

УДК 541.64

ИЗУЧЕНИЕ БИС(ИМИНО)ПИРИДИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА Fe(II) И ТИТАН-МАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА НАФЕНЕ, ДЛЯ СИНТЕЗА КОМПОЗИТОВ ПЭ–НАФЕН МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *in situ*

© 2022 г. В. Н. Панченко^{a,*}, В. А. Захаров^a, М. А. Мацько^a

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

*e-mail: panchenko@catalysis.ru

Поступила в редакцию 03.06.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 08.11.2022 г.

Синтезированы два катализатора на поверхности дегидроксилированного нановолокнистого оксида алюминия нафена нанесением (1) 2,6-бис-[1-(2,6-диметилфенилимино)этил]пиридил дихлорида Fe(II) (LFeCl₂) и (2) последовательной обработкой нафена MgBu₂ и TiCl₄. Показано, что MgBu₂ взаимодействует с терминальными группами OH носителя с образованием поверхностных групп =Al–O–Mg–Bu. TiCl₄ взаимодействует с этими группами с образованием титанмагниевого катализатора. Комплекс LFeCl₂ закрепляется на носителе в результате взаимодействия с сильными льюисовскими кислотными центрами, содержащимися на его поверхности. Полученные катализаторы проявляют высокую активность в полимеризации этилена. Методами сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной спектроскопии изучено образование ПЭ на поверхности нановолокон нафена и морфология частиц композита полиэтилен–нафен.

DOI: 10.31857/S2308113922700243

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные нанокомпозитные материалы (ПНКМ) представляют существенный интерес, поскольку небольшие количества наноразмерных компонентов различной природы позволяют эффективно регулировать физико-механические характеристики полимера [1, 2]. Перспективным методом получения таких материалов с однородным распределением наноразмерного компонента в полимерной матрице является метод полимеризации *in situ* [3].

Для получения ПНКМ методом *in situ* возможно использование различных каталитических систем: металлоценовых комплексов [4, 5], постметаллоценовых комплексов различного состава [6, 7], а также катализаторов Циглера–Натта [1, 3]. В качестве наноразмерного компонента, вводимого в полимерную матрицу, применялись слоистые силикаты [1, 4], оксид кремния [6], оксид алюминия [5], многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) [8] и другие наноматериалы.

Сравнительно новым перспективным нанокомпонентом для получения ПНКМ является нафен (NAFENTM), который представляет собой нановолокна γ -оксида алюминия с однонаправ-

ленной структурой [9]. Нафен обладает сверхвысокой механической прочностью и стабильностью. Работ по исследованию нафена немного. Так, в работе [10] были исследованы фазовые превращения и морфологические изменения коммерческих нановолокон оксида алюминия диаметром 7 и 40 нм в процессе термообработки. Было показано, что нановолокна γ -Al₂O₃ термодинамически стабильны до 1250°C, что существенно отличает его от обычного γ -Al₂O₃, для которого фазовый переход $\gamma \rightarrow \alpha$ происходит при температурах выше 600°C. Согласно данным ИК-спектроскопии, поверхностный состав групп OH близок к обычному, характерному для γ -Al₂O₃. На поверхности оксида алюминия существуют терминальные, мостиковые и водородно-связанные группы OH, характеризующиеся в ИК-спектрах полосами в области 3300–3800 см⁻¹. В работе [11] отмечено, что нафен, полученный в виде метастабильной фазы γ -Al₂O₃, со временем в результате взаимодействия с водой, содержащейся в воздухе, трансформируется в другую более стабильную фазу байерит.

Известен ряд работ по применению нафена для получения ПНКМ [5, 12]. В этих работах по-

лимеризацией *in situ* на гомогенном катализаторе *rac*-Et(2-MeInd)₂ZrMe₂/изобутилатюмоксан были получены композитные материалы, состоящие из нафена и рентгеноаморфного сополимера этилена с пропиленом, растворимого в реакционной среде. Было показано [12], что эластомерные нанокомпозиты (0.01–3 мас. % нафена) имеют улучшенные физико-механические свойства и повышенную устойчивость к термоокислительной и термической деградации. В литературе отсутствуют данные о получении композиционных материалов, содержащих нафен и сверхвысокомолекулярный ПЭ, а также полукристаллические полиолефины (полиэтилен, полипропилен).

Кроме того, нет данных о характере взаимодействия наноматериала с активным компонентом катализатора и о формировании полимера в таких системах. Эта информация является полезной и важной для выявления общих черт и различия между микро- и наноматериалами.

Ранее нами были синтезированы композиты ПЭ с многослойными углеродными нанотрубками методом полимеризации *in situ* на катализаторе, получаемом последовательной обработкой МУНТ магнийорганическим соединением MgBu₂ и TiCl₄ [9]. Предполагалось, что на поверхности МУНТ формируется титан-магниевый катализатор состава TiCl₃ · MgCl₂. Этот катализатор, имел высокую активность в полимеризации этилена и позволял в широких пределах регулировать ММ полимера, а также получать сополимер этилена с α-олефинами.

В работах [13, 14], нанесением комплекса 2,6-бис-[1-(2,6-диметилфенилимино)этил]пиридил дихлорида Fe(II) (LFeCl₂) на оксид алюминия или силикагель, поверхность которого модифицирована введением алюминия в оксидной фазе, были синтезированы катализаторы, проявляющие высокую активность в полимеризации этилена в присутствии Al(*i*-Bu)₃ в качестве сокатализатора. С помощью исследования ИК-спектров диффузного отражения показано, что LFeCl₂ фиксируется на льюисовских кислотных центрах носителя.

