

УДК 541(64+128)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ
ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА — НАТТА
МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

*Минскер К. С., Ельяшевич А. М., Янборисов Б. М.,
Санголов Ю. А.*

Методом Монте-Карло изучена физическая адсорбция $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ и $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ на поверхности кристалла трихлорида титана. Найдено, что формирование активных центров полимеризации обусловливается природой металлоорганического соединения и характером его расположения на поверхности кристалла.

В настоящее время строение активных центров гетерогенных катализаторов Циглера — Натта и процесс их образования изучены недостаточно. Особенный интерес представляет взаимодействие компонентов катализатора, в результате которого образуются активные центры.

Процесс образования активного центра мы будем рассматривать как трехстадийный.

Первая стадия взаимодействия металлоорганического соединения (МОС) с кристаллом галогенида переходного металла должна заключаться в физической адсорбции соединения на поверхности кристалла, не сопровождающейся перестройкой электронной структуры компонентов и обусловленной кулоновскими и дисперсионными силами. Разумно считать, что частота прохождения последующих неравновесных стадий реакции на определенном активном центре пропорциональна равновесной заселенности этого центра на стадии физической адсорбции.

Второй стадией является химическая адсорбция металлоорганических соединений на кристалле переходного металла [1]. Основную роль в этом случае должны играть обменные силы, вызывающие перераспределение зарядов и изменение строения компонентов и их расположения относительно друг друга. Процесс химической адсорбции является неравновесным и ведет к образованию из центров физической адсорбции активных центров полимеризации.

Взаимодействие мономера с активным центром может вызывать дополнительную перестройку активных центров [2], и поэтому его можно рассматривать как третью стадию.

В работах [3, 4] для систем TiCl_3 — МОС (R_2AlCl , BeR_2 , MgR_2 , NaR ; $\text{R}=\text{CH}_3$) была определена геометрия центров физической адсорбции и рассчитаны соответствующие значения минимумов потенциальной энергии. Относительная заселенность центров была принята пропорциональной гиббсовской термодинамической вероятности нахождения МОС в минимумах. Однако при этом принимали во внимание только глубину потенциальных ям, но не их форму. Для того чтобы получить ответ на вопрос, насколько заселенность центров определяется значением энергии в минимуме, формой минимума, а также определить, насколько сохраняется ориентация МОС вблизи минимума, мы предприняли расчет ряда систем методом Монте-Карло.

При моделировании системы методом Монте-Карло молекулу помещали в определенное положение относительно кристалла и последовательно изменяли это положение путем изменения координат молекулы на небольшие случайные величины. Если при этом энергия уменьшалась, молекула перемещалась в новое положение с вероятностью 1, если энергия увеличивалась на величину ΔE , то с вероятностью $\exp(-\Delta E/RT)$ [5]. Такая процедура обеспечивала время нахождения молекулы в различных положениях, пропорциональное гиббсовским весам.

При розыгрыше конфигураций методом Монте-Карло молекулу МОС рассматривали как твердое тело, положение которого относительно кристалла определяли декартовыми координатами его центра x , y , $z=x$ и углами Эйлера α , β , γ . Пробную конфигурацию с энергией E' (x' , α' , β' , γ') определяли таким образом, чтобы обеспечить равноправие всех возможных ориентаций молекулы при равной энергии

$$x'_i = x_i + \Delta x (2\xi_i - 1) \quad i=1, 2, 3$$

$$\alpha' = \alpha + \Delta \alpha (2\xi_4 - 1)$$

$$\beta' = \arccos[\cos \beta + \Delta \beta (2\xi_5 - 1)]$$

$$\gamma' = \gamma + \Delta \gamma (2\xi_6 - 1)$$

Здесь ξ – псевдослучайные числа, равномерно распределенные на $[0, 1]$; Δx , $\Delta \alpha$, $\Delta \beta$ – максимальные приращения соответственно декартовых координат, углов Эйлера α и γ и косинуса угла β , энергию E вычисляли по работе [3]. Были приняты значения $\Delta x = 0,005$ нм, $\Delta \alpha = 0,1$ рад и $\Delta \beta = 0,05$, что обеспечивало наилучшую сходимость результатов.

Строили цепь Маркова из 220 000 конфигураций, причем усреднение проводили после отбрасывания первых 20 000 конфигураций, что обеспечивало независимость результатов от выбора начального положения. Обрабатывали каждую пятидесятую конфигурацию. Так как каждая конфигурация определялась координатами x_1 , x_2 , x_3 , α , β , γ и мы имели ранее найденные [3, 4] конфигурации, соответствующие минимумам энергетической поверхности x_1^m , x_2^m , x_3^m , α^m , β^m , γ^m , то каждую конфигурацию можно было отнести к какому-либо минимуму по наименьшему из расстояний

до минимумов $r = \left[\sum_{i=1}^3 (x_i - x_i^m)^2 \right]^{1/2}$. Суммированием числа конфигураций, отнесенных таким образом к определенному минимуму, определяли процент попадания МОС в минимум или время нахождения МОС в области этого минимума. Это соответствовало доле данного центра в общем балансе. По данным отнесения подсчитывали также частоту переходов из одного минимума в другой. Нужно отметить, что отнесение по вышеуказанному принципу можно рассматривать только как нулевое приближение, справедливое при условии, что молекула МОС находится преимущественно вблизи минимумов.

