

УДК 547.313 + 542.952.6 + 54-44 1

Роль кислотных центров в формировании нанесенных катализаторов полимеризации олефинов на основе металлоценов

**Н. В. Семиколенова, В. Н. Панченко, И. Г. Данилова, Е. А. Паукштис,
Л. Г. Ечевская, Е. П. Талзи, В. А. Захаров**

НИНА ВЛАДИМИРОВНА СЕМИКОЛЕНОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: каталитическая полимеризация олефинов, металлоорганические катализаторы.

ВАЛЕНТИНА НИКОЛАЕВНА ПАНЧЕНКО — младший научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: каталитическая полимеризация олефинов, металлоорганические катализаторы.

ИРИНА ГЕННАДЬЕВНА ДАНИЛОВА — младший научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: инфракрасная спектроскопия, гетерогенный катализ, кислотный катализ.

ЕВГЕНИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ПАУКШТИС — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: инфракрасная спектроскопия, гетерогенный катализ, кислотный катализ.

ЛЮДМИЛА ГЕННАДЬЕВНА ЕЧЕВСКАЯ — кандидат химических наук, научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: каталитическая полимеризация олефинов, сополимеризация, строение полимеров.

ЕВГЕНИЙ ПАВЛОВИЧ ТАЛЗИ — доктор химических наук, заведующий лабораторией Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: ЭПР и ЯМР спектроскопия гомогенных катализаторов.

ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ ЗАХАРОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: каталитическая полимеризация олефинов, металлоорганические катализаторы.

630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева 5, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, тел. (3832)39-72-83, E-mail NVSemico@catalysis.nsk.su

В последние годы прогресс в области каталитической полимеризации олефинов связан с созданием каталитических систем, позволяющих целенаправленно регулировать молекулярную структуру полимеров. Каталитические системы на основе металлоценовых комплексов элементов IV группы являются в этом отношении наиболее перспективными. Катализаторы этого типа обладают чрезвычайно высокой активностью и характеризуются высокой однородностью активных центров («одноцентровые» катализаторы), практически недостижимой для традиционных катализаторов Циглера—Натта [1—5]. Металлоценовые катализаторы позволяют целенаправленно регулировать молекулярную структуру полимеров за счет

варьирования строения органических лигандов металлоцена и получать широкий спектр новых полимерных материалов с улучшенными характеристиками.

Уникальные каталитические свойства металлоценовых систем связаны также с использованием новых типов активаторов (сокатализаторов): полиметилалюмоксана и перфторарилборатных соединений. Получены убедительные доказательства того, что при взаимодействии этих активаторов, обладающих свойствами кислот Льюиса, с металлоценом формируются ионные пары, в частности, для металлоценов типа $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+[\text{A}]^-$ (Cp — цикlopентадиенил, M = Ti, Zr, Hf; A — некоординирующий анион, образующийся

из соединения-активатора), которые являются предшественниками активных центров полимеризации [5—8].

Постановка задачи исследования

Одним из наиболее перспективных направлений в области металлоценового катализа является разработка нанесенных катализаторов. Интерес к нанесенным металлоценовым катализаторам, которые сохраняли бы достоинства гомогенных систем, обусловлен тем, что по ряду технологических причин в процессах суспензионной и газофазной полимеризации практическое использование катализаторов возможно только в нанесенной форме. Поэтому в настоящее время ведутся интенсивные исследования по созданию нанесенных катализаторов на основе металлоценов. Имеющиеся пока сведения о процессах формирования нанесенных металлоценовых катализаторов ограничены и носят в основном описательный характер [9—11].

