

УДК 541(64+127):547.313.2

## КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ПРОБЛЕМА ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ГОМОГЕННЫХ ЦИГЛЕРОВСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ. СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ И ПОЛИМЕТИЛАЛЮМОКСАНА<sup>1</sup>

© 1995 г. Э. А. Фушман, А. Д. Марголин, С. С. Лалаян, В. Э. Львовский

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 01.09.94 г.

Дан обзор современных представлений о строении активных центров каталитических систем на основе соединений циркония и полиметилалюмоксана и рассмотрены кинетические закономерности полимеризации олефинов на этих системах. На основе известных, а также полученных в данной работе кинетических данных о полимеризации этилена и квантово-химических расчетов развиты новые представления о путях формирования и строении многокомпонентного активного центра. Построены кинетические модели полимеризации, позволяющие с единых позиций объяснить экспериментальные закономерности процесса, такие, как переход от одного характера кинетических зависимостей к качественно другому при непрерывном изменении концентраций компонентов, а также проанализировать возможности различных методов измерения числа активных центров и констант скорости роста полимерной цепи.

### ВВЕДЕНИЕ

С начала 80-х годов стремительно развиваются исследования каталитических систем циглеровского типа, состоящих из металлоорганического комплекса циркония (Zr) и полиметилалюмоксана (МАО). Это связано как с высокой эффективностью полимеризации на таких системах [1 - 6], так и с возможностью получения в их присутствии стереорегулярных полиолефинов [7 - 9] и различных сополимеров [10]. Стимулом для исследования таких систем служит и их гомогенность, которая позволяет надеяться на более детальное по сравнению с гетерогенными системами изучение строения и путей формирования активных центров.

Закономерности кинетики полимеризации олефинов на этих системах разнообразны и сильно зависят от соотношения компонентов. Характерным является чрезвычайно большой избыток одного из компонентов (МАО), причем максимальная каталитическая эффективность достигается при МАО: Zr = 10<sup>2</sup> - 10<sup>4</sup>.

В настоящее время предложены и изучены различные модели активного центра этой системы, как упрощенные, так и приближающиеся по строению к реальным каталитическим частицам.

Однако исходя из предложенных двухкомпонентных (Zr + МАО) моделей центров и построенных на их основе кинетических моделей не удается с единой точки зрения объяснить все многообразие кинетических закономерностей, не привлекая каждый раз новые предположения.

Цель настоящей работы – обзор теоретических и экспериментальных подходов и результатов, полученных при изучении систем Zr + МАО, экспериментальное исследование системы в широком диапазоне концентраций компонентов, построение многокомпонентного активного центра, а также математических моделей его формирования и полимеризации и сопоставление этих моделей с экспериментальными данными.

### СТРОЕНИЕ АКТИВНОГО ЦЕНТРА И ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ НА ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ МАО + ЦИРКОНОЦЕН

Высокая каталитическая активность присуща системам, включающим различные органические соединения циркония, и несколько возрастает в ряду Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > Zr(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> < Cp<sub>2</sub>Zr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> < Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> < Cp<sub>2</sub>Zr[CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> < Ind<sub>2</sub>Zr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (при [Al] : [Zr] ≈ 10<sup>4</sup>, [Zr] ≈ 10<sup>-7</sup> моль/л) [4].

Указанные выше соединения циркония содержат σ-связь Zr-C, которая в соответствующем лигандном окружении становится “рабочей” связью

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09618) и Международного научного фонда (грант NEA 000).

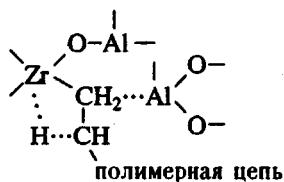
катализического центра. Часто и не менее успешно в качестве исходного компонента используются соединения циркония, не содержащие  $\sigma$ -связь  $Mt-C$  [1, 5, 6, 11 - 19], например  $Cp_2ZrCl_2$ . В этом случае она образуется при взаимодействии соединения циркония с другими компонентами системы.

Центральный вопрос теории катализической полимеризации – строение активного центра, которое должно обеспечивать подход олефина к переходному металлу и одновременно препятствовать быстрому обрыву цепи. Рост цепи на комплексных катализаторах Циглера–Натта – сложный процесс; его основными стадиями являются (в соответствии с представлениями, предложенными Натта и сотр. [20] и в настоящее время общепринятыми) обратимая координация молекулы олефина с атомом переходного металла посредством образования  $\pi$ -комплекса и последующее ее внедрение по  $\sigma$ -связи  $Mt-C$  [21, 22].

Кратко остановимся на существующих точках зрения о строении активных центров полимеризации в системах цирконоцен + МАО.

Каминский, с именем которого связывают этот класс катализаторов, приводит несколько вероятных структур активного центра. В одной из его моделей активный центр типа сандвича образован донорно-акцепторными связями  $Zr$  с  $O$  и  $Al$  в двух соседних цепях МАО [1]; в другой модели МАО располагается, как спираль в энзимах, вокруг переходного металла, взаимодействуя с атомом  $Zr$  ( $O \cdots Zr \cdots O$ ) и его цикlopентадиенильными группами ( $Al \cdots Cp-Zr-Cp \cdots Al$ ) [2].

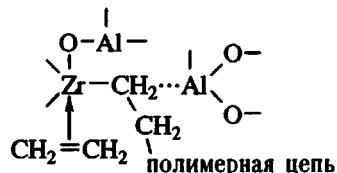
В более поздней работе [3] Каминский предложил такую модель центра:



В этой модели имеется фрагмент  $Zr-O-Al$ , который наблюдался экспериментально [3] при изучении системы  $Cp_2ZrCl_2 + MAO$  методом EXAFS. Предполагалось [3], что он образуется при регенерации активного центра.

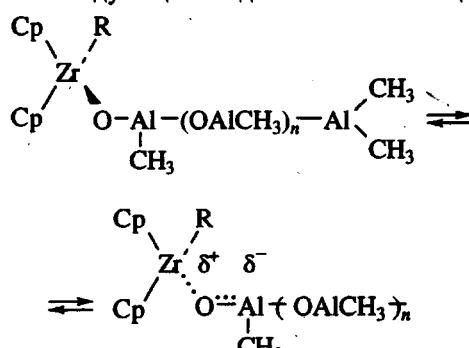
Согласно работе [3], образование структур  $Zr-O-Al$  приводит к смещению электронной плотности от атома  $Zr$  к кислороду, способствуя тем самым образованию мостика  $Zr \cdots H \cdots C$ . В процессе полимеризации мостиковый водород замещается

на олефин, который сначала образует  $\pi$ -комплекс с  $Zr$



а затем внедряется в связь  $Zr-C$ .

Со структурой  $Zr-O-Al$  связывают активность катализической системы и в работе [4], где предложены следующие модели активного центра:



Таким образом, предполагается [3, 4], что активация соединения переходного металла происходит в результате локализации дополнительного положительного заряда на атоме металла и вокруг него.

Надо сказать, что на уровне гипотез такой механизм активации предлагался почти одновременно с открытием циглеровских катализаторов, причем основой для этой точки зрения послужило изучение систем, содержащих соединения  $Ti$ . Уже в 1959 г. Бреслоу и Ньюбург предполагали, что в катализической системе  $Cp_2TiCl_2 + AlEt_2Cl$  образуется комплекс со связью  $Ti-C$ , электронодефицитность переходного металла в котором способствует координации мономера, обеспечивая тем самым его последующее встраивание в  $\sigma$ -связь, т.е. рост цепи [23]. На примере этих же систем в 60-х годах Шиловым, Дьячковским и др. [24 - 27] была предложена и развита концепция об ионах как активных центрах циглеровского катализа полимеризации. В рамках этой концепции удалось объяснить корреляцию скорости полимеризации на системах  $Cp_2TiCl_2 + AlR_2Cl$  с электропроводностью и интерпретировать некоторые кинетические закономерности, в частности пропорциональность между скоростью реакции и  $[Ti]^{1/2}$ .

С тех пор соображения о приобретении и(или) увеличении катализической активности с возрастанием электрофильности переходного металла в комплексах развиваются и конкретизируются в теоретических и экспериментальных работах [19, 22, 28 - 62].

Помимо катионных комплексов, являющихся продуктами диссоциации более сложных ком-

плексов, рассматривались также комплексы, практически не распадающиеся на ионы, но имеющие локализованный заряд у атома переходного металла. К последним относятся комплексы с электроноакцепторными лигандами, образующиеся, например, при замене стабилизирующего Ср-кольца на галоид [42], при введении в Ср-кольцо таких заместителей, как  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  [46], при присоединении к одному из лигандов кислоты Льюиса [22], или протонированные комплексы [41], образующиеся при взаимодействии исходного или промежуточного комплекса переходного металла с сопряженной кислотой Бренстеда.

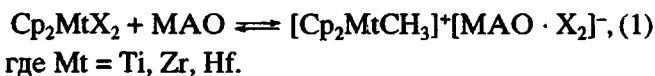
В течение 80 - 90-х годов было синтезировано и идентифицировано с помощью РСА [28, 30, 31, 47 - 57] много различных катионных (А, Б) и катионоподобных (cation-like) (В) комплексов:



(Mt = Ti, Zr; фрагменты X и Y (в ряде случаев  $\text{X}_2$ ) отражают индивидуальность исходного соединения и представляют собой Ср-, Ind-группы или их производные, противоионом  $\text{An}^-$  в структурах А и Б является объемный анион типа  $\text{BPh}_4^-$ ; L = THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{OPh}$  и др.).

Многие из этих комплексов оказались эффективными в реакции полимеризации олефинов, и это в свою очередь явилось стимулом для синтеза такого рода соединений.

В настоящее время популярна точка зрения, согласно которой катионные и катионоподобные активные центры полимеризации образуются и в каталитической системе циркоцен + МАО [19, 28 - 30, 48 - 50, 55 - 60, 63]. Полагают, например [19], что ионная пара образуется в результате реакции



Гипотеза о катионной природе активного центра в этих системах основана на ряде наблюдений и расчетов; некоторые из них приведены ниже.

Согласно Разави и др. [50, 55], доводом в пользу образования катионного комплекса в системе циркоцен + МАО служит одинаковая микроструктура и ММ полипропилена, полученного как на системе  $[\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{CH}_3)_2-\eta^5-(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{Zr}(\text{CH}_3)_2] + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ , в которой с высокой степенью вероятности образуется активный катионный комплекс  $[\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{CH}_3)_2-\eta^5-(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCH}_3]^+$ , так и на системе, содержащей МАО.