В настоящей работе мы использовали оба этих подхода для синтеза двух типов катализаторов на поверхности нафена. Методом ИК-спектров диффузного отражения был изучен процесс формирования этих катализаторов на поверхности нафена и путем полимеризации *in situ* получены композиты ПЭ–нафен. Морфология этих композитов и влияние на нее типа катализатора исследована методом СЭМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и растворители

2,6-Бис-[1-(2,6-диметилфенилимино)этил]пиридил дихлорид Fe(II) синтезировали согласно [15]. В работе использовали нафенTM с удельной поверхностью 132 м²/г. Для синтеза катализатора нафен подвергали ультразвуковой обработке в гептане в течение 30 мин при комнатной температуре с использованием ультразвуковой ванны ПСБ-ГАЛС (60 кГц), а затем сушили.

Гептан сушили над молекулярными ситами, хлористый метилен – над PCl₅. Гептановый раствор триэтилалюминия (0.84 М), TiCl₄, дибутилмагния (“Acros Organics”) (0.5 М, 1 мас. % AlEt₃) использовали без дополнительной очистки и хранили в инертной атмосфере.

Приготовление катализаторов на поверхности нафена

Образец нафена прокаливали на воздухе 4 ч при 500°C, затем перемещали в кварцевую ампулу и прокаливали в вакууме при температуре 550 или 700°C также 4 ч. Прокаленный образец засыпали в предварительно отвакуумированный, прогретый стеклянный реактор, заполненный аргоном и гептаном (20 мл/г), добавляли гептановый раствор Bu₂Mg (3 моль Bu₂Mg/г нафена). Суспензию перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Полученный образец трижды промывали гептаном (20 мл/г нафена) вводили гептан (20 мл/г нафена) и TiCl₄ (1.1 ммоль TiCl₄/г нафена).

Суспензию выдерживали в ультразвуковой ванне ПСБ-Галс (60 кГц) в течение 20 мин при комнатной температуре. Затем образец промывали 3 раза гептаном при комнатной температуре (20 мл/г нафена) и добавляли гептан (70 мл/г нафена). Стеклянный реактор с суспензией катализатора помещали в ультразвуковую ванну и выдерживали в течение 20 мин. После этого в токе аргона суспензию вводили в металлический реактор для проведения полимеризации.

Катализатор LFeCl₂/нафен

Катализатор LFeCl₂/нафен был приготовлен согласно работе [16]. Образец нафена прокаливали на воздухе 4 ч при 500°C, затем перемещали в кварцевую ампулу и прокаливали в вакууме 4 ч при 700°C. Прокаленный образец засыпали в предварительно отвакуумированный, прогретый стеклянный реактор, заполненный аргоном и хлористым метиленом (50 мл/г нафена). Добавляли раствор LFeCl₂ в CH₂Cl₂ (0.5% Fe/г нафена). Суспензию перемешивали при 20°C в течение 30 мин. Раствор декантировали, катализатор дважды промывали CH₂Cl₂.

Регистрация ИК-спектров диффузного отражения носителей и катализаторов

ИК-спектры диффузного отражения измеряли в инертной атмосфере, спектры снимали на приборе “FTIR-8400S Shimadzu”, с использованием приставки DRS-8400S в области 400–6000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, 100 сканов. ИК-спектры диффузного отражения представлялись в единицах Кубелка–Мунка:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (1)$$

где R – коэффициент отражения [17].

Химический состав носителей и катализаторов

Содержание магния, титана алюминия и железа в образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии в плазме (AES–ICP).

Изучение свойств ПЭ

Определение молекулярной массы ПЭ вискозиметрически. Молекулярную массу ПЭ, полученного без водорода, определяли вискозиметрически (M_η). M_η рассчитывали по формуле Марголиеса

$$M_\eta = 5.37 \times 10^4 [\eta]^{1.49} \quad (2)$$

(η – вязкость раствора полимера в декалине).

Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полиэтилена методом ГПХ. Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение ПЭ анализировали методом высокотемпературной гель-проникающей хроматографии на приборе PL-GPC 200 с использованием RI детектора и Olexis колонок. Полимеры были переведены в 1,2,4-трихлорбензол и стабилизированы 0.0125% 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом. Анализ полимера проводили при 160°C, скорость потока 1 мл/мин.

Определение температуры плавления и кристалличности в композитах методом ДСК. Измерения выполняли на приборе DSC 204 F1 (“NETZSCH”) в соответствии с методиками ASTM D3418-82 и ASTM D3417-83.

Изучение морфологии нафена и композитов ПЭ–нафен. Микрофотографии образцов носителей и ПЭ получали на приборе “ZEISS Stemi 2000-C”, снабженном CMOS-камерой, кратность увеличения от 64 до 100.

Анализ методом ПЭМ осуществляли на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения “JEM-2010” (Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Электронно-микроскопические изображения образцов получали с использовани-

ем сканирующего электронного микроскопа (JSM6460LV, “Jeol”).

Рентгеноструктурный анализ образцов

XRD-исследование проводили на рентгеновском дифрактометре “D8 Bruker”. Для измерения использовали источник монохроматического излучения CuK_α и графитовый монохроматор. Дифракционные образцы регистрировали с шагом сканирования 0.05° в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ и периодом накопления 30 с в каждой точке.

Фазовый состав определяли путем сравнения положений и интенсивностей дифракционных пиков с данными баз данных ICDD (Inorganic Crystal Structure Database) и ICSD (International Centre for Diffraction Data).