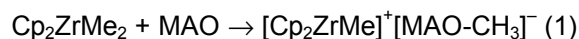
В данной работе суммированы результаты, полученные нами при изучении процесса формирования активного компонента нанесенных металлоценовых катализаторов и его реакционной способности [12—17]. Предмет наших исследований — кислотные центры метилалюмоксана и других активаторов и их вклад в каталитическую активность металлоценовых систем. В рамках проекта предполагалось рассмотрение следующих аспектов: 1) кислотные свойства метилалюмоксана (MAO) (как в растворе, так и в нанесенной форме SiO_2/MAO); 2) взаимодействие этого активатора с поверхностью силикагеля при формировании носителя SiO_2/MAO ; 3) взаимодействие металлоценов (на примере цирконоцена) с носителем SiO_2/MAO ; 4) возможность активации цирконоцена твердыми кислотами Льюиса (высокодисперсный хлорид магния, различные модификации оксида алюминия); 5) влияние состава нанесенных металлоценовых катализаторов на реакционную способность их активных центров в процессах полимеризации и сополимеризации этилена с α -олефинами.

Результаты и обсуждение

Кислотные свойства метилалюмоксана

Метилалюмоксан является ключевым компонентом, определяющим уникальные каталитические свойства металлоценовых систем. Он представляет собой олигомерный продукт неполного гидролиза триметилалюминия. Степень олигомеризации n в зависимости от метода приготовления MAO может меняться в широких пределах ($n = 4—30$), кроме того, MAO всегда содержит значительное количество свободного триметилалюминия. Предполагается, что активирующая роль MAO в составе металлоценовой системы заключается в отрыве метильного аниона от моле-

кулы металлоцена, в частности диметилцирконоцена, с образованием каталитически активных катионоподобных комплексов:



В этом процессе MAO выступает в роли сильной кислоты Льюиса. Что касается природы и силы кислотных центров MAO и их содержания, то такие данные отсутствуют.

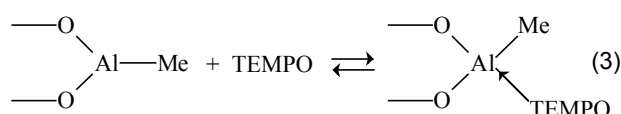
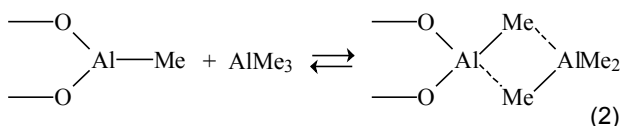
Для идентификации льюисовских кислотных центров в MAO нами был применен метод ЭПР с использованием спиновой метки — стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксида (ТЕМПО) [13, 14]. Параметры сигналов в спектрах ЭПР свободного ТЕМПО и ТЕМПО, координационно связанного с кислотным центром, существенно различаются и зависят от силы кислотного центра, что позволяет использовать метод ЭПР для изучения кислотных центров как в гетерогенных, так и в гомогенных системах.

Из спектров ЭПР образцов MAO с различным содержанием триметилалюминия следует, что свободный AlMe_3 , содержащийся в MAO, разрушает радикальный центр молекулы ТЕМПО, однако координация нитроксильного радикала с кислотными центрами MAO препятствует этому процессу. Сразу после перемешивания растворов ТЕМПО и MAO сигнал ЭПР исходного ТЕМПО, характеризующий константой сверхтонкого расщепления $a_N = 15,5$ Гс, исчезает и появляется новый триплет с $a_N = 18,6$ Гс. Такое значение a_N типично для аддуктов ТЕМПО с кислотами Льюиса. Интенсивность этого сигнала со временем уменьшается, при этом растет интенсивность нового сигнала — триплета секстетов ($a_N = 19,6$ Гс и $a_{Al} = 1,7$ Гс). Анализ полученных данных показал, что метилалюмоксан содержит два типа льюисовских кислотных центров (ЛКЦ). Триплет ($a_N = 18,6$ Гс) принадлежит ТЕМПО, связанному с центрами типа I (ЛКЦ-I), а триплет секстетов ($a_N = 19,6$ Гс и $a_{Al} = 1,7$ Гс) — ТЕМПО, связанному с центрами II (ЛКЦ-II).