В пользу образования катионоподобного комплекса при взаимодействии  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  с МАО свидетельствует, по мнению авторов работы [48], обнаруженное ими изменение хим. сдвига в спек-

трах ПМР протонов группы  $\text{CH}_3$ , связанной с циркоием. Аналогичное изменение происходит при образовании катионоподобного комплекса  $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ . Исчезновение упомянутого выше сигнала после добавления этилена к этой системе в твердой фазе [48] указывает на внедрение мономера по связи  $\text{Zr}-\text{CH}_3$  в катионоподобном комплексе.

К помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показано [58], что взаимодействие исходных циркоценов с МАО приводит к образованию новых, более электронодефицитных, соединений циркония. На основе сопоставления данных РФЭС с анализом изотопного состава метана, выделяющегося при образовании активного центра из МАО и циркоцена  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  (образуется  $\text{CD}_3\text{H}$ , когда используют  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  с дейтерированными метильными группами, и  $\text{CH}_3\text{D}$  в случае  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  и МАО, полученного из  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ), авторы [58] считают, что идет реакция с образованием катиона  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)^+$ , аниона ( $^-\text{O}-\text{MAO}$ ) и метана<sup>2</sup>.

И наконец, согласно квантово-химическим расчетам [32 - 39, 44, 45, 61, 62], в катионных или протонированных электронодефицитных структурах каталитического комплекса, включающих переходный металл, не только облегчается образование комплекса этого металла с олефином, но и связь Mt-C в них более активна по отношению к координированному олефину, чем в нейтральных структурах.

Наиболее точные расчеты реакции внедрения этилена на очень простых моделях каталитической частицы вида  $\text{MtH}_n-\text{CH}_3$  ( $n = 0 - 2$ ) и  $\text{Mt}-\text{CH}_3^+$  для различных переходных (на примере металлов второго ряда переходных элементов) и непереходных металлов [36 - 38] хорошо согласуются с результатами изучения более сложных моделей [33 - 35, 39, 61, 62] и, главное, позволяют выявить факторы, определяющие изменение величины энергии переходного состояния реакции внедрения в ряду различных металлов при переходе от нейтральной к заряженной формам.

Согласно работам [36 - 38], среди валентных  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -атомных орбиталей (АО) переходного металла, обеспечивающих его связь с этиленом и алкильной группой в переходном состоянии реакции внедрения, наименее выгодно использование  $s$ -АО. Электроны на этих орбиталях вызывают отталкивание между металлом и находящимся в его координационной сфере олефином.

<sup>2</sup> Отметим, однако, что метан такого же изотопного состава должен выделяться и при образовании из тех же компонентов (один из которых дейтерирован) активного центра другого строения (содержащего группу  $\text{Zr}-\text{O}-\text{Al}$ ), который можно назвать протонированным центром. Об этом будет сказано ниже.

Наиболее выгодно использование *d*-АО, поскольку они способны обеспечить связывающее взаимодействие одновременно и с олефином, и с алкильной группой. *p*-АО металла основной группы также способны обеспечить такое взаимодействие, но оно, как это показано для моделей  $\text{Al}-\text{CH}_3^+$ ,  $\text{Mg}-\text{CH}_3^+$  и  $\text{Si}-\text{CH}_3^+$  [37], оказывается менее эффективным.

Переходные металлы имеют *d*-АО, однако не каждый металл способен легко предоставить их для организации переходного состояния. Если металл имеет возможность с малыми затратами энергии<sup>3</sup> перейти в валентное состояние, в котором *d*-АО доступны для образования связи и одновременно не задействованы *s*- и *p*-АО или по крайней мере снижено количество находящихся на них электронов, то переходное состояние реакции внедрения для такого металла характеризуется низкой энергией.

Для атомов переходных металлов, расположенных в начале серии, основным каналом понижения энергии переходного состояния реакции внедрения является гибридизация *s*-АО со свободными *d*-АО. Заселение свободных *d*-АО закрывает этот канал, и энергия переходного состояния повышается: согласно расчетам моделей  $\text{Mt}-\text{CH}_3$ , при переходе от Nb к Mo – на 57.3 кДж/моль.

Присоединение дополнительных лигандов с электроноакцепторными свойствами понижает энергию переходного состояния для металлов, расположенных в начале серии. Как показывает расчет, при переходе от модели  $\text{Zr}-\text{CH}_3$  к  $\text{H}_2\text{Zr}-\text{CH}_3$  такое понижение составляет 29.7 кДж/моль и обусловлено понижением числа *s*-электронов как путем их прямого переноса на лиганд, так за счет гибридизации *s*-АО циркония главным образом с его свободными *p*-АО при образовании ковалентных связей. Еще более существенное снижение энергии переходного состояния реакции внедрения происходит при переходе к модели  $\text{Zr}-\text{CH}_3^+$  (на 123 кДж/моль). Оно достигается за счет прямого удаления части *s*-электронов при образовании иона, а также за счет снижения “энергетической цены”, которую ион должен “платить” за использование своих свободных *d*-АО при орга-

<sup>3</sup> В случае простейших безлигандных моделей эти затраты определяются двумя вкладами [36, 64]: энергией промотирования изолированного атома или иона в состояние, в котором он способен образовать *d*-связь (это состояние может быть и основным), и потерей части *d–d*-обменной энергии (*s–d*-обменная энергия существенно меньше) между электроном, образующим ковалентную связь, и остальными электронами высокоспиновой открытой *d*-подобо-лочки. Этот вклад особенно велик для металлов, расположенных в середине ряда переходных элементов, так как они имеют наибольшее число *d*-электронов с одинаковым спином.

низации переходного состояния реакции внедрения.

Неэмпирические расчеты разного уровня точности (реакции внедрения этилена на более реальных моделях, таких, как  $\text{Cl}_2\text{ZrCH}_3^+$ ) приводятся в работах, посвященных теоретическому исследованию вопросов регио- и стереоселективности.

Так, в работе [35] проведен теоретический анализ взаимодействия этилена с ионом  $\text{SiH}_2\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3^+$  без учета влияния каких-либо других частиц. Расчет показал, что этилен координируется на ионе с выделением энергии  $E_1 = -138$  кДж/моль. Затем, преодолев невысокий энергетический барьер ( $E_2 - E_1 = 25$  кДж/моль), система преобразуется в конечный продукт внедрения этилена с энергией  $E_3 = -159 \dots -167$  кДж/моль. Качественно близкие результаты (сильно экзотермическое координирование этилена и невысокий активационный барьер стадии внедрения мономера) теоретически получены и для других комплексов Zr и Ti:  $\text{Cl}_2\text{ZrCH}_3^+$  [39],  $\text{Cl}_2\text{TiCH}_3^+$  [34, 61],  $\text{Cp}_2\text{TiCH}_3^+$  [61].

Большая экзотермичность образования  $\pi$ -комплекса указывает на высокую химическую активность иона и отсутствие стерических затруднений, что, конечно, облегчает присоединение мономера. Однако столь высокая химическая активность может привести и к реакциям, прерывающим рост цепи, например к  $\beta$ -элиминированию. Более того, перераспределение в реагирующей системе энергии, выделяющейся при образовании  $\pi$ -комплекса, может способствовать активации отдельных связей и их разрыву в направлении, исключающем рост цепи.

Экспериментальное изучение реакции иона  $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3^+$  с этиленом в газовой фазе и анализ промежуточных стадий этой реакции показали, что после первого внедрения дальнейшего роста цепи не происходит, а образуется  $\text{Cp}_2\text{ZrC}_3\text{H}_5^+$  с выделением водорода [65].

Излишняя химическая активность иона, из-за которой реакция ион + этилен идет в нежелательную сторону, как полагают [36, 39, 44], должна уменьшиться в присутствии противоиона и растворителя.

Стабилизирующее рост цепи влияние противоиона можно понять уже из анализа расположения атомов в окрестности активного центра полимеризации. Структуры, образующиеся при взаимодействии ионов  $\text{Cl}_2\text{TiCH}_3^+$  или  $\text{Cp}_2\text{TiCH}_3^+$  с этиленом, имеют вакансию для координации атома переходного металла с олефином и с водородом при  $\beta$ -углеродном атоме цепи, что способствует  $\beta$ -элиминированию; присутствие в этой же системе противоиона  $\text{AlCl}_4^-$  препятствует

подходу  $\beta$ -атома углерода к атому переходного металла [44, 45].

Для полимеризации олефинов на системе Zr + MAO, как и вообще на катализаторах циглеровского типа, характерны сложные кинетические закономерности. Например, в одних случаях активность катализатора ( $w/[Zr]$ ) не зависит от  $[Zr]$  [15, 18] и слабо зависит от  $[MAO]$  [2, 17]. В других случаях активность пропорциональна  $[MAO]$ , но падает с увеличением  $[Zr]$  [4, 17, 18]. Наблюдались колоколообразная ("bell-shape") [15, 60] и S-образная [15] зависимости скорости полимеризации  $w$  от концентрации одного из компонентов; области концентраций компонентов каталитической системы, где полимеризация идет со скоростью, практически не зависящей от  $[Zr]$  или от  $[MAO]$  [6]; случаи, когда  $w$  пропорциональна концентрации MAO и обратно пропорциональна концентрации циркония [66].

Характерной особенностью рассматриваемых катализаторов является чрезвычайно большой избыток MAO, необходимый для эффективного протекания полимеризации. Если, как это общепринято, концентрацию MAO оценивать по количеству атомов алюминия в нем, то  $[Al_{MAO}] : [Zr] = q \approx 10^3$ .

Замена полиметилалюмоксана на тетраметилалюмоксан  $((CH_3)_2Al)_2O$  приводит к исчезновению каталитической активности [4].

Для обсуждаемых систем Zr + MAO кинетика имеет специфическую, характерную для циглеровского катализа невоспроизводимость, заключающуюся в том, что данные различных серий опытов и тем более у разных авторов часто не согласуются даже качественно, в то время как внутри каждой серии опытов имеется удовлетворительная воспроизводимость результатов. Подобный разброс кинетических характеристик наблюдался, в частности, Шиловым и сотр. [25, 26] при изучении механизма инициирования полимеризации этилена на системе  $Cp_2TiCl_2 + Al(CH_3)_2Cl$ . Невоспроизводимость результатов авторы связывали с обнаруженным ими влиянием неконтролируемых примесей на концентрацию ионов каталитических комплексов. Для систем Zr + MAO невоспроизводимость результатов опытов связывалась с чувствительностью химических свойств MAO к способам его получения, хранения, очистки и т.п. [2, 4, 46].

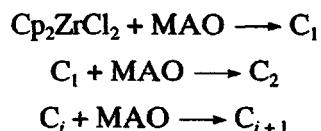
Можно отметить, что для систем Zr + MAO (как и для других систем циглеровского типа) имеются определенные трудности при интерпретации результатов измерения концентрации центров роста цепи различными методами (например, использующими маркеры  $^{14}CO$  и ROT) [15].