Полимеризация этилена

Суспензионную полимеризацию этилена проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 0.7 л, при постоянной температуре (40–80°C), давлении этилена 4 бар, гептан 250 мл. В некоторых экспериментах в реактор вводили водород в качестве агента переноса цепи. Сокатализатор AlEt_3 , мольное соотношение $[\text{Al}] : [\text{Ti}] = 300$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстурные характеристики нафена

На рис. 1а приведены СЭМ-фотографии исследованного нами образца наноматериала Al_2O_3 нафена. Образец состоит из микроволокон диаметром 20–40 нм и длиной более 1 мкм. Согласно данным ПЭМ, эти микроволокна образуются из более тонких нановолокон диаметром 2–4 нм и длиной 50–100 нм (рис. 1б).

XRD-спектр нафена представлен на рис. 2. В спектре образца наблюдаются рефлексы 2θ при 19.5°, 32.8°, 37.9°, 42.8°, 46.2°, 61.6° и 67.5°. Известно, что XRD-спектры низкотемпературных модификаций оксида алюминия слабо различаются между собой. В рентгенограммах эти фазы имеют близкие рефлексы 2θ . Согласно работе [18], рефлексы $2\theta \approx 20^\circ, 33^\circ, 38^\circ, 40^\circ, 46^\circ, 62^\circ, 67^\circ$ характеризуют (111), (220), (311), (222), (400), (511), (440) грани низкотемпературных фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. В рентгенограмме фазы $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержится дополнительный рефлекс $2\theta \approx 42.8^\circ$. На основании этих данных можно предполагать, что исследуемый нами нафен является смесью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ИК-спектр диффузного отражения дегидроксилированного при 700°C нафена в области валентных колебаний групп ОН приведен на рис. 3. В спектре образца наблюдаются полосы поглощения 3515, 3690, 3730–3745 и 3784–3790 см⁻¹.

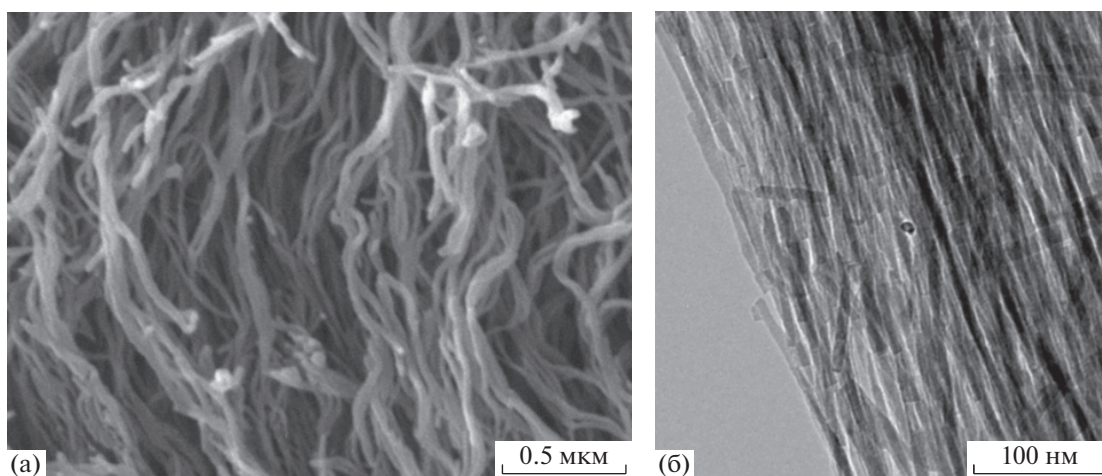


Рис. 1. СЭМ (а) и ПЭМ (б) фотографии нафена.

Стоит отметить, что положение этих полос близко к положению полос для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Они соответствуют водородно-связанным группам OH (3515 см^{-1}), мостиковым μ_2 - и μ_3 -ОН-группам различного типа ($3690\text{--}3745\text{ см}^{-1}$) и терминальным μ_1 -ОН-группам ($3784\text{--}3790\text{ см}^{-1}$) [19–22].

Таким образом, исследуемый нами образец содержит поверхностные гидроксильные группы, аналогичные $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Исследование процесса формирования и состава каталитической системы нафен–титан–магний катализатор

Каталитическая система на поверхности носителя была приготовлена путем последовательной обработки дегидроксилированного при 550 или 700°C нафена, магнийорганическим соединени-

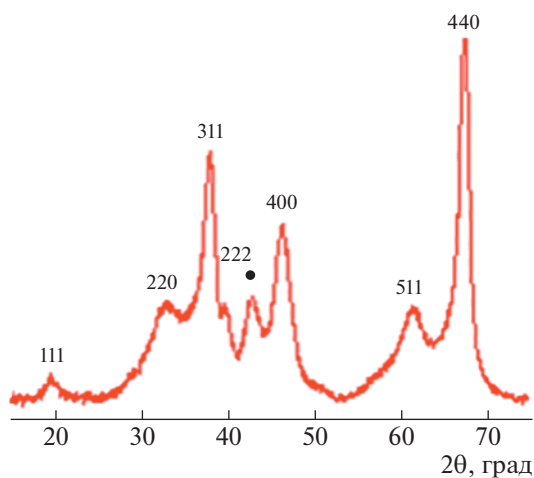
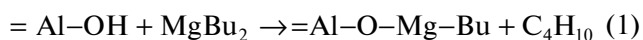
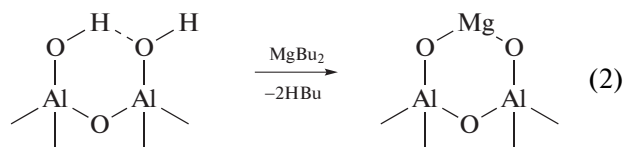


Рис. 2. Рентгенограмма образца нафена.

