

**СИНТЕЗ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ СИСТЕМ И ФОРМИРОВАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПАТЕНТОСПОСОБНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ.
ПРОЕКТ № 150**

Координатор: член-корр. РАН Иванчев С. С.

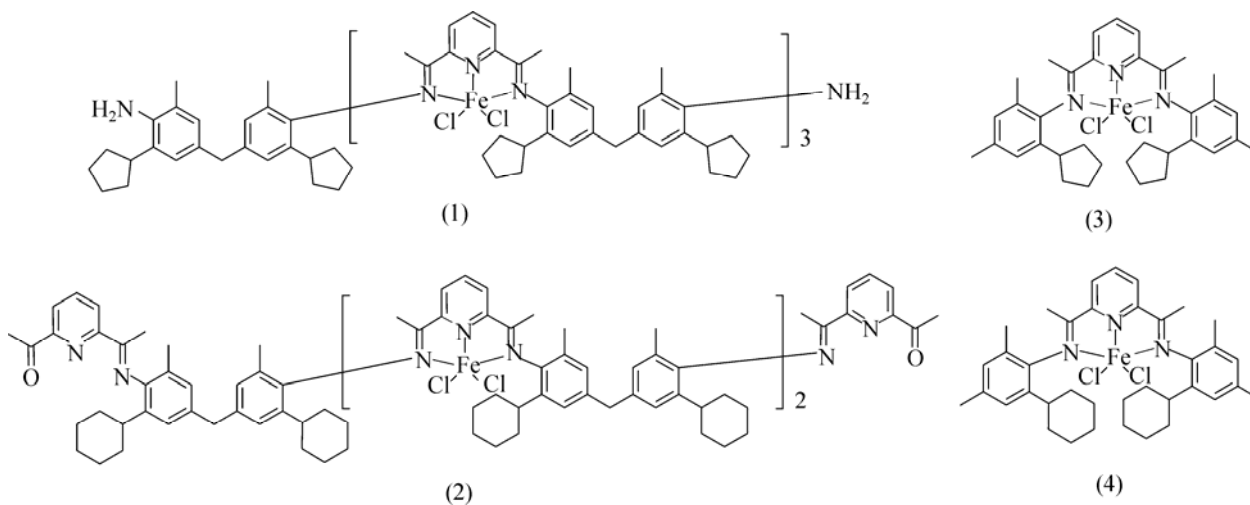
Исполнители: ИК, НИОХ СО РАН

Синтезированы и исследованы в реакциях полимеризации этилена в присутствии сокатализатора метилалюмоксана (MAO) новые олигомерные комплексы хлорида железа (1) и (2), имеющие в своем составе несколько чередующихся бис(имино)пиридиновых групп. Выявлено существенное отличие поведения полученных многофункциональных комплексов (1) и (2) при полимеризации этилена от монофункциональных аналогов (3) и (4) (см. рисунок).

Если в случае монофункциональных комплексов (3) и (4) скорость полимеризации резко падает со временем процесса, то в случае многофункциональных комплексов (1) и (2) на первом этапе скорость процесса возрастает, затем снижается, но ее величина после 20 мин от начала полимеризации в 5—10 раз выше, чем для (3) и (4). Это позволяет с более высо-

кой производительностью осуществлять процесс полимеризации этилена при повышенных температурах (60—90 °С), сохраняя при этом высокие молекулярные массы получаемого полиэтилена (ПЭ).

Разработана методика синтеза нанесенных на SiO₂ катализаторов на основе комплексов Fe и Ni, пригодных для суспензионной и газофазной полимеризации этилена, и показано, что нанесенные системы на основе бис(имино)пиридинных комплексов FeCl₂ работают в присутствии обычных алюминийорганических соединений (например, ^tBu₃Al), а нанесенные системы на основе бис(имино)аценафтильных комплексов NiBr₂ — без добавки сокатализатора, что особенно важно для газофазного процесса, где желателен полное отсутствие в реакторе растворителя. Нанесенные катали-



Бис(имино)пиридиновые комплексы FeCl₂ и их олигомерные аналоги.