Сравнение данных ЭПР для модельных образцов $\text{AlEtCl}_2/\text{ТЕМПО}$ и $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{ТЕМПО}$ с образцами MAO/ТЕМПО позволяет полагать, что ЛКЦ-I, по-видимому, представляют собой координационно ненасыщенные атомы алюминия в окружении $[\text{Me}_2\text{AlO}]$, а ЛКЦ-II — в окружении $[\text{MeAlO}_2]$. Константа $a_{Al} = 1,7$ Гс, характерная для ТЕМПО, связанного с ЛКЦ метилалюмоксана, заметно меньше, чем для аддуктов ТЕМПО с AlEt_2Cl ($a_{Al} = 3,5$ Гс) и AlEtCl_2 ($a_{Al} = 6,7$ Гс), следовательно, ЛКЦ MAO имеют более низкую кислотность, чем ЛКЦ AlEt_2Cl и AlEtCl_2 . Таким образом, можно полагать, что метилалюмоксан не содержит аномально сильных кислотных центров и, по-видимому, его уникальные активирующие свойства определяются благоприятным сочетанием умеренной льюисовской

кислотности и низкой координирующей способности аниона $[\text{Me-MAO}]^-$.

Согласно данным ЭПР, количество ЛКЦ обоих типов в MAO составляет один кислотный центр на 100 ± 30 атомов алюминия. По-видимому, ЛКЦ MAO находятся во взаимодействии с AlMe_3 , всегда присутствующим в коммерческих образцах MAO (схема 2). Молекула ТЕМПО конкурирует с AlMe_3 за кислотный центр MAO (схема 3).



Полученные нами результаты позволили заключить, что 1) метилалюмоксан содержит только относительно слабые ЛКЦ, количество которых не превышает 1 центр на 1 олигомер MAO; 2) кислотные центры метилалюмоксана, вероятно, обратимо взаимодействуют с триметилалюминием. Таким образом, реальное число свободных ЛКЦ MAO, способных активировать металлоцен очень мало (значительно меньше, чем один центр на 100 ± 30 атомов алюминия).

Взаимодействие MAO с поверхностью силикагеля

В качестве носителя для приготовления наносенных каталитических систем на основе металлоценов наиболее широко используется силикагель, модифицированный обработкой MAO [9—11]. Предполагается, что MAO ковалентно связывается с силикагелем за счет взаимодействия Al-CH_3 групп MAO с поверхностными гидроксильными группами силикагеля, однако доказательства такой схемы в литературе отсутствуют.

С использованием метода ИК-спектроскопии мы изучили процесс взаимодействия SiO_2 с образцами MAO, содержащими различное количество AlMe_3 : коммерческий образец MAO, включающий ~30% AlMe_3 (MAO-1), и образец MAO с пониженным содержанием триметилалюминия, ~3% AlMe_3 (MAO-2) [15].

Данные ИК-спектроскопии (рис. 1) и химический анализ образцов носителей показали, что триметилалюминий, входящий в состав MAO, и олигомеры MAO закрепляются на поверхности силикагеля различным способом. Триметилалюминий протолитически взаимодействует с терминальными гидроксильными и силоксановыми группами силикагеля, о чем свидетельствует исчезновение полосы поглощения 3745 см^{-1} от терминальных

ОН-групп силикагеля и появление полос 2944 , 2894 , 2850 и 2830 см^{-1} , характеризующих валентные колебания групп CH_3 в составе фрагментов Al-CH_3 и Si-CH_3 (рис. 1, кривая 2). ИК-спектр образца $\text{SiO}_2/\text{MAO-1}$ (кривая 3) аналогичен спектру образца $\text{SiO}_2/\text{AlMe}_3$, хотя содержание алюминия в первом образце существенно выше, чем в системе $\text{SiO}_2/\text{AlMe}_3$ (10,3 и 3,9%, соответственно).

При взаимодействии образца MAO-2 с поверхностью силикагеля сохраняется значительная часть его ОН-групп (высокая интенсивность полосы 3745 см^{-1} , кривая 4). В спектре также появляется полоса 3615 см^{-1} , обусловленная образованием водородных связей между терминальными ОН-группами силикагеля и кислородными атомами или CH_3 -группами MAO. Носитель $\text{SiO}_2/\text{MAO-2}$ содержит только 1,45% (масс.) алюминия ($[\text{Al}]/[\text{OH}] = 0,6$). На основании этих результатов можно заключить, что MAO-2 в основном адсорбируется на ОН-группах силикагеля и не взаимодействует с ними по реакции протолитиза.