ем MgBu_2 , а затем TiCl_4 . Наиболее вероятной реакцией, приводящей к закреплению магнийорганического соединения на поверхности нафена, является взаимодействие MgBu_2 с группами OH подложки. Действительно, данные ИК-спектры диффузного отражения, представленные на рис. 3, показывают, что после обработки нафена раствором MgBu_2 исчезает полоса 3790 см^{-1} и уменьшается интенсивность полос 3745 и 3690 см^{-1} . Это указывает на преимущественное взаимодействие MgBu_2 с терминальными μ_1 -ОН-группами (3790 см^{-1}) по реакции (1) с образованием $=\text{Al-O-Mg-Bu}$



Также MgBu_2 может взаимодействовать с водородно-связанными группами OH по реакции (2) с образованием $\text{Mg-(O-Al}\equiv)_2$ -групп:



Образующиеся по реакции (1) поверхностные соединения магния содержат бутильную группу, которой соответствует появление полос поглощения в области $2750\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, характеризующих валентные колебания C–H групп $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$.

Содержание магния в таком образце составляет 1460 мкмоль Mg/г (табл. 1, опыт 1). Обработка системы нафен– MgBu_2 четыреххлористым титаном приводит к закреплению титана ($1100\text{ мкмоль-Ti/гНФ}$). В полученном на поверхности нафена катализаторе молярное отношение $\text{Ti} : \text{Mg}$ составляет 0.8 (табл. 1, опыт 2).

Снижение температуры дегидроксилирования нафена приводит к уменьшению концентрации магния и титана в катализаторе (табл. 1, опыт 3).

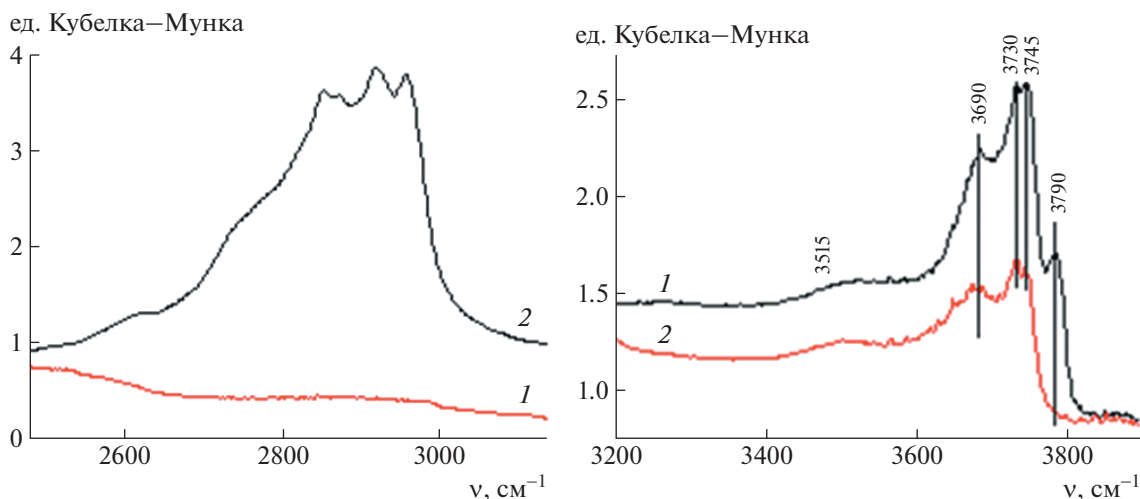
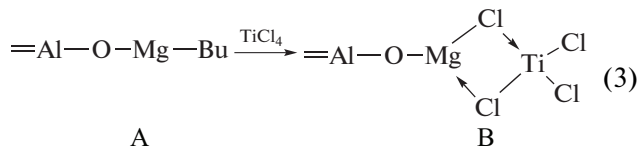


Рис. 3. ИК-спектры диффузного отражения нафена, дегидроксилированного при 700°C (1) и образца 1 после нанесения MgBu₂ (2).

Мольное отношение Ti : Mg в таком катализаторе также снижается до 0.63.

Известно [20, 21], что повышение температуры дегидроксилирования носителя приводит к снижению количества μ₂- и μ₃-(ОН)-групп и водородно-связанных групп ОН. Это означает, что в образце нафен (700)/MgBu₂ образуется меньше групп Mg–(O–Al≡)₂, чем в образце нафен (550)/MgBu₂. Эти Mg–(O–Al≡)₂ группы не реагируют с TiCl₄, что является, по-видимому, одной из причин снижения мольного отношения Ti : Mg в образце нафен (550)/титан-магниевый катализатор.

Полученные данные позволяют предполагать, что поверхностное магнийорганическое соединение А, образующееся по реакции (1), взаимодействует с TiCl₄. При этом происходит восстановление TiCl₄ и формируется катализатор, включающий оксихлорид магния и трихлорид титана, закрепленного на поверхности нафена:



В условиях полимеризации при взаимодействии соединения В с сокатализатором AlEt₃ образуются активные центры, содержащие алкилированные соединения Ti³⁺, с участием которых происходит полимеризация этилена, приводящая к образованию ПЭ на поверхности нафена.

В целом формирование каталитической системы на поверхности нафена в результате его обработки MgBu₂ и TiCl₄ можно рассматривать как образование титан-магниевого активного компо-

нента, близкого по составу известным титан-магниевым катализаторам, содержащим в своем составе TiCl₃ и MgCl₂.