Bis(imino)pyridine complexes of FeCl₂ and oligomeric analogues.

ческие системы высокоэффективны и по активности близки к аналогичным гомогенным катализаторам, сохраняя преимущества гетерогенных катализаторов. Другими немаловажными преимуществами рассматриваемых нанесенных систем являются сохранение высокой активности при повышении температуры, использование в качестве растворителя бензиновых фракций (гексана) и отсутствие налипания полимера на стенки реактора. ММ полученных образцов ПЭ зависит от температуры полимеризации. При 50 °С получен наиболее высокомолекулярный ПЭ с $M_n > 2 \times 10^6$. Использование нанесенной системы на основе комплексов $NiBr_2$ позволило синтезировать полимеры с короткоцепочечной разветвленной структурой (количество CH_3 -групп/1000 атомов С в зависимости от температуры полимеризации меняется для суспензионного режима от 5,3 до 40,4, а для газофазного — от 6,9 до 32,5). Характеристики синтезированных ПЭ показывают, что при отсутствии сомономера этот тип нанесенных систем также позволяет получать ПЭ, близкий по структуре к линейному полиэтилену низкой плотности.

Продемонстрирована возможность эффективного использования в одном реакторе двух-

компонентных смесей катализаторов на основе как гомогенных, так и нанесенных на носитель бис(иминных) и бис(имино)пиридиновых комплексов $NiBr_2$ и $FeCl_2$ с MAO в качестве сокатализатора. Выход ПЭ при гомогенной полимеризации на бинарных смесях выше, чем в случае аддитивного сложения выходов ПЭ для индивидуальных систем. Изучение характеристик полученных полимеров показало, что применение бинарных смесей комплексов Ni и Fe при отсутствии второго сомономера приводит к разветвленным однородным полимерам, имеющим один пик плавления, температура которого зависит от количества CH_3 -групп/1000 атомов С. Молекулярная масса полиэтиленов, полученных на бинарных нанесенных катализаторах, значительно выше, чем при использовании гомогенных бинарных катализаторов. Термические характеристики полученных полиэтиленов в основном соответствуют линейному высококристаллическому ПЭ. При проведении полимеризации без добавки активатора образуются полимеры с двумя пиками температуры плавления, свидетельствующими о бимодальном распределении ММ полиэтилена.

Основные публикации

1. *Иванчев С. С., Толстиков Г. А., Бадаев В. К. и др.* Новые бис(арилимино)пиридинные комплексы как компоненты катализаторов полимеризации этилена// *Кинетика и катализ.* 2004. Т. 45, № 2. С. 192—198.
2. *Иванчев С. С., Бадаев В. К., Иванчева Н. И. и др.* Особенности полимеризации этилена на двухкомпонентных гетеробиметаллических каталитических системах с бис(имино)пиридиновыми и бисиминными лигандами в гомогенных условиях// *Высокомол. соед. (Б).* 2004. Т. 46, вып. 11. С. 1959—1964.
3. *Иванчев С. С., Бадаев В. К., Иванчева Н. И. и др.* Особенности полимеризации этилена на нанесенных на SiO_2 2,6-бис(арилимино)пиридиновых комплексах хлорида железа и 1,2-бис(имино)аценафтильных комплексах бромиды никеля// *Высокомол. соед. (А).* 2005. Т. 47, вып. 6. С. 934—942.
4. *Толстиков Г. А., Иванчев С. С., Олейник И. И. и др.* Новые многофункциональные бис(имино)пиридиновые комплексы хлорида железа и катализаторы полимеризации этилена на их основе// *Докл. РАН.* 2005. Т. 404. № 2. С. 208—211.
5. *Иванчев С. С., Толстиков Г. А., Бадаев В. К. и др.* Двухкомпонентный нанесенный катализатор полимеризации этилена, способ его приготовления (варианты) и способ получения полиэтилена с использованием этого катализатора (заявка № 2004102608 от 29.01.2004). Патент РФ 2248374 20.03.2005// *Б.И.* 2005 № 8.