Полученные нами данные позволяют предложить следующую схему формирования носителя $\text{SiO}_2/\text{MAO-1}$ (схема 4). При взаимодействии силикагеля с коммерческим MAO, содержащим значительное количество свободного AlMe_3 , на первом этапе осуществляется протолитическое взаимодействие гидроксильных групп силикагеля со свободным AlMe_3 (реакции 4а и 4б), затем олигомеры MAO адсорбируются на образовавшихся поверхностных алюминийорганических соединениях (реакция 4в):

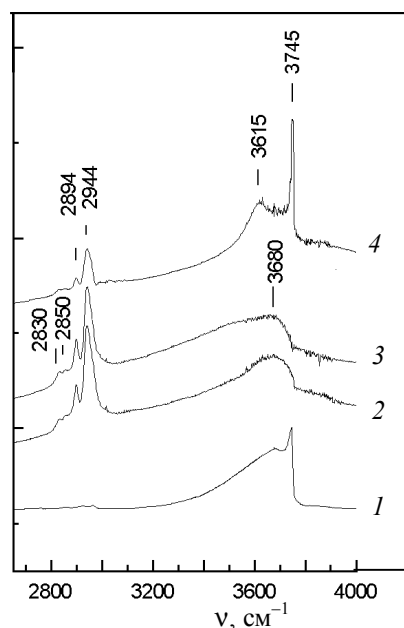
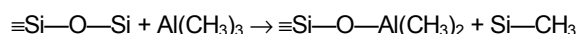
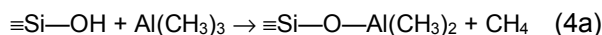
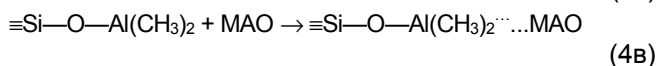


Рис. 1. ИК-спектры исходного силикагеля ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) (1) и носителей $\text{SiO}_2/\text{AlMe}_3$ (2), $\text{SiO}_2/\text{MAO-1}$ (3) и $\text{SiO}_2/\text{MAO-2}$ (4)



В дальнейшем при сушке носителя не связанные химически с поверхностью силикагеля олигомеры MAO формируют, по-видимому, отдельную фазу MAO. Микрочастицы MAO распределены по поверхности силикагеля неравномерно и, не имея прочной химической связи с силикагелем, могут легко десорбироваться с его поверхности как при нанесении металлоцена, так и в процессе полимеризации [12, 18, 19].

Неоднородность распределения MAO на пористой поверхности силикагеля и возможность достаточно легкого удаления MAO вместе с металлоценом (цирконоценом) из носителя SiO₂/MAO являются одной из наиболее серьезных проблем при использовании этих катализаторов в промышленных условиях.

Кислотные свойства носителей SiO₂/MAO

Кислотные центры, образующиеся на поверхности носителей SiO₂/MAO, играют ключевую роль в формировании активных центров нанесенных катализаторов SiO₂/MAO/металлоцен. Методом, сочетающим ИК-спектроскопию с низкотемпературной адсорбцией молекулы-зонда CO, который широко применяется для характеристики кислотных свойств твердых кислот Льюиса (оксиды алюминия, цеолиты и др.), нами были изучены льюисовские кислотные центры силикагеля, модифицированного триметилалюминием и MAO с различным содержанием AlMe₃ [15, 16].

ИК-спектры монооксида углерода, адсорбированного на носителях SiO₂/AlMe₃, SiO₂/MAO-1 и SiO₂/MAO-2, (рис. 2) содержат полосы 2138 см⁻¹ от физически адсорбированного CO и полосы в области 2190—2220 см⁻¹, относящиеся к комплексам CO с поверхностными ЛКЦ различной силы. Эти данные свидетельствуют о присутствии на поверхности рассматриваемых носителей двух типов поверхностных ЛКЦ: слабые ЛКЦ, характеризующиеся полосами 2194 см⁻¹, и ЛКЦ средней силы (2204—2212 см⁻¹). В табл. 1 приведены расчетные