Существуют также противоречия в данных о влиянии добавок  $Al(CH_3)_3$  на полимеризационную активность систем Каминского: в одних случаях

добавка  $Al(CH_3)_3$  не влияет на активность [4, 17], в других уменьшает ее [4, 15], в третьих увеличивает [66].

Таким образом, имеется целое семейство кинетических закономерностей, которые до сих пор не удалось описать с единой точки зрения, хотя отдельные из них получили объяснение с различными позициями.

Например, Чин и Ванг [6] специфику кинетики связывают с существованием набора комплексов  $Cp_2ZrCl_2$  с одной, двумя и т.д. молекулами MAO



предполагая, что присоединение к комплексу еще одной молекулы MAO увеличивает активность центра; с ростом относительной концентрации MAO повышается доля более активных каталитических комплексов, содержащих несколько молекул MAO.

Необходимость большого избытка MAO в эффективных каталитических системах связывается также с низкой константой равновесия образования активного центра [19], с функцией MAO как улавливателя вредных примесей [2, 15], с предотвращением разрушения каталитического комплекса [15, 17] и т.д.

Более подробный анализ кинетических закономерностей, ряд новых экспериментальных данных и теоретических соображений, приведенных в следующих разделах данной работы, заставил нас сделать вывод, что поиски структуры двухкомпонентного активного центра систем Zr + MAO бесперспективны. Активный центр в этих системах многокомпонентен. Он образуется и состоит не только из Zr и MAO, как это рассматривается в приведенных выше (и других) схемах его строения, но и из других сокатализаторов. На основе кинетических и спектроскопических данных, а также квантово-химических расчетов ниже рассматриваются строение, пути и кинетические схемы формирования такого многокомпонентного центра полимеризации, состоящего из основных (Zr и MAO) и дополнительных ( $Al(CH_3)_3$ ,  $H_2O$ ) компонентов. Последние часто не вводятся отдельно в каталитическую систему, а содержатся в виде неконтролируемых примесей в MAO, растворителе и других компонентах.

Построенные в соответствии с представлением о многокомпонентном активном центре, кинетические модели объясняют с единой точки зрения сложные и противоречивые с первого взгляда закономерности полимеризации на системах Zr + MAO. Например, существование нескольких концентрационных областей, в которых имеются качественно различные зависимости скорости

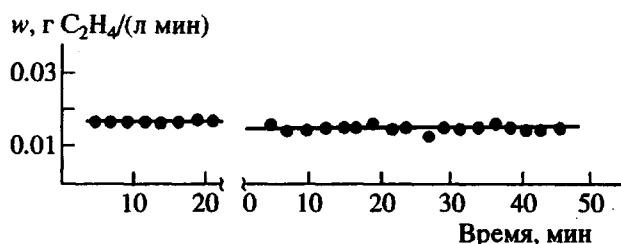


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации этилена на системе  $Cp_2ZrCl_2 + MAO$  от продолжительности реакции.  $[Al_{MAO}] = 5.5 \times 10^{-2}$  моль/л;  $[Zr] = 4 \times 10^{-5}$  моль/л;  $p_{C_2H_4} = 290$  мм рт. ст.,  $20^\circ C$ , толуол.

полимеризации от концентрации основных и дополнительных компонентов, объясняет отмеченную выше специфическую невоспроизведимость результатов, а также дает ключ для понимания результатов определения концентрации активных центров полимеризации, проведенных различными методами.

#### СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ $Cp_2ZrCl_2 + MAO$ И $(Cp_2ZrCl)_2O + MAO$

С целью выявления особенностей формирования активного центра полимеризации для класса катализаторов цирконоцен + МАО проведено сравнительное изучение полимеризации этилена на двух различных цирконоценах в одинаковых условиях эксперимента и в чрезвычайно широком диапазоне концентраций компонентов.

##### Система $Cp_2ZrCl_2 + MAO$

Исследования кинетики полимеризации на системе  $Cp_2ZrCl_2 + MAO$  и родственных ей ранее в основном были проведены в условиях, когда зависимость скорости полимеризации от времени  $w(t)$  имеет сложный характер и проходит, как правило, через максимум.

В настоящей работе удалось найти условия эксперимента, когда полимеризация протекает со скоростью, не меняющейся во времени в ходе всего периода наблюдений. Более того, после выдержки системы без мономера в течение нескольких суток скорость полимеризации при введении свежей порции мономера практически не изменяется по сравнению с прежним уровнем (рис. 1).

Так как стационарный характер кинетики облегчает трактовку результатов, основные серии опытов были проведены при  $20^\circ C$ , когда стационарность имела место (при повышенных температурах, выше  $40^\circ C$ , становится заметным па-

дение скорости по мере протекания процесса). При  $20^\circ C$  постоянство скорости полимеризации во времени наблюдается и после "мгновенного" изменения скорости, вызванного добавлением новой порции катализатора.

Стационарность полимеризации, конечно, интересное и достойное специального анализа явление, поскольку, как показано с помощью ЭПР-спектроскопии, в процессе полимеризации происходит восстановление части  $Zr(IV)$  с образованием катализически неактивных соединений  $Zr(III)$ .

При условии восстановления части  $Zr$  стационарность может наблюдаться при малой скорости "гибели" активного центра, при регенерации активного центра, если концентрация активных центров определяется концентрацией (в определенных условиях) не  $Zr$ , а другого компонента, находящегося в недостатке по отношению к  $[Zr]$ .

Первые две причины очевидны, а третья менее традиционна, но она попадает в круг основных представлений, развивающихся в данной работе.

Полимеризацию проводили в таких же условиях, как в работе [67]. В опытах, где в процессе полимеризации вводились дополнительные порции катализатора, подача очередной порции длилась 5 - 10 с. Полученная нами в широком диапазоне  $[Zr]$  (от  $5 \times 10^{-7}$  до  $5 \times 10^{-4}$  моль/л) зависимость  $w([Zr])$  при  $[MAO] = \text{const}$  приведена на рис. 2 (кривая I). При выбранной концентрации МАО ( $[Al_{MAO}] = 0.05$  моль/л) восходящая ветвь соответствует  $[Zr] = 5 \times 10^{-7} - 8 \times 10^{-5}$  моль/л. Затем ( $8 \times 10^{-5} < [Zr] < 3 \times 10^{-4}$  моль/л) кривая зависимости  $w([Zr])$  проходит через плавный максимум; при дальнейшем увеличении концентрации  $Zr$  скорость уменьшается. Дополнительные опыты показали, что при  $[Zr] = 2 \times 10^{-2}$  моль/л полимеризация не идет.

На начальном, восходящем, участке кривой I (рис. 2) скорость слабо зависит от  $[Al_{MAO}]$ : увеличение концентрации МАО в 3 раза не привело к ее заметному изменению. Скорость реакции в окрестности максимума  $w([Zr])$  возрастает с увеличением концентрации МАО линейно (рис. 3).

Таким образом, наблюдается несколько областей, плавно переходящих одна в другую, с различным характером зависимости от начальных концентраций компонентов катализатора.

При отношении  $[Al_{MAO}] : [Zr]$ , большем некоторой критической величины  $q^*$ , скорость полимеризации не зависит от  $[MAO]$  и увеличивается с ростом  $[Zr]$ ; при меньших отношениях  $[Al_{MAO}] : [Zr] = q < q^*$  скорость полимеризации не зависит от  $[Zr]$ , но заметно повышается с ростом  $[MAO]$ . В условиях наших опытов  $q^* \approx 500$ . Более точно,  $q^{**} < q < q^*$ , где  $q^*$  и  $q^{**}$  ограничивают данную область с двух сторон.

Существование рассмотренных двух областей объясняет кажущиеся противоречия в опубли-

кованных ранее работах по изучению кинетики полимеризации на этой системе. Указанные противоречия можно связать с тем, что одни данные получены в области  $q > q^*$ , другие – в области  $q < q^*$ . Так, согласно работе [2]  $w \sim [Zr]$  и слабо изменяется при изменении [МАО] ( $w \sim [MAO]^{1/3}$ ), как и следует для области  $q > q^*$ ; по данным же работ [17, 18]  $w$  слабо зависит от [Zr] (при изменении [Zr] в 100 раз скорость реакции изменяется в 3 раза) и сильно зависит от [МАО] ( $w \sim [MAO]^{3/2}$ ), что характерно для области  $q < q^*$ .

Кроме этих двух областей, отмеченных также Чином и Хе [15], существует и третья область при  $q < q^{**}$ , где  $w$  заметно падает с увеличением [Zr], т.е. здесь имеет место резкое падение активности ( $w/[Zr]$ ) с повышением [Zr]. С этих позиций можно объяснить результаты опытов [66, 68], в которых наблюдалось уменьшение скорости полимеризации на системе  $Cp_2ZrCl_2 + MAO$  при увеличении концентрации циркона. Вблизи границ  $q = q^*$  и  $q = q^{**}$ , конечно, кинетиканосит промежуточный характер.

*Система  $(Cp_2ZrCl_2)_2O + MAO$ .  
“Предкатализатор” и его образование.  
“Кинетическая метка”*

Полимеризацию на системе  $(Cp_2ZrCl_2)_2O + MAO$  проводили в тех же условиях, что и на системе  $Cp_2ZrCl_2 + MAO$ . Полимеризация этилена после определенного индукционного периода (~15 мин) протекает с постоянной скоростью. Зависимость стационарной скорости полимеризации от концентрации циркония  $w([Zr])$  по форме близка к таковой для системы на основе  $Cp_2ZrCl_2$  (рис. 2). Более того, на восходящей ( $dw/d[Zr] > 0$ ) ветви<sup>4</sup> (при  $0 < [Zr] < 5 \times 10^{-5}$  моль/л) обе кривые  $w([Zr])$  совпадают. Далее, при  $[Zr] > 5 \times 10^{-5}$  моль/л кривая  $w([Zr])$  для системы на основе  $(Cp_2ZrCl_2)_2O$  лежит несколько ниже.