Для контроля правильности отнесения, а также для изучения поведения МОС в окрестности минимумов, для каждого из них были найдены вероятность попадания в шаровой слой радиуса $r - W(r)$ и плотность вероятности $W(r)/r^2$. Для этой цели вокруг каждого минимума проводили несколько сфер, радиусы которых последовательно увеличивали на Δr , и подсчитывали число попаданий в каждый слой между сферами. Затем эти величины нормировали на число конфигураций, попавших в этот минимум. Для конфигураций, попавших в слой, определяли средние значения углов Эйлера α , γ и их дисперсии с целью оценки ориентации МОС.

Моделирование физической адсорбции МОС на кристалле $\alpha\text{-TiCl}_3$ проводили только для B -разновидности края пластины [3]. Это обусловлено тем, что в системах с A и C -разновидностями пластины кристалла минимумы являются гораздо более мелкими, время пребывания молекулы МОС в них мало и соответствующими центрами можно пренебречь.

По вышеприведенной схеме были рассмотрены три модели (табл. 1). Для каталитической системы $\text{BeR}_2 - \text{TiCl}_3$, расчет методом Монте-Карла проведен для двух систем параметров потенциала Леннарда – Джонса. Это связано с тем, что при использовании потенциала, найденного квантовохимическими методами [6] (модель I), и потенциала, вычисленного по энергиям сублимации и скимаемости кристалла [7] (модель II), геометрия центров аналогична в обоих случаях и их термодинамические вероятности

Таблица 1

Рассчитываемые модели каталитических систем на основе TiCl_3

Модель	МОС	Глубина потенциала, кДж/моль	Энергии минимумов (кДж/моль)			
			1	2	3	4
I	BeR_2	9,6	-61,5	-61,5	-55	-55
II	BeR_2	33	-86	-86	-77,7	-77,7
III	R_2AlCl	33	-127,5	-127,5	-119,5*	-119,5*

* В модели III существует один минимум.

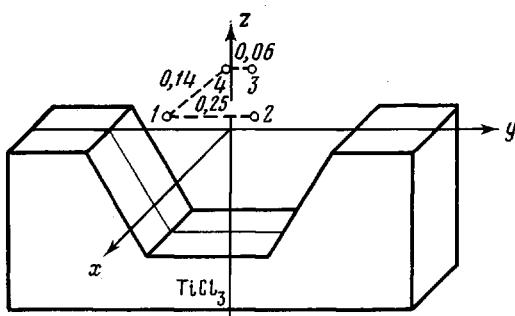


Рис. 1. Схема расположения минимумов в катализитической системе $\text{BeR}_2\text{-TiCl}_3$ (расстояния между минимумами приведены в нм)

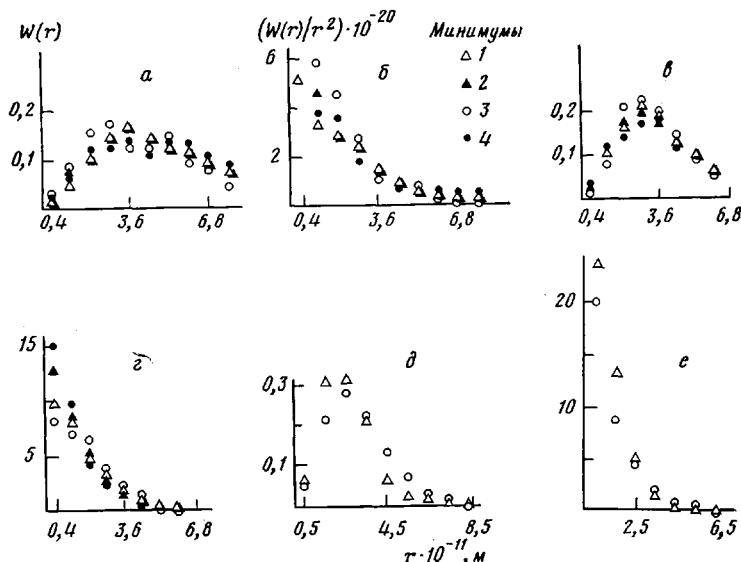


Рис. 2. Распределения, описывающие форму минимумов: вероятность нахождения в шаровом слое $W(r)$ и плотность вероятности $W(r)/r^2$.
а, б – $\text{BeR}_2\text{-TiCl}_3$ (модель I), в, г – $\text{BeR}_2\text{-TiCl}_3$ (модель II), д, е – $\text{R}_2\text{AlCl-TiCl}_3$ (модель III)