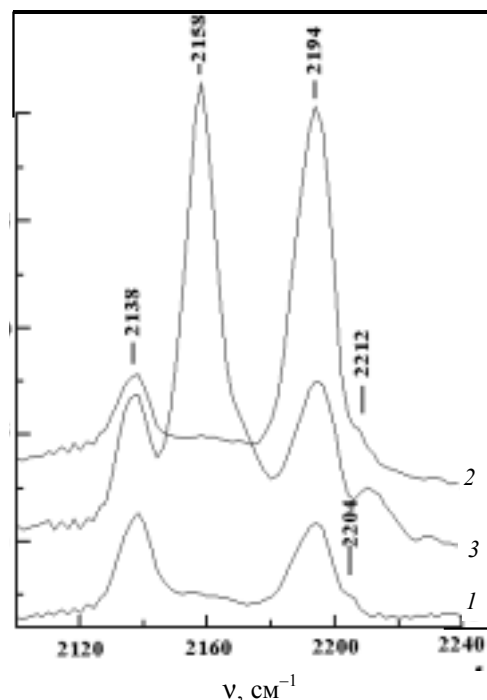


Рис. 2. ИК-спектры CO, адсорбированного на SiO₂/AlMe₃ (1), SiO₂/MAO-1 (2) и SiO₂/MAO-2 (3).

77 К, 0,18 мм рт.ст.

данные о количестве ЛКЦ в исследованных носителях. Видно, что для этих носителей количество и соотношение ЛКЦ разной силы существенно различаются. В носителе SiO₂/MAO-2 количество атомов алюминия, обладающих льюисовской кислотностью, максимально. Наиболее сильные ЛКЦ (2212 см⁻¹) образуются в результате адсорбции олигомеров MAO на поверхность силикагеля. Однако следует иметь в виду, что в носителе SiO₂/MAO-2 сохраняется большая часть гидроксильных групп силикагеля (см. рис. 1), которые могут вступать в побочные реакции с наносимым металлоценом (цирконоценом). Таким образом, модификация силикагеля MAO приводит к появлению ЛКЦ на поверхности такого носителя.

Данные по оценке ЛКЦ на поверхности носителей SiO₂/AlMe₃, SiO₂/MAO-1 и SiO₂/MAO-2, полученные методом ЭПР с использованием ТЕМПО в

Таблица 1

Содержание ЛКЦ в носителях SiO₂/AlMe₃ и SiO₂/MAO

Носитель	Содержание Al,		Количество ЛКЦ, мкмоль/г			Мольное отношение	
	% (масс.)	мкмоль/г	Σ ¹⁾	CC ²⁾	C ³⁾	$\frac{\text{Al}_z}{\text{ЛКЦ}_z}$	$\frac{\text{Al}_z}{\text{ЛКЦ}_{cc}}$
SiO ₂ /AlMe ₃	3,9	1420	7,4	0,2	7,2	192	7100
SiO ₂ /MAO-1	10,3	3815	28,6	0,8	27,8	133	4770
SiO ₂ /MAO-2	1,5	537	15,8	2,7	13,1	34	200

¹⁾ Суммарное содержание льюисовских кислотных центров; ²⁾ ЛКЦ средней силы ($\nu_{\text{CO}} = 2204\text{—}2212 \text{ см}^{-1}$); ³⁾ Слабые ЛКЦ ($\nu_{\text{CO}} = 2194 \text{ см}^{-1}$).

качестве спиновой метки, соответствуют результатам, полученным с применением метода ИК-спектроскопии.

Взаимодействие диметилцирконоцена с носителем SiO₂/MAO и связь активности нанесенных катализаторов в полимеризации олефинов с кислотными свойствами носителя

Адсорбцией диметилцирконоцена Cr₂ZrMe₂ на носитель SiO₂/MAO-1 были приготовлены два образца катализатора: катализатор А — обработка носителя избытком раствора Cr₂ZrMe₂, тщательная промывка растворителем и сушка в вакууме; катализатор В — адсорбция на носитель расчетного количества Cr₂ZrMe₂ (для получения заданного содержания циркония в образце) и сушка в вакууме без дополнительных промывок.