На участке с  $dw/d[Zr] > 0$  при прибавлении в ходе полимеризации свежей порции  $(Cp_2ZrCl_2)_2O$  четко виден индукционный период (характерное время выхода на новый стационарный режим ~ 15 мин), как и в начальный период реакции (рис. 4). В области, где  $dw/d[Zr] \approx 0$ , скорость полимеризации не чувствительна к добавлению во время опыта новых порций циркона. На спаде кривой  $w([Zr])$  после добавления  $(Cp_2ZrCl_2)_2O$  происходит “мгновенное” падение скорости полимеризации на новый стационарный уровень (рис. 5), т.е. в условиях наших опытов изменение

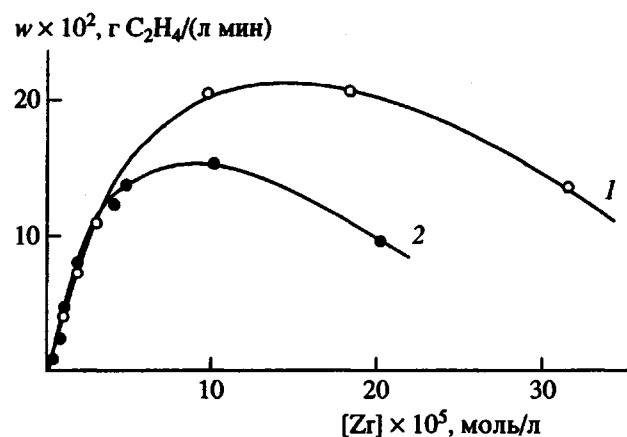


Рис. 2. Зависимость стационарной скорости полимеризации этилена на катализитических системах  $Cp_2ZrCl_2 + MAO$  (1) и  $(Cp_2ZrCl_2)_2O + MAO$  (2) от концентрации циркония.  $[Al_{MAO}] = 5 \times 10^{-2}$  моль/л;  $p_{C_2H_4} = 340$  мм рт. ст., 20°C, толуол.

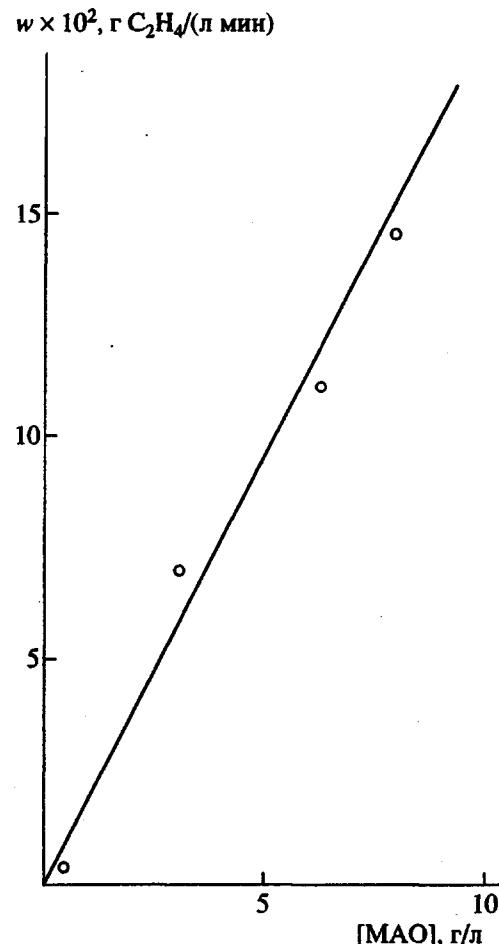


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации этилена на системе  $Cp_2ZrCl_2 + MAO$  от концентрации MAO при добавлении MAO в ходе полимеризации.  $[Cp_2ZrCl_2] = \text{const} = 10^{-4}$  моль/л;  $p_{C_2H_4} = 340$  мм рт. ст., 20°C, толуол.

<sup>4</sup> Поскольку  $dw/d[Zr]$  – размерная величина, зависящая от системы единиц, лучше пользоваться безразмерным показателем степени  $n$  в зависимости  $w \sim [Zr]^n$ . В этом случае  $([Zr]/w) \cdot dw/d[Zr] = n > 0$  ( $n \approx 1$ ).

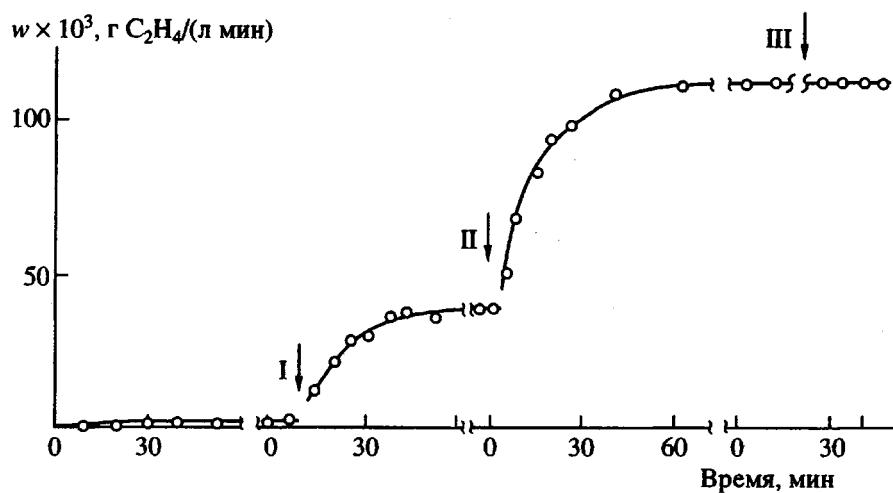


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации этилена от продолжительности реакции на системе  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O} + \text{MAO}$ . Начальная концентрация  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O} = 0.6 \times 10^{-6}$  моль/л. Стрелками показаны моменты импульсного добавления во время полимеризации новых порций  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$ . Введено дополнительно: I –  $3.5 \times 10^{-6}$  моль/л; II –  $8.7 \times 10^{-6}$  моль/л; III –  $13 \times 10^{-6}$  моль/л. Разрывы на оси абсцисс соответствуют интервалам времени 12, 24 и 3 ч соответственно.

скорости происходит за время, меньшее нескольких секунд, сопоставимое с временем ввода новой порции Zr.

Важно подчеркнуть, что если добавление  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$  только после заметного индукционного периода переводит скорость полимеризации

на новый стационарный уровень на участке с  $dw/d[\text{Zr}] > 0$ , то на участке с  $dw/d[\text{Zr}] < 0$  переход на новый стационарный режим происходит мгновенно. Это обстоятельство должно найти отражение в кинетической схеме формирования активного центра. Можно полагать, что за время переходного периода в области, где  $dw/d[\text{Zr}] > 0$ , происходит разрыв мостика Zr–O–Zr и образуется такой же катализитический центр, как и в системе на основе  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , обусловливая одинаковую скорость стационарной полимеризации на обеих системах. Мгновенное изменение скорости полимеризации означает, что в данном случае перестройка катализитического комплекса минут медленную стадию разрыва мостика. С первого взгляда такой вывод кажется парадоксальным, но ниже он будет пояснен на основе анализа конкретных кинетических схем и сопоставления этого анализа с результатами экспериментов.

Поскольку триметилалюминий является естественным спутником MAO [69] и имеются данные о его влиянии на изучаемый здесь процесс, были поставлены опыты, в которых этот компонент вводился во время полимеризации этилена на системе  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O} + \text{MAO}$ .

На участке кривой  $w([Zr])$ , где  $dw/d[\text{Zr}] > 0$ , и в районе максимума добавление  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  не влияло на скорость полимеризации. Однако на нисходящем участке кривой ( $dw/d[\text{Zr}] < 0$ ) добавление  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  приводило к мгновенному увеличению скорости полимеризации (рис. 5).

Разный характер влияния  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  на скорость полимеризации в зависимости от соотношения концентраций исходных компонентов снимает,

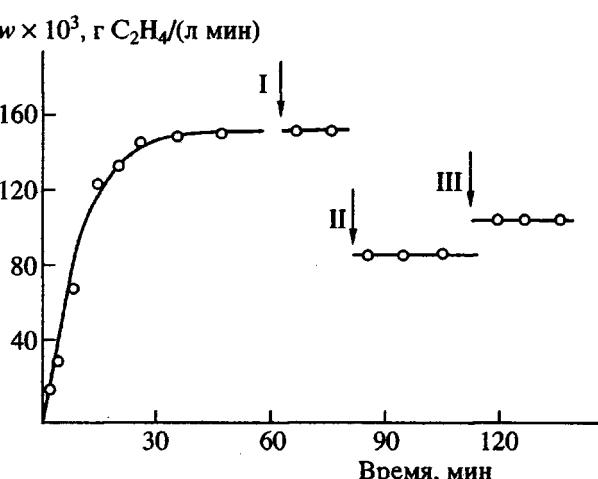


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации этилена от продолжительности реакции на системе  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O} + \text{MAO}$ . Начальная концентрация  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O} = 2.5 \times 10^{-5}$  моль/л. Стрелками показаны моменты импульсного добавления во время полимеризации новых порций  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$ , а также  $\text{AlMe}_3$ . Введено дополнительно  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$ : I –  $2.5 \times 10^{-5}$  моль/л; II –  $5.0 \times 10^{-5}$  моль/л; III –  $\text{AlMe}_3 14.5 \times 10^{-5}$  моль/л,  $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 340$  мм рт. ст.,  $20^\circ\text{C}$ , толуол.

хотя, может быть, не полностью, видимые противоречия, возникающие при сопоставлении результатов различных авторов, добавлявших  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  в полимеризационную систему  $\text{Zr} + \text{MAO}$ .

Для выяснения роли  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  в формировании активного центра было проведено сравнительное изучение методом ПМР смесей  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$ ,  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O} + \text{MAO}$ , а также  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{Al}(\text{CH}_3)_3$  и  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O} + \text{Al}(\text{CH}_3)_3$ . В качестве растворителя был использован бензол- $d_6$ . Концентрация цирконоцена при снятии спектров ПМР в связи с ограниченной чувствительностью метода была доведена до  $10^{-2}$  моль/л. Отношение концентраций компонентов в смесях с  $\text{MAO}$   $[\text{Al}_{\text{MAO}}] : [\text{Zr}] = 100 : 1$ , а в смесях с  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 - 1 : 1$  и  $3 : 1$ .

В спектрах ПМР (полученных при  $20^\circ\text{C}$ ) системы  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{Al}(\text{CH}_3)_3$  с малым содержанием алюминия наблюдались сигналы, свидетельствующие о присутствии  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  и  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ; химические сдвиги сигналов от протонов Ср-колец соответствовали литературным значениям для Ср-колец в этих соединениях, и, кроме того, наблюдались сигналы с хим. сдвигами, характерными для  $\text{CH}_3$ -групп в  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  и  $\text{Cp}_2(\text{CH}_3)\text{Cl}$  [70 - 72]. После увеличения содержания алюминия до  $3 : 1$  в системе оставалось только одно соединение циркония –  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ ; сигналы, соответствующие другим соединениям циркония, исчезали. Эти результаты совместимы с простейшей схемой алкилирования  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  trimetilалюминием до  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$



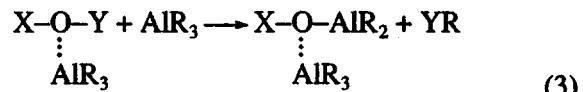
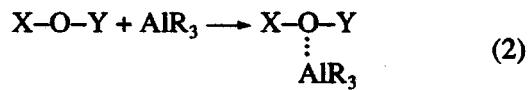
В системе  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O} + \text{Al}(\text{CH}_3)_3$  при  $[\text{Al}] : [\text{Zr}] = 1$  наблюдалось несколько соединений циркония, в том числе и те, которые присутствовали в системе  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , т.е.  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  и  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ . При увеличении содержания  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  до  $[\text{Al}] : [\text{Zr}] = 3$  через некоторое время после начала реакции в системе оставалось, как и при взаимодействии  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  с  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , только одно соединение циркония –  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ .

Отметим, что первое устойчивое соединение циркония, содержащее алкильную группу,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ , было получено Сертисом [73] именно при взаимодействии  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$  и  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  ( $[\text{Al}] : [\text{Zr}] = 1$ ).

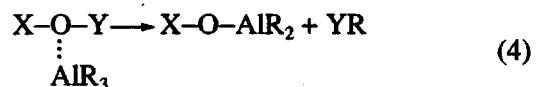
На основе данных ПМР, а также известных путей взаимодействия  $\text{AlR}_3$  с соединениями, содержащими кислородный мостик  $\text{X}-\text{O}-\text{Y}$  ( $\text{X}, \text{Y}$  – атомы Si, Al, C), можно предложить схему реакции  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$  с  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ .

Взаимодействие  $\text{AlR}_3$  с соединениями, содержащими мостик  $\text{X}-\text{O}-\text{Y}$ , например со сложными

эфирами  $\text{R}-\text{COOR}'$  [74] или диорганополисилоксанами  $(\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiO})_n$  [75], можно представить так:

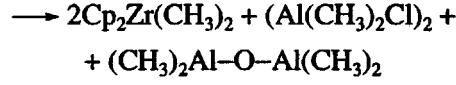
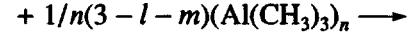
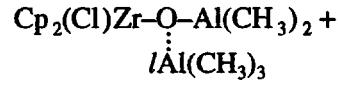
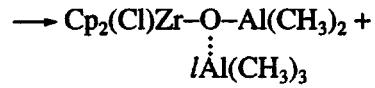
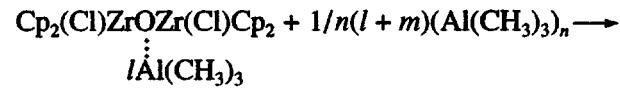
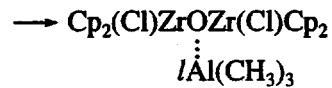
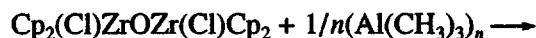


и(или)



В нашем случае, кроме процессов (2), (3), (4), происходит преобразование мостика  $\text{Zr}-\text{O}-\text{Al}$  в  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ , а также алкилирование цирконоцена.

Изучаемый процесс взаимодействия  $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$  с  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  разбивается, таким образом, на следующие стадии:



( $l = 0$  или  $1$ ,  $m = 0$  или  $1, n = 1, 2, 3$ ).

Эта схема реакций подробнее рассмотрена в работе [67].

В ПМР-спектрах системы  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O} + \text{Al}(\text{CH}_3)_3$  наблюдалась [67] хим. сдвиги, соответствующие следующим соединениям, участвующим в схеме (5):  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  ( $-0.28$  м. д.),  $((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl})_2\text{O}$  ( $6.03$  м. д. [70]),  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)_2$  (соответственно  $5.78$  и  $-0.62$  м. д.),  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  (соответственно  $5.74$  и  $0.44$  м. д.),  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  (соответственно  $5.74$  и  $-0.14$  м. д.).

В системах  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$  и  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O} + \text{MAO}$  при соотношении  $[\text{Al}_{\text{MAO}}] : [\text{Zr}] = 100$  набор соединений в смеси, судя по спектрам ПМР,

был близок к тому, который проявлялся в смесях указанных соединений циркония с  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , при  $[\text{Al}]:[\text{Zr}] = 1$ . Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что алкилирующим агентом в смесях цирконоцен + МАО может являться  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , всегда присутствующий в МАО.

Предположение о том, что в системе  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$  алкилирование цирконоцена происходит при его взаимодействии с  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , содержащимся в МАО, сделано также в работе [72] на основании сравнения ПМР-спектров МАО до и после подачи  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

Продуктами алкилирования являются  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  и  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ . Можно заключить, что эти же продукты образуются и в полимеризационных системах при других концентрациях цирконоцена и МАО, однако оценить соотношение их концентраций на основании данных ПМР затруднительно из-за того, что при спектральных исследованиях, как уже отмечалось, пришлось использовать значительно более концентрированные смеси, чем при полимеризации.

Для понимания механизма действия катализатора важно определить, на основе какого из указанных соединений –  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  или  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  – формируется активный центр.

В работе [72] считают, что активным началом ("предкатализатором") в системе  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$  является  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ , так как в спектрах ПМР указанной катализитической системы ( $[\text{Al}_{\text{MAO}}]:[\text{Zr}] = q = 1 - 15$ ) главный сигнал принадлежал  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ . В наших аналогичных исследованиях при  $q = 100$  зафиксирован как  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ , так и  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ . Можно полагать, что при  $q \gg 100$  (типичном для эффективных в полимеризации систем) основным цирконийсодержащим соединением становится  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ .

Для идентификации "предкатализатора" обратимся также к анализу кинетики полимеризации. Известно, что скорости полимеризации олефинов практически совпадают при использовании катализитических систем  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2 + \text{MAO}$ ,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$  [15] и  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O} + \text{MAO}$  (настоящая работа). Это свидетельствует в пользу образования во всех трех случаях одинакового активного центра. Общим "предкатализатором" может быть только  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  – исходный компонент в первой из упомянутых систем – и продукт алкилирования хлорсодержащих цирконоценов при избытке алкилирующего агента.

Однаковая энергия  $\text{Zr}(3d_{5/2})$  (по данным РФЭС) в активных центрах, образованных из различных цирконоценов ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  [58]), является еще одним доводом в пользу того, что в этих случаях образуются одинаковые активные центры на основе одного и того же "предкатализатора", хотя авторы работы [58], осторожно относясь к интерпретации своих

результатов, указывают, что совпадение энергий свидетельствует только об идентичности электронного окружения циркония.

Об образовании конечного продукта алкилирования  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  в катализитической системе  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$  говорят результаты опытов, в которых замена 10 - 90% МАО на сильный алкилирующий агент  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  не оказывалась на активности катализатора [17].

В наших опытах (при 20°C) бинарные системы с  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{Al}(\text{CH}_3)_3$  и  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O} + \text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) неактивны, в то время как бинарные  $\text{Zr} + \text{MAO}$  и тройные системы  $\text{Zr} + \text{MAO} + \text{Al}(\text{CH}_3)_3$  являются активными катализаторами полимеризации. Это еще раз указывает (в соответствии с выводами других авторов) на то, что активный центр полимеризации на подобных катализитических системах образуется обязательно в присутствии МАО.

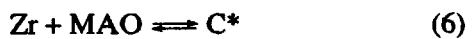
В отдельных работах [63, 66] отмечается, что при 70°C бинарная смесь  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (или  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2 + \text{Al}(\text{CH}_3)_3$  при высоком содержании последнего ( $[\text{Al}]:[\text{Zr}] \approx 10^3$ )) полимеризационно активна, хотя скорость полимеризации этилена в этом случае на порядок ниже, чем на системе  $\text{Zr} + \text{MAO}$ . Можно полагать, что активность этих систем связана с наличием в  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  примесного МАО.

Итак, скорость полимеризации этилена на системах  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$  и  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O} + \text{MAO}$  практически одинакова. В обеих системах образуется один и тот же "предкатализатор" (с большой вероятностью  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ ), который при взаимодействии с МАО дает активный центр. Наличие медленной стадии формирования активного центра на системе  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O} + \text{MAO}$  (разрыв мостика  $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ ) по существу является "кинетический меткой", позволяющей строить и проводить кинетические модели.

## АКТИВИРУЮЩИЕ ПРИМЕСИ КАК НЕОБХОДИМЫЕ КОМПОНЕНТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Как уже отмечалось, чрезвычайно большие избытки МАО в катализитически эффективных смесях с циркониевым компонентом иногда связывают с малой величиной константы равновесия образования активного комплекса с исходными компонентами [19].

Для анализа этой гипотезы обратимся к схематической суммарной реакции образования активного центра  $\text{C}^*$  из двух компонентов – цирконоцена и МАО



Вместе с уравнением, связывающим скорость полимеризации  $w$  с  $[C^*]$  и концентрацией мономера  $[M]$ ,

$$w = k_p \cdot [C^*] \cdot [M] \quad (7)$$

( $k_p$  – константа скорости роста полимерной цепи), получаем простейшую кинетическую модель полимеризации.

Если равновесие (6) сдвинуто в сторону исходных продуктов, то

$$[C^*] \sim [Zr] \cdot [Al_{MAO}] \quad (8)$$

и  $[C^*]$  действительно возрастает с повышением концентрации МАО.

Уточнение уравнения (6) в каждом конкретном случае может привести к тому, что  $[C^*]$  будет несколько иначе зависеть от концентрации исходных компонентов

$$[C^*] \sim [Zr]^n \cdot [Al_{MAO}]^m, \quad (9)$$

но степенная зависимость от концентрации обоих компонентов при равновесии, сдвинутом влево, останется. Между тем эксперимент показывает, что при  $[Al_{MAO}] : [Zr] \gg 1$  существует область  $([Al_{MAO}] : [Zr] \geq q^* \geq 1)$ , где скорость полимеризации практически не зависит от концентрации МАО, но почти линейно возрастает с увеличением  $[Zr]$ , и область  $q^* > [Al_{MAO}] : [Zr] \geq 1$ , где скорость сильно зависит от  $[Al_{MAO}]$ , но практически не чувствительна к  $[Zr]$ . Это трудно понять, приняв, что равновесие (6) сильно смещено в сторону исходных веществ (формулы (8) и (9)), а центр образуется из  $Zr$  и МАО.

В то же время, если равновесие (6) сдвинуто вправо, в сторону продуктов реакции, и активный центр образуется в результате взаимодействия соединения переходного металла с примесью Р, присутствующей в МАО ( $[P] = \epsilon [Al_{MAO}]$ , где  $\epsilon \ll 1$ ),



то указанные выше экспериментальные наблюдения получают естественное объяснение.