Исследование процесса формирования и состава каталитической системы нафен/LFeCl₂

На рис. 4 приведены ИК-спектры диффузного отражения СО, адсорбированного при комнатной температуре на исходный нафен и катализатор нафен/LFeCl₂, полученный нанесением комплекса LFeCl₂ на нафен, дегидроксилированный при 700°C. В спектре исходного нафена содержится широкая полоса в области 2150–2250 см⁻¹, характеризующая льюисовские кислотные центры. Разложением этой полосы на индивидуальные компоненты были выделены три полосы 2220, 2198 и 2190 см⁻¹, по положению близкие к γ-Al₂O₃ (рис. 4, спектр 1) [20–22].

В оксидах алюминия, прокаленных при температурах выше 500°C, обычно выделяют четыре типа льюисовских кислотных центров [19–21]. Они характеризуются в ИК-спектрах адсорбированного СО полосами в областях 2178–2182 (L-1),

Таблица 1. Данные о процентном содержании Ti и Mg (мкмоль/г нафена) в системах, полученных нанесением MgBu₂ и TiCl₄ на нафен

Опыт, №	Температура дегидроксилирования T _д , °C	Mg, %	Ti, %	Мольное отношение Ti : Mg
1	700	3.50	0	–
2	700	3.21	5.26	0.82
3	550	2.86	3.68	0.63

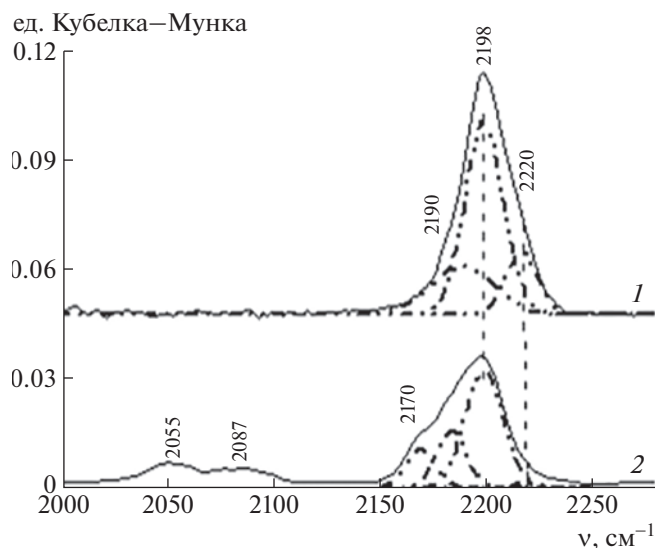


Рис. 4. ИК-спектры диффузного отражения CO, адсорбированного на нафен, дегидроксилированный при 700°C (1) и LFeCl₂/нафен (2). CO адсорбирован при 20°C. ИК-спектр диффузного отражения газовой фазы CO был вычтен из ИК-спектра диффузного отражения спектра образцов нафена и LFeCl₂/нафен.

2185–2195 (L-2), 2203–2210 (L-3) и 2225–2240 см⁻¹ (L-4). Первые три центра (L-1, L-2, L-3), наиболее вероятно, относятся к координационно-ненасыщенным атомам алюминия в октаэдрическом окружении (Al₆O), а L-4 – к координационно-ненасыщенным атомам алюминия в тетраэдриче-

ском или пентаэдрическом окружении (Al₅ или Al_{пент}).

После нанесения комплекса LFeCl₂ на нафен в спектре полоса 2220 см⁻¹ исчезает, интенсивность полос 2198 и 2190 см⁻¹ снижается (рис. 4, спектр 2). Эти изменения указывают на взаимодействие комплекса с льюисовским кислотным центром носителя. Кроме того в спектре появляется новые полосы поглощения 2055, 2087, 2170 см⁻¹. Согласно работе [14], полоса 2070 см⁻¹ может характеризовать монокарбонильные комплексы CO, а полоса 2055 и 2087 см⁻¹ – дикарбонильные комплексы с LFeCl₂, закрепленные на поверхности нафена.

Полученные данные показывают, что закрепление комплекса LFeCl₂ на поверхности нафена (нанооксида алюминия с волокнистой структурой) происходит в результате взаимодействия комплекса с сильными льюисовскими кислотными центрами нафена. Такой механизм закрепления комплекса LFeCl₂ был установлен нами ранее в работе [16] при исследовании процесса закрепления комплекса LFeCl₂ на поверхности оксида алюминия и силикагеля, модифицированного введением алюминия в оксидной форме.

Полимеризация этилена на катализаторах нафен/титан-магниевый катализатор и нафен/LFeCl₂

Данные о полимеризации этилена на системе нафен/титан-магниевый катализатор при варьировании ряда условий полимеризации представлены в табл. 2. Видно, что каталитическая

Таблица 2. Некоторые характеристики системы титан-магниевый катализатор/нафен

Опыт, №	T _д , °C	P(H ₂), атм	Выход ПЭ, гПЭ/г нафена	Активность, кгПЭ/(ммольTi·ч)	M _w , кг/моль	M _w /M _n	M _n , кг/моль
1	550	—	1140	1.5	—	—	900
2	700	—	1190	1.1	—	—	1500
3	550	2.0	130	0.4	130	5.9	—
4*	700	2.0	410	0.1	125	6.0	—

*Температура полимеризации 40°C. Условия полимеризации: титан-магниевый катализатор/нафен, загрузка 0.03 г, давление этилена 4 атм, 80°C, гептан 250 мл, триэтилалюминий – 4 ммоль/л, опыты 1, 2 – 30 мин, опыты 3, 4 – 1 ч.