Результаты оценки ЛКЦ в исходном носителе и катализаторах А и В методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО [16], а также их активность в полимеризации этилена приведены в табл. 2. Сопоставление данных, полученных для носителя SiO₂/MAO-1 и катализаторов SiO₂/MAO-1/Cr₂ZrMe₂ (образцы А и В), показывает, что количество циркония, закрепившегося на катализаторах, соответствует числу занятых ЛКЦ (Zr/ΔLKЦ ≈ 1). При снижении содержания циркония в катализаторе (образец В) цирконоцен преимущественно взаимодействует с ЛКЦ средней силы носителя. В случае избытка Cr₂ZrMe₂ (катализатор А) во взаимодействие с цирконоценом вовлекается заметное количество слабых ЛКЦ. Активность катализатора В заметно выше, чем катализатора А.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что 1) цирконоцен взаимодействует с обоими типами ЛКЦ носителя SiO₂/MAO; 2) цирконоцен в первую очередь взаимодействует с более сильными ЛКЦ; 3) активные центры катализатора SiO₂/MAO/Cr₂ZrMe₂ формируются преимущественно при взаимодействии цирконоцена с наиболее сильными ЛКЦ.

Для проверки последнего предположения нами

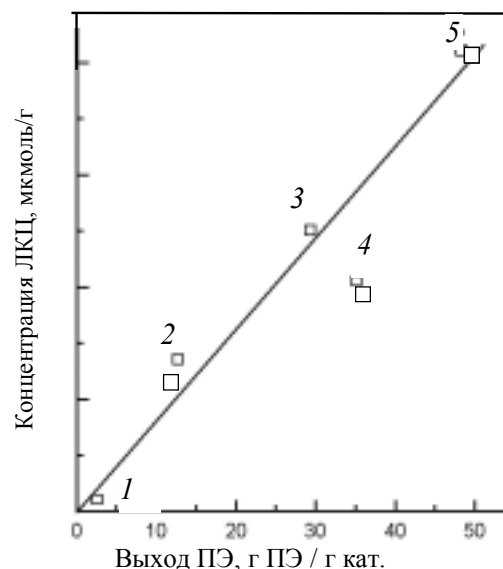


Рис. 3. Зависимость выхода полиэтилена (ПЭ) от содержания ЛКЦ средней силы ($\nu_{CO} = 2204\text{—}2212\text{ см}^{-1}$) в носителях SiO₂/MAO(AIME₃) для катализаторов Cr₂ZrCl₂/носитель.

Носители: 1 — SiO₂(400 °С)/AlMe₃; 2 — SiO₂(400 °С)/MAO-2; 3, 4, 5 — SiO₂/MAO-1, температура обработки силикагеля 700 °С (3), 100 °С (4), 400 °С (5)

Условия полимеризации: 80 °С, давление этилена 10 атм, растворитель — гептан, сокатализатор — Al(*i*-Bu)₃, время реакции 1 ч

проведена оценка каталитической активности катализаторов на основе Cr₂ZrCl₂ и ряда носителей (SiO₂/MAO-1, SiO₂/MAO-2, SiO₂/AlMe₃) в полимеризации этилена [15, 16]. Полученные данные были сопоставлены с содержанием ЛКЦ в носителях (рис. 3). Приведенные на рис. 3 данные показывают, что с увеличением содержания более сильных ЛКЦ в носителях выход полиэтилена, полученный в присутствии соответствующих катализаторов, возрастает. Это подтверждает вывод о том, что активные центры нанесенных цирконоценовых

Таблица 2

Поверхностный состав носителей SiO₂/MAO-1 и катализаторов SiO₂/MAO-1/Cr₂ZrMe₂ и активность цирконоценовых систем в полимеризации этилена.

Условия полимеризации: 80 °С, в гептане, давление этилена 10 атм, без сокатализатора

Катализатор	Количество ЛКЦ, мкмоль/г		ΔLKЦ ³⁾ , мкмоль/г	[Zr], мкмоль/г	Zr/ΔLKЦ	Активность, кг ПЭ/(г Zr·ч)		
	носитель С ¹⁾	катализатор СС ²⁾						
А	49	5	10	0	44	44	1	4,6
В	70	8	51	0	27	26	0,96	14,8

¹⁾ Слабые ЛКЦ ($\nu_{CO} = 2194\text{ см}^{-1}$); ²⁾ ЛКЦ средней силы ($\nu_{CO} = 2204\text{—}2212\text{ см}^{-1}$);

³⁾ ΔLKЦ — разность между количеством ЛКЦ в носителе и катализаторе.

