTavish S.J., Redshaw C., Solan G.A., Stromberg S., White A.J., Williams D.J. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 38. P. 8728.
5. Kim I., Han B.H., Ha Y.S., Ha C.S., Park D.W. // Catal. Today. 2004. V. 93. № 5. P. 281.
6. Kim I., Han B.H., Kim J.S., Ha C.S. // Macromol. Res. 2005. V. 13. № 1. P. 2.
7. Liu J.Y., Zheng Y., Li Y.G., Pan L., Li Y.S., Hu N.H. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. № 5. P. 1233.
8. Luo H.K., Yang Z.H., Mao B.Q., Tang R.G., Yu D.S., Xie W. // Acta Polymerica Sinica. 2001. № 6. P. 720.
9. Gibson V.C., Humphries M.J., Tellmann K.P., Wass D.F., White A.J.P., Williams D.J. // Chem. Commun. 2001. № 21. P. 2252.
10. Kooistra T.M., Knijnenburg Q., Smits J.M.M., Horton A.D., Budzelaar P.H.M., Gal A.W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. № 24. P. 4719.
11. Барабанов А.А., Букатов Г.Д., Захаров В.А., Семиколенова Н.В., Ечевская Л.Г., Мацько М.А. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 12. С. 2203.
12. Barabanov A.A., Bukatov G.D., Zakharov V.A., Semikolenova N.V., Echevskaja L.G., Matsko M.A. // Macromol. Chem. Phys. 2005. V. 206. № 22. P. 2292.
13. Bukatov G.D., Goncharov V.S., Zakharov V.A. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. № 5. S. 1041.
14. Bukatov G.D., Goncharov V.S., Zakharov V.A. // Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. № 5. P. 1751.
15. Bukatov G.D., Zakharov V.A. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 10. P. 2003.
16. Barabanov A.A., Bukatov G.D., Zakharov V.A., Semikolenova N.V., Mikenas T.B., Echevskaja L.G., Matsko M.A. // Macromol. Chem. Phys. 2006. V. 207. № 15. P. 1368.
17. Мешкова И.Н., Бакова Г.М., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 10. С. 1517.

The Number of Active Centers and Propagation Rate Constant upon Ethylene Polymerization with a Homogeneous Catalyst Based on Cobalt 2,6-Bis(imino)pyridyl Complex with Methylaluminoxane Activator

A. A. Barabanov, N. V. Semikolenova, G. D. Bukatov, M. A. Mats'ko, and V. A. Zakharov

*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Russia
e-mail: barabanov@catalysis.ru*

Abstract—The number of active centers C_p and propagation rate constant k_p upon ethylene polymerization with a homogeneous catalyst based on a cobalt complex with bis(imino)pyridyl ligands ($LCoCl_2$, where L is 2,6-(2,6-(Me)₂C₆H₃N=CMe)₂C₅H₃N) using methylaluminoxane as an activator was determined by quenching by radioactive carbon monoxide (¹⁴CO). It was found that the drop in activity during polymerization on the above catalyst is due to the decreasing number of active centers (from 0.23 to 0.14 mol/mol Co within 15 min of polymerization); the propagation rate constant remained unchanged, 3.5×10^3 l/(mol s) at 35°C, which is substantially lower than for a catalyst based on an iron complex with analogous bis(imino)pyridyl ligands. It follows from the data on molecular mass characteristics of the produced polymer that the homogeneous catalyst $LCoCl_2$ /methylaluminoxane is of monocenter type, and the obtained value of the propagation rate constant reflects the true reactivity of its active centers.