Таблица 3. Данные о полимеризации этилена системы LFeCl₂/нафен (содержание Fe 0.2 мас. %, 36 ммоль/г нафена)

Опыт, №	P(H ₂), атм	Выход ПЭ, гПЭ/г нафена	Активность, гПЭ/(ммольFe ч)	M _n , кг/моль	M _w , кг/моль
1	—	30	1.7	400	—
2	0.5	25	1.4	—	99

Примечание. Условия полимеризации: давление этилена 5 атм, 80°C, гептан 200 мл, триизобутилалюминий – 0.125 ммоль/л, опыт 1 – 2 ч, опыт 2 – 1 ч.

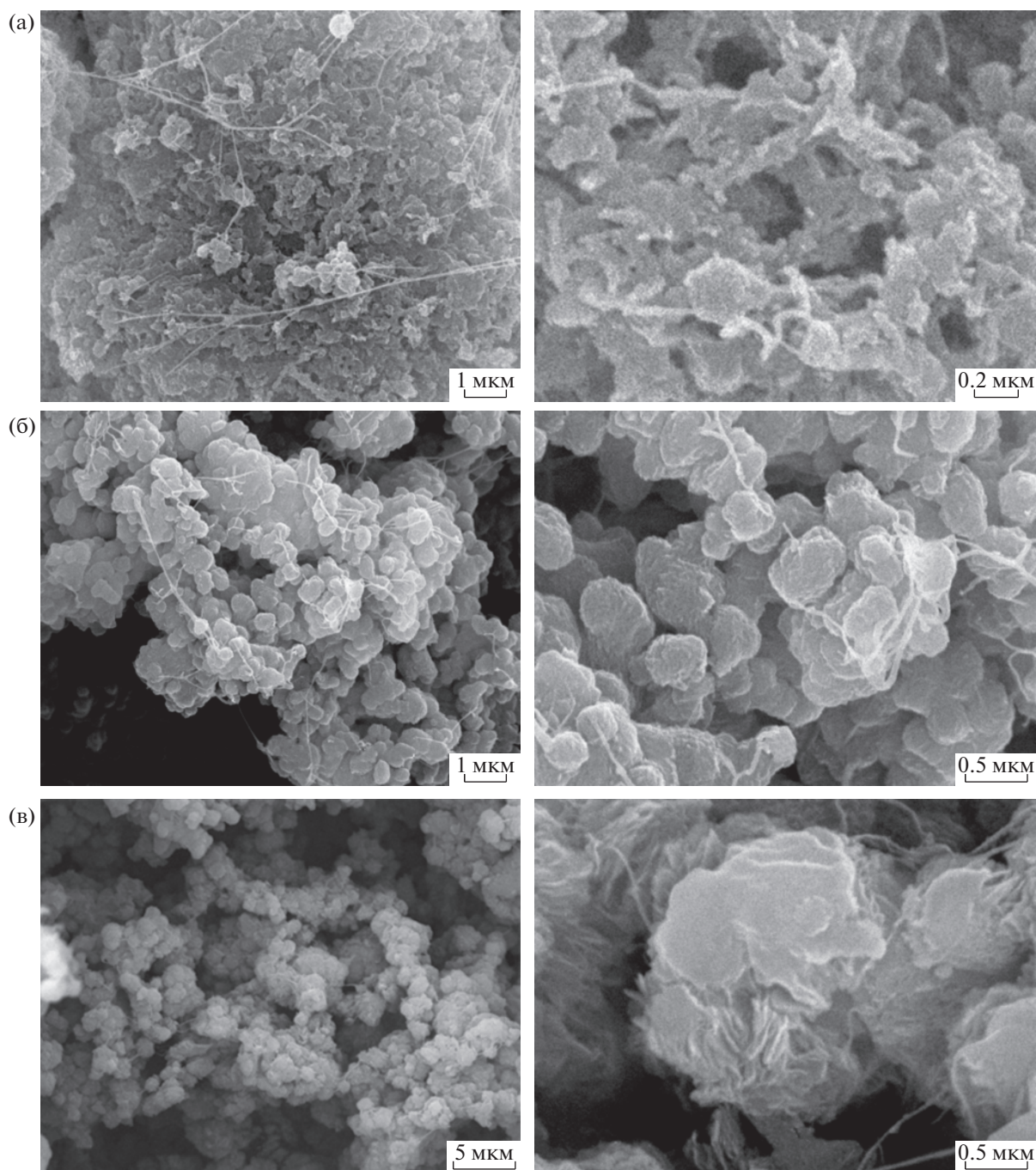


Рис. 5. СЭМ-фотографии ПЭ, полученных на системе титан-магниевого катализатора/нафтен. Условия полимеризации: давление этилена 4 атм, 80°C, гептан 250 мл, AlEt_3 4 ммоль/л. Образец – табл. 2, опыт 4. Пояснения в тексте.

система, образующаяся на поверхности носителя, обладает высокой активностью (0.1–1.5 кгПЭ/ммольTi·ч), которая зависит от условий полимеризации. При этом в случае полимеризации при 80°C в отсутствие водорода образуется полимер с высокой ММ ($M_n = (9–15) \times 10^2$) (табл. 2, опыты 1, 2). При снижении температуры полимеризации до 40°C образуется сверхвысокомолекулярный ПЭ ($M_n = 6.2 \times 10^3$) (табл. 2, опыт 5).

Введение водорода в процесс синтеза позволяет получить полимер с пониженной ММ (125–130) (табл. 2, опыты 3, 4). Можно отметить, что полидисперсность ПЭ, получаемого на системах нафен/титан-магниевого катализатора, соответствует величинам M_w/M_n , характерным для традиционных титан-магневых катализаторов [23].