Действительно, если  $Zr$  находится в недостатке, а равновесие (10) сдвинуто в сторону образования активного центра, то

$$[C^*] = [Zr] \quad (11)$$

при  $[Zr] : [P] = [Zr] : \epsilon [Al_{MAO}] < 1$  или  $[Al_{MAO}] : [Zr] \gg 1/\epsilon = q^* \gg 1$ .

В противоположном предельном случае, когда  $Zr$  находится в избытке,

$$[C^*] = [P] = \epsilon [Al_{MAO}] \quad (12)$$

при  $[Zr] : [P] = [Zr] : \epsilon [Al_{MAO}] \gg 1$  или  $[Al_{MAO}] : [Zr] < 1/\epsilon = q^*$ .

Следовательно,  $[C^*] \sim [Al_{MAO}]$  и не зависит от  $[Zr]$ .

Область  $[Zr] : [P] \ll 1$ , где  $[C^*] = [Zr]$ , можно условно назвать областью переходного металла, а

область, где  $[Zr] : [P] \gg 1$  и  $[C^*] = [P]$ , – областью сокатализатора.

Так называемая активность катализатора  $w/[Zr]$  в области переходного металла является величиной постоянной, а в области сокатализатора  $w/[Zr] = k_p [P]/[Zr]$  обратно пропорциональна концентрации переходного металла и прямо пропорциональна концентрации компонента Р и его носителя (например, МАО).

Иногда вводимая в рассмотрение “эффективная” или “наблюдаемая” константа скорости полимеризации  $k_{\text{eff}} = w/[Zr][M]$ , в области сокатализатора равная  $k_{\text{eff}} = k_p [P]/[Zr]$ , естественно, так же зависит от  $[Zr]$  и  $[P]$ , как активность.

Приведенные выше соображения о закономерностях изменения “активности” и “эффективной” константы скорости полимеризации рассмотрены потому, что зависимости этих величин от  $[Zr]$  и  $[MAO]$  неоднократно обсуждались в работах по циглеровской полимеризации.

В данной простейшей модели анализировали лишь установившееся равновесие (10), зависящее от соотношения констант прямой и обратной реакции. Абсолютные величины этих констант определяют время  $t$ , в течение которого центр находится в активном состоянии. Если активный комплекс представляет собой относительно прочное соединение и характерное время полимеризации  $t$  меньше времени жизни комплекса, т.е.  $t/t < 1$ , то в системе существует определенное число одних и тех же активных центров; если же  $t/t \gg 1$  и  $[P] \ll [Zr]$ , то каждый центр успевает многократно побывать как в “спящем” состоянии, так и в состоянии “бодрствования”.

Несовпадение истинной и наблюдаемой констант скорости полимеризации на катализаторах циглеровского типа впервые было отмечено в работе [24] при изучении каталитической системы  $Cp_2TiCl_2 + AlR_2Cl$ . В этой работе предполагаемый скачкообразный переход каталитического центра из неактивного состояния в активное и обратно связывался с диссоциацией комплекса на ионы, один из которых ( $[Cp_2TiR]^+$ ) каталитически активен, и их рекомбинацией.

Представление о “бодрствующих” и “спящих” центрах использовалось и для других циглеровских систем, и предлагались различные механизмы изменения активности центра [5, 76 - 81]. Так, Чин и Ванг [5] предполагали, что активация происходит при присоединении дополнительной молекулы МАО.

Рассмотренная простейшая схема (10) образования активного центра  $C^*$  в реакции цирконоцина с малой примесью Р, содержащейся в МАО, имеет принципиальное преимущество по сравнению со схемой (6) образования  $C^*$  из цирконоцина и МАО, находящимся в большом избытке. Схема (10) с участием малой примеси Р не только объясняет существование областей с качественно

различной зависимостью скорости полимеризации от концентрации компонентов Zr и МАО, но и делает понятным специфический для циглеровской полимеризации разброс данных, а также некоторые кажущиеся противоречия в результатах опытов, что можно связать с различным содержанием в исходных компонентах катализатора неkontролируемых примесей, принимающих участие в образовании активного центра. Кроме того, понятно, почему нужен большой избыток МАО: в нем мало примесей, т.е.  $\epsilon \ll 1$ , и величина  $q^*$  получает простое объяснение, а именно  $q^* = 1/\epsilon$ .

Среди возможных активирующих примесей в МАО в первую очередь отметим  $Al(CH_3)_3$  и воду, естественные спутники МАО, из которых он синтезируется. Количество  $Al(CH_3)_3$  в МАО (если не прибегать к специальной обработке последнего) достигает 5 - 10% и уменьшается со временем, особенно при длительном нагревании [63, 82].

Ряд экспериментальных данных указывает на участие  $Al(CH_3)_3$  в формировании активного центра. Так, Чин и Ванг [17] показали, что в присутствии большого количества  $Al(CH_3)_3$  эффективная полимеризация этилена протекает при отношении  $[Al_{MAO}] : [Cp_2ZrCl_2] = 10$ , в то время как без добавления  $Al(CH_3)_3$  для такой же активности требуется значительное больший избыток МАО ( $[Al_{MAO}] : [Zr] \approx 10^3$ ).

Триметилалюминий может быть основным алкилирующим агентом в системах цирконоцен + МАО, хотя он присутствует в них лишь в качестве примеси к МАО. Об этом свидетельствуют результаты работы [72] и наших опытов, рассмотренных выше.

Была выдвинута гипотеза [63], что в системах металлоцен + МАО в присутствии триметилалюминия образуется ионная пара в результате взаимодействия металлоцена с  $Al(CH_3)_3$ , а МАО выступает как растворимый носитель-активатор этой пары.

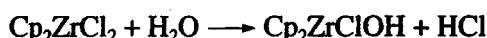
Как показал приводимый в следующем разделе квантово-химический расчет вероятных алюминийсодержащих фрагментов активного центра,  $Al(CH_3)_3$  является составной частью такого центра. На это же указывает сопоставление кривых  $w([Zr], [Al_{MAO}])$  с математическими моделями, которое будет проведено ниже.

Поскольку доля  $Al(CH_3)_3$  в МАО составляет  $10^{-2} - 10^{-1}$  [63, 69, 82], а переход от области переходного металла к области сокатализатора происходит при  $q^* = 1/\epsilon$ , где доля сокатализатора  $\epsilon \approx 10^{-3}$ , можно полагать, что этот переход определяется не  $Al(CH_3)_3$ , а другим сокатализатором, содержащимся в каталитической системе в меньших количествах, чем  $Al(CH_3)_3$ . Следовательно, в формировании активного центра участвует не только  $Al(CH_3)_3$ , но и другие сокатализаторы.

Естественным спутником МАО, который также может оказывать влияние на процесс полимери-

зации, является вода. В ИК-спектрах МАО, синтезированного по методике [11], прослеживается широкая полоса в области  $3300 - 3700 \text{ см}^{-1}$ . Такая полоса поглощения характерна для валентных колебаний OH-групп [83]; она может свидетельствовать о наличии как координационно связанной воды, так и связей Al-OH.

Наличие воды и(или) групп OH в агрегатах МАО почти однозначно следует из того, что при взаимодействии МАО с  $Cp_2ZrCl_2$  выделяется HCl [58], причем экспериментально (с помощью детерированных компонентов) установлено, что источником водорода является не цирконоцен [58]. Можно полагать, что HCl выделяется в результате реакций



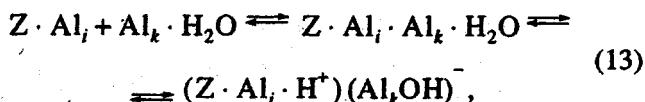
Известно, что определенные концентрации воды способны промотировать полимеризацию на различных циглеровских системах, как гомогенных, так и гетерогенных [80, 86 - 90]. Например, в случае систем  $Cp_2TiR_{2-x}Cl_x + AlEt_{3-y}Cl_y$  ( $x, y = 1$  или 2) тщательная осушка компонентов приводит к исчезновению каталитической активности, а добавление в осушеннную систему микроколичеств воды восстанавливает ее [77, 84 - 86].

В первую очередь действие воды связывают с образованием соответствующих гидроксипроизводных и металлоксанов в результате гидролиза металл-углеродных связей. Гидролиз "рабочей" связи переходный металл-углерод подавляет каталитическую активность. Гидроксипроизводные  $X_2AlOH$ , образующиеся при гидролизе другого компонента многих каталитических систем Циглера-Натта, алюминийалкила (например,  $AlR_3$  в системе  $TiCl_3 + AlR_3$ ), являются ингибиторами полимеризации [87]. Продукт неполного гидролиза алюминийалкилов, алюмоксан, проявляет себя по-разному в зависимости от условий и состава катализатора: как индифферентный компонент, например  $Et_4Al_2O$  в системе на основе  $TiCl_3$  [87], или эффективный сокатализатор в рассматриваемых в данной работе каталитических системах цирконоцен + МАО, а также в ряде других случаев (например,  $Cl_2AlOAlCl_2$  в сочетании с  $Cp_2TiEtCl$  [85, 86] или полизобутилалюмоксан в сочетании с  $VOCl_3$  [89]).

Однако в неполярных средах при относительно малых локальных концентрациях воды, что обычно реализуется в современных условиях эксперимента и производства, гидролиз отходит на второй план, уступая место более эффективным в данных условиях процессам – образованию комплексов с компонентами каталитической системы [86, 90 - 92].

Комpleксы воды с соединениями  $AlR_yCl_{3-y}$  представляют собой сопряженные кислоты Бренстеда  $\rightarrow Al \cdot H_2O$ , которые способны протони-

ровать внешнюю сферу комплекса переходного металла, повышать локализацию положительного заряда вокруг него и тем самым "пробуждать" катализический комплекс, резко увеличивая его полимеризационную активность [44, 86]. В этом случае образование активного комплекса можно представить следующим образом:



где  $Z$  – соединение переходного металла,  $Al_i$  и  $Al_k$  – одинаковые или различные соединения алюминия.

Активные центры, аналогичные продукту реакции (13), по-видимому, образуются в системах на основе циклопентадиенильных соединений  $Ti$  [86].

Формирование и характеристики сопряженных кислот Бренстеда на основе алюмоксанов, появляющихся при взаимодействии  $AlEt_3$  и воды, изучались применительно к катионной полимеризации виниловых мономеров (в частности, ТГФ) [93 - 95]. В этих работах подчеркивается двойственная роль воды, которая заключается как в синтезе из  $AlEt_3$  и  $H_2O$  более сильных по сравнению с  $AlEt_3$  кислот Льюиса – алюмоксана и полиалюмоксанов с разной длиной цепи, так и в образовании кислот Бренстеда при взаимодействии этих продуктов с непрореагировавшими с  $AlEt_3$  молекулами воды. Имеются и другие указания на возникновение аквакомплексов этилалюмоксана [92, 96].