различаются несущественно [4]. Отнесение проводилось только к четырем наиболее глубоким минимумам, так как остальные минимумы являются очень мелкими и система практически в них не находится. Минимумы 1 и 2, 3 и 4 попарно симметричны (рис. 1). В модели III системы $\text{R}_2\text{AlCl-TiCl}_3$ было выделено три таких минимума (табл. 1).

Расчет модели I показал, что форма потенциальных ям для всех четырех минимумов близка, несмотря на то, что глубины их различны (рис. 2, а, б). Это подтверждает справедливость определения заселенности центров физической адсорбции по значению энергии в минимуме.

В работе [4] выявлено, что центры 1 и 2 при дальнейшей перестройке могут быть ответственны за стереоспецифическую полимеризацию α -олефинов. Время, проводимое BeR_2 в этих центрах (или их заселенность), по расчетам методом Монте-Карло составляет 94% при температуре 300 К. Это хорошо согласуется с оценкой термодинамической вероятности их появления и экспериментальными данными [4].

Из рис. 2, а, б следует, что молекула BeR_2 закреплена на центре достаточно свободно и, по-видимому, возможна ее миграция по поверхности кристалла трихлорида титана. Ориентация BeR_2 в потенциальной яме также не является жестко фиксированной (рис. 3, а). Как видно из табл. 2, число переходов между различными парами минимумов разное, из чего можно предположить, что барьеры между минимумами неодинаковы. Барьер между первым и вторым минимумами выше, чем барьеры между

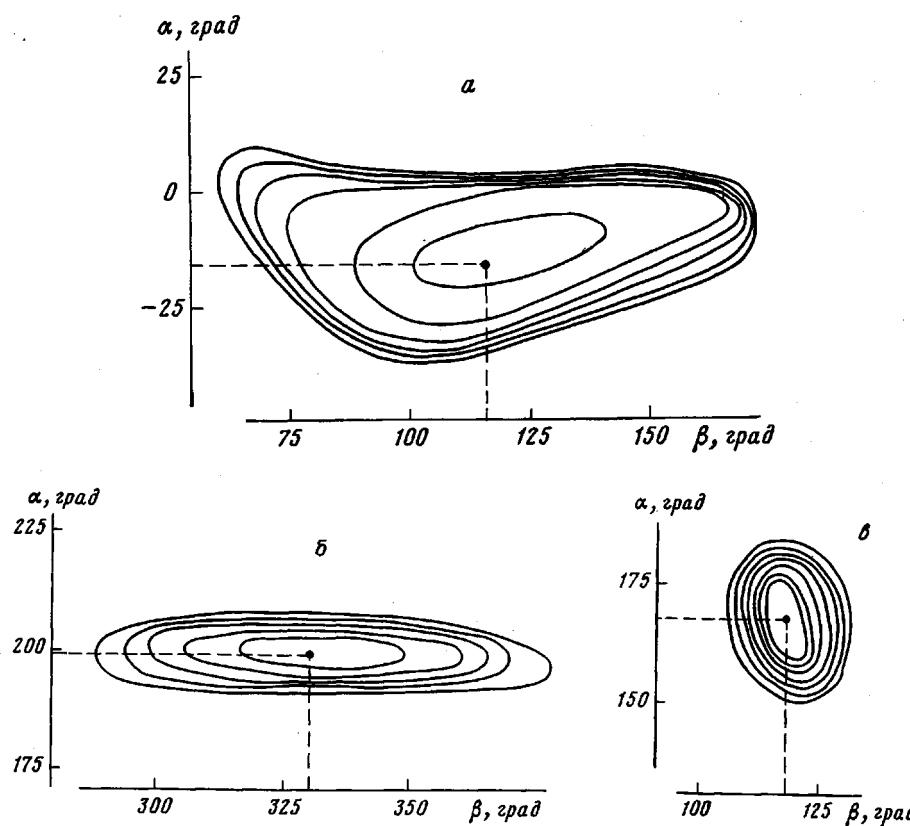


Рис. 3. Сечение $E(\alpha, \beta)$ в минимуме: a – $\text{BeR}_2\text{-TiCl}_3$ (модель I); b – $\text{BeR}_2\text{-TiCl}_3$ (модель II); c – $\text{R}_2\text{AlCl}\text{-TiCl}_3$ (модель III). Эквидиэнергетические поверхности проведены через 2,5 кДж/моль

первым и четвертым (вторым и третьим) и третьим и четвертым минимумами.