Таким образом, полученные нами данные показывают, что можно получать композиты

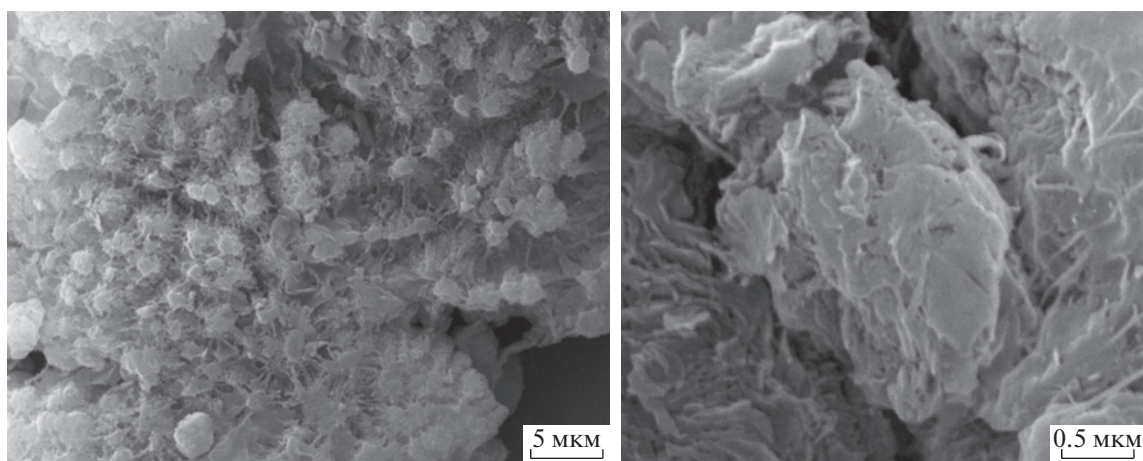


Рис. 6. СЭМ-фотографии ПЭ, полученного на катализаторе LFeCl_2 /нафен. Образец – табл. 3, опыт.

ПЭ/нафен с высоким выходом при использовании титан-магниевого катализатора, закрепленного на поверхности нафена. Варьируя условия полимеризации (введение водорода, температура реакции), можно регулировать молекулярную массу полимерной части композита.

Данные о полимеризации этилена на катализаторе LFeCl_2 /нафен представлены в табл. 3. Эта каталитическая система имеет существенно более низкий выход ПЭ на грамм нафена по сравнению с системой титан-магний катализатор/нафен. Основной причиной этого является низкое содержание комплекса LFeCl_2 на поверхности носителя (36 мкмоль Fe /нафен LFeCl_2 /г нафена, табл. 3) по сравнению с системой титан-магний катализатор/нафен (770–1100 мкмоль/г нафена, табл. 1). Активность комплекса LFeCl_2 , закрепленного на поверхности нафена, составляет 1.4–1.7 кг ПЭ/(ммоль $\text{Fe} \cdot \text{ч}$), что близко к активности титан-магниевого катализатора, закрепленного на нафене.

Исследование процесса формирования и морфологии полиэтилена, образующегося на поверхности нафена

Для исследования процесса формирования и морфологии ПЭ, образующегося при полимеризации на поверхности нафена были получены образцы с разным выходом полимера (от 5.6 до 410 г ПЭ/г нафена). Полимеризацию проводили без водорода, выход полимера регулировали, варьируя продолжительность полимеризации. На рис. 5 представлены СЭМ-фотографии полученных композитов с различным выходом ПЭ. Видно, что при низком выходе ПЭ (5.6 г ПЭ/г нафена, рис. 5а) образуются частицы, морфология которых резко отличается от морфологии исходного нафена. Помимо волокон наблюдается образование округлых частиц диаметром 200–300 нм. При

увеличении выхода полимера до 18 г ПЭ/г нафена (рис. 5б) размер округлых частиц увеличивается до 300–500 нм. Практически весь полимер состоит из таких частиц при очень небольшом содержании волокон диаметром менее 100 нм. При дальнейшем увеличении выхода полимера до 410 г ПЭ/г нафена (рис. 5в) происходит укрупнение частиц до 1000–2000 нм. Видно, что они имеют рыхлую структуру и состоят из перепутанных волокон диаметром 30–50 нм. Вероятно, эти волокна образуются в результате формирования полимера на поверхности волокон нафена, имеющих диаметр менее 5 нм (рис. 1б).

СЭМ-фотографии ПЭ, полученного на системе LFeCl_2 /нафен с выходом 30 г ПЭ/г нафена (табл. 3, опыт 1) представлены на рис. 6. Видно, что как и в случае ПЭ, полученного на системе титан-магний катализатор/нафен полимер состоит из округлых частиц диаметром около 1000 нм. Эти частицы выглядят рыхлыми, будучи сформированными из волокон диаметром менее 40 нм.

Таким образом, данные СЭМ показывают, что для обеих каталитических систем полимеризация протекает на поверхности нафена с образованием композитов в виде волокон. При этом волокна композитов ПЭ/нафен при выходе более 20 г ПЭ/г нафена образуют рыхлые частицы, диаметр которых растет с увеличением выхода полимера.

Распределение наночастиц нафена в ПЭ было исследовано методом ПЭМ (рис. 7). Видно, что волокна нафена распределены в ПЭ в виде отдельных частиц диаметром 10 нм и длиной 50–200 нм или в виде небольших ассоциатов. Аналогичный результат был получен в работе [5]. Авторы наблюдали неоднородное распределение частиц нафена в этилен-пропиленовом сополимере, полученном на гомогенном катализаторе $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ /изобутилалюмоксан в присутствии нафена.