Отметим, что полиметилалюмоксан, как и полиэтилалюмоксан, является катализатором полимеризации ряда мономеров, особенно содержащих бензольное кольцо, причем предположительно полимеризация идет по катионному механизму [97]. Возможно, что и в этом случае активные центры образуются на базе сопряженных кислот Бренстеда  $H_2O \cdot MAO$ .

Таким образом, в системах, содержащих  $MAO$  как исходный компонент, примеси воды могут также играть активирующую роль, участвуя в построении протонированных катализитических комплексов.

Альтернативное протонированию промотирующее действие воды заключается в стимулировании образования активных ионов и ионных пар, поскольку примеси воды способствуют диссоциации на ионы различных веществ в неполярных растворителях [98].

Для анализируемых в настоящей работе катализитических систем цирконоцен +  $MAO$  важное значение может иметь то обстоятельство, что полиметилалюмоксан является носителем еще одного активного начала, кроме  $Al(CH_3)_3$  и  $H_2O$ .

Известно, что цепи  $MAO$  образуют сложные структуры, агрегаты, в которых атомы одной цепи  $MAO$  связаны дополнительными (донорно-акцепторными) связями с атомами другой цепи или фрагмента [99]. При этом некоторые атомы остаются координационно ненасыщенными. Именно такие дефекты в агрегатах  $MAO$  в первую очередь способны принимать участие в формировании активного центра.

Содержание активных участков (дефектов) в  $MAO$ , как и содержание  $Al(CH_3)_3$  и воды, вовсе не постоянно, а зависит от способа синтеза, хранения, применения  $MAO$  и т.п. В частности,  $MAO$ , синтезированный из  $Al(CH_3)_3$  и воды в ходе полимеризации, возможно, содержит повышенное число дефектов. Упомянутые дефекты могут появляться, исчезать и мигрировать по агрегату. Их концентрация, отнесенная к общему числу атомов алюминия в алюмоксане, должна возрастать (с насыщением) при увеличении числа звеньев в полиалюмоксане.

Обычно в системах, включающих соединение переходного металла и  $MAO$ , сокатализатором считают  $MAO$ . В силу уже высказанных и излагаемых ниже соображений роль дополнительных сокатализаторов могут играть дефекты структуры  $MAO$ ,  $Al(CH_3)_3$  и вода.

### МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ АКТИВНЫЙ ЦЕНТР СИСТЕМЫ ЦИРКОНОЦЕН + $MAO$ . КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ФРАГМЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Воспользовавшись некоторыми из изложенных выше представлений, а также конкретными результатами, относящимися к системе  $Zr + MAO$ , перейдем к построению активного центра в этих системах.

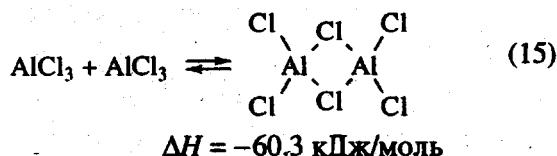
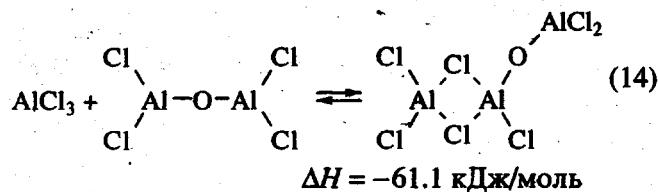
Проследим за образованием активного в полимеризации многокомпонентного центра, включающего в себя  $Cp_2Zr(CH_3)_2$ , триметилалюминий,  $MAO$  и, возможно, воду.

Сконструируем катионоподобный активный центр, "катионная" часть которого такая же, как и в изученных ранее катионных и катионоподобных комплексах (А), (Б) и (В), т.е.  $[Cp_2Zr(CH_3)]^+$ , а "анионная" состоит из  $MAO$  и дополнительных компонентов.

Особенности каталитической системы Каминского в значительной степени обусловлены специфическим строением  $MAO$ . Как уже отмечалось, при образовании ассоциата некоторые атомы  $Al$  остаются координационно ненасыщенными. В работе [99] на основании ИК- и КР-спектров в ассоциате были выявлены группы  $-O-Al(CH_3)-O-$  с координационно связанным мономерным

$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  и зафиксировано наличие сеток, содержащих концевые фрагменты  $-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ . Предположим теперь, что среди координационно ненасыщенных фрагментов агрегатов МАО (“дефектов”) найдутся фрагменты, содержащие два связанных кислородным мостиком ненасыщенных атома алюминия  $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ , и проследим за взаимодействием таких “дефектов”  $d$  с остальными компонентами системы.

Как показал расчет<sup>5</sup> теплот различных типов координации  $\text{AlCl}_3$  с моделью “дефекта” МАО ( $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{O}-\text{AlCl}_2$ ), все они, кроме одного, невыгодны или приводят к малому выигрышу энергии (мостик через кислород также малоэффективен). Наиболее выгодно взаимодействие  $\text{AlCl}_3$  с одним координационно ненасыщенным атомом Al “дефекта” (реакция (14)). При этом образуется комплекс, по строению аналогичный димеру  $(\text{AlCl}_3)_2$  (реакция (15)), в котором терминальный атом хлора замещен фрагментом  $-\text{O}-\text{AlCl}_2$ . Тепловой эффект в этом случае даже несколько выше, чем при образовании  $(\text{AlCl}_3)_2$ .

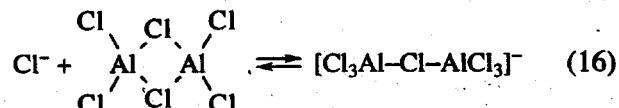


Аналогичный результат можно ожидать и в случае алкилсодержащих соединений. Здесь также замена терминальной алкильной группы более электроотрицательным фрагментом  $-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)_2$  должна по крайней мере не уменьшить энергию связывания через алкильные мостики. Применительно к МАО это означает, что в ассоциате в результате взаимодействия таких дефектов, как  $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ , с  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  образуются структуры типа продукта реакции (14). Именно эти

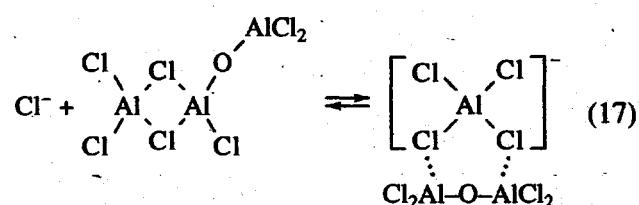
<sup>5</sup> В настоящей работе расчет теплот комплексообразования модели дефекта  $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{O}-\text{AlCl}_2$  с нейтральными молекулами  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и анионами  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{AlCl}_4)^-$  выполнен методом MNDO со стандартной параметризацией, такой же, как в работе [100]. Предварительные расчеты показали, что полуэмпирический метод MNDO со стандартной параметризацией атома Al дает вполне корректные результаты для хлорсодержащих соединений и менее пригоден для прямого расчета алкилсодержащих соединений (неустойчив димер  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3)_2$ , комплекс  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  · эфир и т.д.). Поэтому вместо алкилсодержащей модели дефекта  $(\text{CH}_3)_2\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)_2$  в расчетах был использован его хлорный аналог  $\text{Cl}_2\text{Al}-\text{O}-\text{AlCl}_2$ .

структуры, где на месте хлора стоит метильная группа, наблюдались в МАО, как уже упоминалось, с помощью КР- и ИК-спектроскопии [99].

Среди возможных продуктов связывания аниона  $\text{Cl}^-$  свободным или димерным  $\text{AlCl}_3$ , а также свободной или связанной с  $\text{AlCl}_3$  моделью “дефекта” более выгодными оказываются следующие:



$$\Delta H = -358.2 \text{ кДж/моль}$$

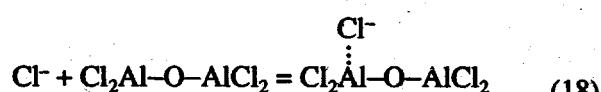


$$\Delta H = -364.1 \text{ кДж/моль}$$

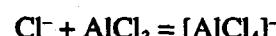
Видно, что по сравнению с димером  $(\text{AlCl}_3)_2$  “дефект” с координированным  $\text{AlCl}_3$  прочнее связывает анион  $\text{Cl}^-$  (реакции (16) и (17)). Это обусловлено более прочной координацией образующегося  $[\text{AlCl}_4]^-$  по двум атомам Al в реакции (17) по сравнению с “монодентатной” координацией через один атом Cl в комплексе  $[\text{Cl}_3\text{Al}-\text{Cl}-\text{AlCl}_3]^-$ <sup>6</sup>.

Для хлорсодержащей модели этот выигрыш мал:  $\approx 5.9 \text{ кДж/моль}$ . В случае аналогичных алкилсодержащих соединений различие должно быть заметнее, поскольку связывание через одну алкильную группу уже в силу стерических ограничений должно быть менее выгодно.

Взаимодействие  $\text{Cl}^-$  со свободным “дефектом” (без координированной молекулы  $\text{AlCl}_3$ ) (реакция (18)) является менее выгодным направлением связывания аниона  $\text{Cl}^-$ :



$$\Delta H = -311 \text{ кДж/моль}$$

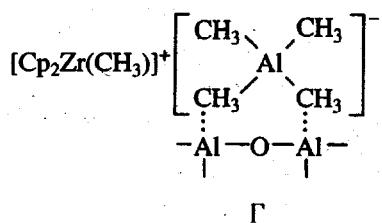


$$\Delta H = -328 \text{ кДж/моль.}$$

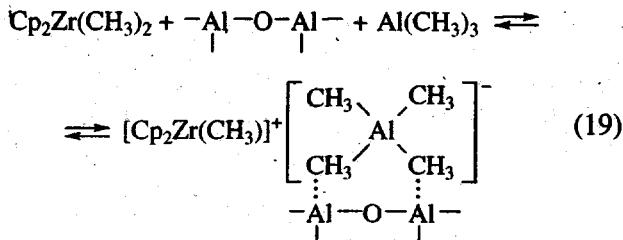
Предполагая аналогичный результат для алкилсодержащих производных, легко представить

<sup>6</sup> Согласно MNDO-расчету, длина связи мостиковых атомов хлора с атомом Al в анионе 2.21 Å, а с атомом Al-дефекта – 2.45 Å, поэтому в выражении (17) и далее эти, а также аналогичные связи Al–C обозначены сплошной и точечной линиями соответственно.