катализаторов формируются при взаимодействии цирконоцена с более сильными ЛКЦ носителя.

Твердые кислоты Льюиса как носители для катализаторов на основе металлоценов

Использование метилалюмоксана для активации металлоценов имеет ряд ограничений, а именно, высокая стоимость MAO, его пирофорность и возможность десорбции активного компонента с поверхности нанесенных систем. Поэтому встает задача разработки катализаторов с пониженным содержанием MAO или полностью исключая MAO из его состава. В ряде работ, например [10, 20, 21], была показана возможность активации металлоценов поверхностными кислотными центрами твердых кислот Льюиса ($MgCl_2$, Al_2O_3), однако активность систем такого типа без дополнительной модификации MAO оказалась невысокой. Нами было высказано предположение, что увеличение количества и силы льюисовских кислотных центров этих носителей позволит повысить активность нанесенных на них металлоценовых систем. В табл. 3 сопоставлены данные о количестве и силе поверхностных кислотных центров исходных носителей (оксид алюминия и высокодисперсный хлорид магния), об-

разцов специально модифицированных носителей для увеличения льюисовской кислотности (Al_2O_3/M и $MgCl_2/M$) и активности соответствующих нанесенных катализаторов на основе Cp_2ZrMe_2 . Из представленных данных следует, что повышение силы поверхностных кислотных центров и увеличение их концентрации приводит к заметному увеличению активности нанесенных цирконоценовых катализаторов.

Влияние природы носителя на каталитические свойства нанесенных металлоценовых катализаторов

Влияние природы и кислотных свойств носителя на активность нанесенных металлоценовых катализаторов было изучено на примере реакции сополимеризации этилена с гексеном-1 в присутствии катализаторов, полученных нанесением $Me_2Si(C_9H_6)_2ZrCl_2$ на носители SiO_2/MAO (катализатор I) и высокодисперсный хлорид магния (катализатор II) [17]. Полученные результаты приведены в табл. 4. С участием катализатора II образуется полимер с существенно более высокой молекулярной массой и кристалличностью, чем при использовании катализатора I. При сополимеризации этилена с гексеном-1 в присутствии катализатора I наблюдается

Таблица 3

Характеристики ЛКЦ носителей различного состава и активность нанесенного на них катализатора Cp_2ZrMe_2 в полимеризации этилена.

Условия полимеризации: 80 °С, давление этилена 10 атм, растворитель — гептан, без сокатализатора, время реакции 1 ч

Носитель	$T_d^{1)}$, °С	$\nu^{2)}$, cm^{-1}	[ЛКЦ] ²⁾ , мкмоль/г	[Zr],		Активность, г ПЭ/(г Zr•ч)
				% (масс.)	мкмоль/г	
$MgCl_2$	—	2210,	35	0,7	77	1300
		2180,	70			
		2170	65			
$MgCl_2/M$	—	2217,	—	0,4	44	2200
		2188,				
		2167				
$\gamma-Al_2O_3$	700	2220,	5	3,4	374	400
		2200,	57			
		2190,	46			
		2180	66			
$\gamma-Al_2O_3$	500	2192,	400,	2,7	297	100
		2180	260			
$\gamma-Al_2O_3/M$	500	2215,	50	1,5	165	4300
		2208	120			

1) Температура дегидроксилирования носителя в вакууме.

2) Определено по данным ИК-спектроскопии адсорбированного CO.

**Результаты сополимеризации этилена с гексеном-1 в присутствии нанесенных катализаторов
SiO₂/MAO/Me₂Si(C₉H₆)₂ZrCl₂ (I) и MgCl₂/ Me₂Si(C₉H₆)₂ZrCl₂ (II)**

Условия полимеризации: температура 70 °С с катализатором I, 80 °С с катализатором II, давление этилена 6 атм, растворитель — гептан, сокатализатор — триизобутириновая кислота, время реакции 1 ч.