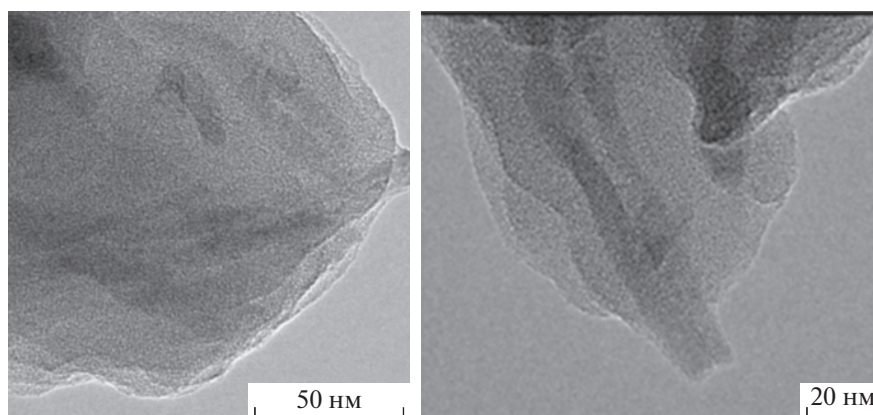


Рис. 7. ПЭМ снимок ПЭ, полученного на системе титан-магний катализатор /нафен (18 гПЭ/г нафена).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены композиционные материалы путем полимеризации этилена *in situ* на катализаторах двух типов, закрепленных на поверхности нафена. Первый катализатор (титан-магний катализатор) был получен путем последовательного закрепления магнийорганического соединения $MgBu_2$ и $TiCl_4$ на нафене. Второй — закреплением 2,6-бис-[1-(2,6-диметилфенилимино)этил]пиридил дихлорида $Fe(II)$ на поверхности нафена.

Оба катализатора имеют высокую активность в полимеризации этилена и позволяют получать композиционные материалы с различным содержанием нафена.

В случае обоих катализаторов ПЭ образуется на поверхности нановолокон нафена диаметром менее 5 нм с формированием волокон композита ПЭ/нафен диаметром 30–50 нм. Эти волокна образуют макрочастицы округлой формы, размер которых растет с увеличением выхода ПЭ и достигает диаметра 1–2 мкм при выходе полимера 410 г ПЭ/г нафена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа Сибирского отделения Российской академии наук (проект АААА-А21-121011490008-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abedi S., Abdouss M.* // Appl. Catalysis A. 2014. V. 475. P. 386.
2. *Móczó J., Pukánszky B.* // J. Industr. Eng. Chem. 2008. V. 14. P. 535.
3. *Kovaleva N.Yu., Brevnov P.N., Grinev V.G., Kuznetsov S.P., Posdnyakova I.V., Chvalun S.N., Sinevich E.A., Novokshonova L.A.* // Polymer Science A 2004. V. 46. № 6. P. 651.
4. *Barranco-García R., Ferreira A.E., Rosário Ribeiro M., Lorenzo V., García-Peñase A., Gómez-Elvira J.M., Pérez E., Cerrada M.L.* // Polymer. 2018. V. 151. P. 218.
5. *Bravaya N.M., Galiullin A.N., Saratovskikh S.L., Panin A.N., Faingol'd E.E., Vasil'ev S.G., Bubnova M.L., Volkov V.I.* // J. Appl. Polym. Sci. 2017. № 44678.
6. *Barrera E.G., dos Santos J.H.Z.* // Molec. Catal. 2017. V. 434. P. 1.
7. *Zhong F., Schwabe J., Thomann R., Mülhaupt R.* // Macromol. Rapid Commun. 2019. № 401900015.
8. *Zdanovich A.A., Semikolenova N.V., Kuznetsov V.L., Matsko M.A., Moseenkov S.I., Zakharov V.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2019. № 48212.
9. *Kutuzov M.* Pat. 2013/0192517 A1. USA. 2013.
10. *Aghayan M., Hussainova I., Gasik M., Kutuzov M., Friedman M.* // Thermochim. Acta. 2013. V. 574. P. 140.
11. *Saunders Z., Noack C.W., Dzombak D.A., Lowry G.V.* // J. Nanopart. Res. 2015. V. 17. P. 140.
12. *Bravaya N.M., Saratovskikh S.L., Panin A.N., Faingol'd E.E., Zharkov I.V., Babkina O.N., Vasil'ev S.G., Bubnova M.L., Volkov V.I., Lobanov M.V.* // Polymer. 2019. V. 174. P. 114.
13. *Semikolenova N.V., Panchenko V.N., Paukshtis E.A., Matsko M.A., Zakharov V.A.* // Molec. Catal. 2020. V. 486. № 110878.
14. *Semikolenova N.V., Zakharov V.A., Paukshtis E.A., Danilova I.G.* // Top. Catal. 2005. V. 32. P. 77.
15. *Britovsek G.J., Bruce M., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., Mastroianni S., Mc Tavish S.J., Redshaw C., Solan G.A., Stromberg S., White A.J.P., Williams D.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 8728.
16. *Semikolenova N.V., Panchenko V.N., Paukshtis E.A., Matsko M.A., Zakharov V.A.* // Molec. Catal. 2020. V. 486. № 1. 10878.
17. *Kustov L.M.* // Top. Catal. 1997. V. 4. P. 131.
18. *Tsybulya S.V., Kryukova G.N.* // Phys. Rev. B 2008. V. 77. № 024112.
19. *Tsyganenko A.A., Filimonov V.N.* // Spectrosc. Lett. 1972. V. 5. № 12. P. 477.
20. *Hadjiivanov K.* // Adv. Catal. 2014. V. 57. P. 99.
21. *Busca G.* // Catal. Today. 2014. V. 226. P. 2.
22. *Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H.* // J. Catal. 2004. V. 226. P. 54.
23. *Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Cherepanova S.V., Zakharov V.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. № 16. P. 2545.