Положение центров физической адсорбции при расчете модели II практически совпадает с положением центров, рассмотренных выше, однако характер энергетической поверхности существенно другой. Минимумы в этой модели глубже (табл. 1), барьеры между минимумами выше, что видно по меньшему числу переходов между минимумами (табл. 2). Как и для модели I, в этом случае форма минимумов 1(2) и 3(4) совпадает, хотя минимумы стали уже (рис. 2, $в$, $г$). Равновесная заселенность центров 1 и 2 составила 96 %. Молекула BeR_2 относительно жестко закреплена на поверхности трихлорида титана, сохраняя ориентацию даже на значительных расстояниях от центра (рис. 3, $б$). Это подтверждается также малым значением углов Эйлера. Так, дисперсия угла α составляет около 1 рад до расстояний 0,05 нм от центра, тогда как при свободном вращении она равна 3,29 рад. Для этой модели миграция молекулы BeR_2 по поверхности кристалла трихлорида титана сильно затруднена. По-видимому, стереоспецифические активные центры полимеризации должны иметь достаточно стабильную геометрию, чтобы обеспечить фиксацию мономера в определенном положении перед его внедрением в полимерную цепь. Поэтому мы предполагаем, что модель II, в которой использованы параметры потенциала взаимодействия, вычисленные по энергии сублимации и сжимаемости кристалла [7], является более вероятной.

Этот вывод подтверждается расчетами модели III катализатора, содержащего R_2AlCl . Поведение МОС в области минимума на примере минимумов 1 и 3 показано на рис. 2, $д$, $е$. Практически молекула R_2AlCl не удаляется от центра на расстояние более чем 0,045 нм, т. е. она жестко закреплена на поверхности кристалла. Ориентация молекулы МОС в минимуме является строго фиксированной (рис. 3, $в$) и сохраняется до достаточно

Таблица 2

Число переходов между минимумами в катализитической системе
 $\text{BeR}_2 - \alpha\text{-TiCl}_3$ при 300 К для модели I

Мини- мум, №	Число переходов между минимумами			
	1	2	3	4
1	—	10(0)	1(0)	28(1)
2	10(0)	—	34(2)	3(0)
3	6(0)	35(2)	—	57(20)
4	23(1)	2(0)	63(19)	—

Примечание. Цифры в скобках — значения для модели II.

больших расстояний, что следует из малой дисперсии угла Эйлера α , равной 0,4 рад.

Барьеры в рассчитываемой модели катализатора $\text{R}_2\text{AlCl} - \text{TiCl}_3$ настолько высоки, что при принятой методике расчета молекула МОС, попав в один из минимумов, не может перейти в другой. Поэтому не представляется возможным непосредственно определить равновесные заселенности центров. Нужно отметить, что оценка заселенности по энергии в минимумах [3] в данном случае справедлива, так как форма минимумов является сходной (рис. 2, ∂ , e).

В результате расчетов методом Монте-Карло доказана справедливость определения заселенности центров физической адсорбции в исследуемых системах по энергии в минимуме. По-видимому, молекула МОС жестко фиксируется на поверхности трихлорида титана, сохраняя свою ориентацию. Миграция молекулы МОС по поверхности кристалла сильно затруднена. Таким образом, подтверждается развиваемое положение [4], что на стадии физической адсорбции определяется количественный состав центров, которые в дальнейшем процессе хемосорбции могут преобразоваться в стереоспецифические активные центры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rodriguez L. A. M., Van Looy H. M. J. Polymer Sci. A, 1966, v. 1, № 4, p. 1951.
2. Boor J. Macromolec. Rev., 1967, v. 2, № 2, p. 184.
3. Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Пономарев О. А., Янборисов В. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2259.
4. Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Янборисов В. М., Пономарев О. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 11, с. 836.
5. Замалин В. М., Норман Г. Э., Филинов В. С. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977. 228 с.
6. Liu B., McLean A. D. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 5, p. 3418.
7. Interatomic Potentials and Simulation of the Lattice Defects / Ed. P. G. Gehlen, J. R. Beeler, R. I. Jaffee, N. Y.: Plenum Press, 1972. 782 p.

Башкирский государственный
университет

Поступила в редакцию
19.VII.1981

STUDY OF THE INTERACTION OF COMPONENTS OF HETEROGENEOUS
 ZIEGLER-NATTA CATALYSTS BY MONTE CARLO METHOD
Minskier K. S., Yel'yashhevich A. M., Yanborisov V. M., Sangalov Yu. A.

Summary

The physical adsorption of $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ onto the surface of titanium trichloride crystal has been studied by Monte Carlo method. The formation of active centres of polymerization was found to be related with the nature of organometallic compound and with the type of its disposition on the surface of the crystal.