Характеристики	Катализатор I		Катализатор II	
	при мольном отношении [C ₆ H ₁₂]/[C ₆ H ₄]			
	0	0,4	0	3,3
Активность катализатора, кг/(моль Zr·ч)	6400	32000	6700	810
Показатель текучести расплава, г/10 мин	0,18	0,12	< 0,01	< 0,010
Содержание гексена в сополимере, % (мол.)	0	2,1	0	2,4
Константа сополимеризации*	19		130	
Температура плавления сополимера, °С	134,3	114,6	136,1	128,7

* Рассчитано по экспериментальным данным [17].

заметное увеличение его активности (эффект сомономера) даже при относительно низком содержании гексена-1 в реакционной среде, при этом катализатор сохраняет высокую активность и стабильность в ходе полимеризации. В случае катализатора II активирующий эффект сомономера не наблюдался.

Для катализаторов I и II были определены константы сополимеризации r_1 . Катализатор I имеет высокую сополимеризующую способность ($r_1 = 19$), сопоставимую с таковой для аналогичной гомогенной системы ($r_1 = 25$, [9]), сополимеризующая способность катализатора II существенно ниже ($r_1 = 130$).

Таким образом, полученные результаты показывают, что различия в природе кислотных центров в носителях (MAO и MgCl₂) приводят к формированию разных типов активных центров в нанесенных катализаторах SiO₂/MAO/цирконоцен и MgCl₂/цирконоцен.

Полученные результаты могут служить основой для целенаправленного синтеза высокоактивных нанесенных катализаторов на основе металлациенов, перспективных для создания полимеров с заданным комплексом свойств.

* * *

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-03-32546а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Sinn H., Kaminsky W., Volmer H.J., Woldt R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1980, v. 19, p. 396.

- Ewen J.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, p. 6355.
- Kaminsky W., Kölper K., Brintzinger H.H., Wild F.R.W.P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, v. 24, p. 507.
- Kaminsky W. *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, v. 197, p. 3907.
- Hlatky G.G. *Coord. Chem. Rev.*, 2000, v. 199, p. 235.
- Bochmann V. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, p. 255.
- Chen E.-Y.-H., Marks T. *Chem. Rev.*, 2000, v. 100, p. 1391.
- Babushkin D.E., Semikolenova N.V., Zakharov V.A., Talsi E.P. *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, v. 201, p. 558.
- Kaminsky W., Renner F. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1993, v. 14, p. 239.
- Hlatky G.G. *Chem. Rev.*, 2000, v. 100, p. 1347.
- Chien J.C.W., He D.I. *J. Polymer Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1991, v. 29, p. 1603.
- Semikolenova N.V., Zakharov V.A. *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, v. 198, p. 2889.
- Talsi E.P., Semikolenova N.V., Panchenko V.N. e. a. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 1999, v. 139, p. 131.
- Захаров В.А., Талзи Е.П., Захаров И.И., Бабушкин Д.Э., Семиколонова Н.В. *Кинетика и катализ*, 1999, т. 40, № 6, с. 926.
- Panchenko V.N., Semikolenova N.V., Danilova I.G. e. a. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 1999, v. 142, p. 27.
- Zakharov V.A., Panchenko V.N., Semikolenova N.V., Danilova I.G. e. a. *Polymer Bull.*, 1999, v. 43, p. 87.
- Echevskaya L.G., Zakharov V.A., Semikolenova N.V., Mikenas T.B. *Polimery*, 2001, v. 46, № 1, p. 40.
- Collins S., Kelly W.M., Holden D.A. *Macromolecules*, 1992, v. 25, p. 1780.
- Sacchi M.C., Zucchi D., Tritto J. e. a. *Macromol. Rapid Commun.*, 1995, v. 16, p. 581.
- Kaminaka M., Soga K. *Ibid.*, 1991, v. 12, p. 367.
- Soga K., Shiono T. *Prog. Polym. Sci.*, 1997, v. 22, p. 1503.