себе строение активного в полимеризации катионоподобного комплекса Г:



Этот комплекс появляется при взаимодействии компонентов  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  и МАО

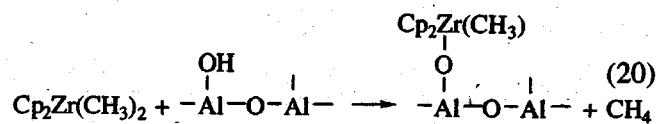


Существование активного участка  $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$  значительно более вероятно в агрегате МАО, чем в ассоциате тетраметилалюмоксана, где каждая молекула содержит лишь один мостик  $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ . В последнем случае крайне мала вероятность того, что два соседних атома алюминия не связаны донорно-акцепторными связями с другими мостиками. Следовательно, переход от МАО к тетраметилалюмоксану должен привести к потере активности системы, что находится в полном соответствии с экспериментальными данными [4].

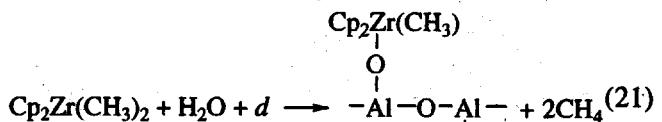
Потеря полимеризационной активности системы при замене МАО на тетраметилалюмоксан может быть связана также со значительно меньшим содержанием в тетраметилалюмоксане, чем в МАО, необходимых для образования активного центра примесей, в первую очередь триметилалюминия и воды.

Рассмотрим теперь механизм формирования активного центра с протонированной внешней сферой комплекса переходного металла (в данном случае Zr) с участием групп  $-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ , которые могут образоваться еще при синтезе МАО (ИК-спектры МАО, применяемого в данной работе, свидетельствуют о наличии в нем гидроксидов) или при вторичном взаимодействии МАО с водой. Естественно предположить также, что координационно ненасыщенные участки полиалюмоксана ("дефекты") будут концентрироваться вокруг групп  $\text{Al}-\text{OH}$ . В этом случае можно представить себе, что при взаимодействии  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  с активным участком МАО образуется мостик

$\text{Zr}-\text{O}-\text{Al}$ , являющийся ключевой ячейкой при образовании активного центра данного типа

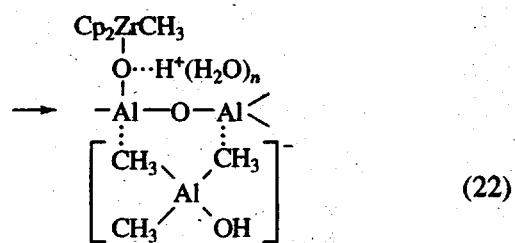
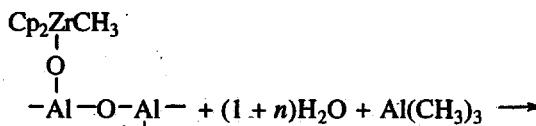


Мостик  $\text{Zr}-\text{O}-\text{Al}$  может также образоваться при взаимодействии  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  с водой и МАО



Образование подобных структур, как известно [101, 102], имеет место при реакциях компонентов циглеровских катализаторов с группой OH на поверхности неорганических носителей (переходный металл комплекса замещает водород в гидроксили и оказывается присоединенным к поверхности через мостик  $\text{Mt}-\text{O}-\text{Mt}'$ ).

Согласно работе [103], активация нанесенных катализаторов происходит в результате протонирования внешней сферы поверхностных комплексов по кислородному мостику. Аналогичный механизм активации можно представить себе и в данном случае. Протонирование образующегося по реакциям (20) и (21) комплекса с мостиком  $\text{Zr}-\text{O}-\text{Al}$  может происходить, например, по следующей схеме:



Д

Группа, присоединенная к дефекту МАО в комплексе, полученном в реакции (22)<sup>7</sup>, образует массивный противоион, аналогичный противоиону в комплексе Г (см. продукт реакции (19)) и отличающийся от него заменой группы  $[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]^-$  на  $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{OH}]^-$ .

В пользу существования активного центра такого типа свидетельствуют электронодефицитность окрестности переходного металла, наличие мостика  $\text{Zr}-\text{O}-\text{Al}$ , зафиксированного в экспери-

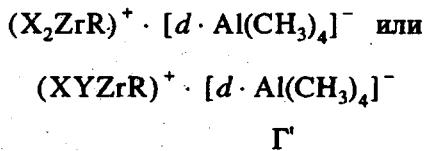
<sup>7</sup> Здесь "дефект" в МАО с участием  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  связывает  $[\text{OH}]^-$  и, расцепляя воду, освобождает протон.

менте [3], выделение метана, образованного мetailьной группой  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  и водородом из групп типа OH или  $\text{H}_2\text{O}$ , содержащихся в МАО; метан такого состава наблюдался на опыте [58].

Катионоподобный ( $\Gamma$ ) и протонированный ( $\Delta$ ) катализитические комплексы имеют много общего. Комpleксы образуются при участии  $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ , trimетилалюминия и активного участка МАО. Оба они имеют положительный заряд в зоне связи  $\text{Zr}-\text{C}$  и массивный анион, связанны с МАО, играющего роль носителя, и образуются из исходных компонентов ( $\text{Zr} + \text{MAO}$ ) при обязательном участии "дополнительных" компонентов, которыми являются молекулы  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , а в случае протонированного комплекса — и  $\text{H}_2\text{O}$  или группы  $\text{OH}$ .

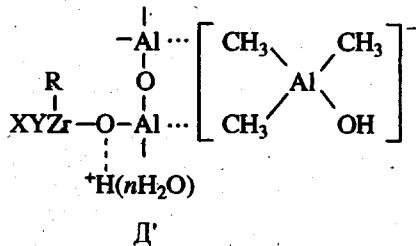
Важнейшим из исходных компонентов кроме  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  является активный участок агрегата, состоящего из цепей МАО. Обычно такие понятия как активный участок, или "дефект", используют по отношению к химическим или физическим свойствам твердого тела, однако они не менее важны и при рассмотрении агрегата или ассоциата, состоящего в данном случае из молекул МАО.

Поскольку исходное соединение переходного металла может содержать как Ср-группу, так и инденильную или аналогичные, то в общем случае активный комплекс типа ( $\Gamma$ ) можно представить себе следующим образом:



Фрагменты  $X_2$  (или XY) в структуре ( $\Gamma'$ ) активного центра, представляющие собой группы Cr, Ind, Bz или Cl,  $CH_3$ , не только отражают индивидуальность исходного соединения переходного металла, но также могут появляться в результате обменных реакций в процессе образования активного центра из исходных компонентов.

Аналогичным образом комплекс  $\mathcal{D}$  в общем случае имеет вид



В процессе роста полимерной цепи строение активного центра, конечно, меняется, поскольку исходный  $R = CH_3$  заменяется на цепь различной длины. При сопутствующих полимеризации реакциях, например реакции  $\beta$ -гидридного перехода,

группа R периодически замещается атомом водорода.

Возможно, что после передачи цепи или других обменных реакций группы  $\text{CH}_3$  во фрагментах  $[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]^-$  или  $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{OH}]^-$  также заменяются на R, но этот вопрос, как и вообще важнейшая проблема строения активного центра, нуждается в дополнительных экспериментальных и теоретических исследованиях.

Аналогичное строение (и пути формирования), по-видимому, имеют и активные центры, образующиеся при взаимодействии МАО с соединениями других переходных металлов, таких, как Ti, Hf.

Каталитическая активность систем, состоящих из смесей МАО с соединениями гафния ( $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$ ), как показал эксперимент, на порядок ниже, чем для такой же системы с цирконием [1]. Менее активны, чем системы с цирконием, и системы с титаном [1].

Отметим, что, в то время как в системах  $Cp_2Zr(CH_3)_nCl_{2-n} + MAO$  ( $n = 0 - 2$ ) наличие или отсутствие хлора в соединении Zr слабо влияет на катализическую активность, активность систем с титаном резко (по крайней мере на порядок) падает при отсутствии хлора.

Таким образом, можно быть почти уверенными, что присутствие галогена в составе активного центра, содержащего титан, резко увеличивает его катализическую активность. Не исключено, что в таких особенно активных центрах "предкатализатором" является не  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ , а  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  или  $\text{CpCITi}(\text{CH}_3)_2$ . Действительно, недавно обнаружено [104], что в титансодержащих системах "предкатализатором" является  $\text{Cp}_2\text{TiCH}_3\text{Cl}$ .

## КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО АКТИВНОГО ЦЕНТРА

Рассмотрим квазиравновесные процессы образования активного центра, связав скорость полимеризации и число активных центров с концентрацией основных и дополнительных (примеси и добавки) компонентов каталитической системы.

Квазиравновесное приближение оправдывает-  
ся стационарным протеканием полимеризации в  
определенных условиях, а также может быть по-  
лезно и для нестационарной полимеризации, если  
время установления равновесия меньше времени  
основных нестационарных процессов, таких, как  
гибель центра.

Кинетическая схема должна находиться в соответствии с экспериментальными данными. Приведем основные из них.

1. Существование трех характерных режимов полимеризации. При малых относительных

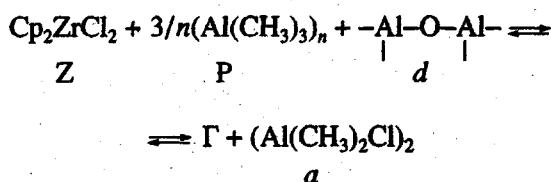
концентрациях переходного металла система находится в области переходного металла, где скорость полимеризации  $w$  пропорциональна  $[Zr]$  и не зависит (или слабо зависит) от концентрации сокатализаторов (МАО и триметилалюминия). При увеличении  $[Zr]$  система переходит в область сокатализатора, где  $w$  пропорциональна концентрации одного из сокатализаторов (МАО) и практически не зависит от  $[Zr]$  и других сокатализаторов (триметилалюминия). При дальнейшем относительном увеличении  $[Zr]$  система попадает в инверсную область, где  $w$  уменьшается по мере роста концентрации переходного металла, увеличиваясь с повышением концентрации сокатализаторов.

2. Большой избыток МАО, т.е.  $Al : Zr \approx 10^2 - 10^5$ , в эффективных системах.

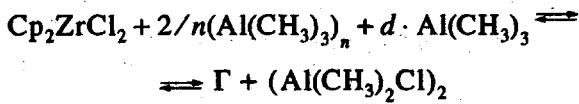
3. Высокая чувствительность каталитической системы к примесям.

4. Результаты опытов с "кинетической меткой". Эти опыты показывают, что переход на новый уровень скорости квазистационарной полимеризации после импульсного добавления в каталитическую систему одного из исходных компонентов в одних условиях происходит "мгновенно", а в других – в течение длительного времени, на несколько порядков превосходящего время "мгновенного" перехода.

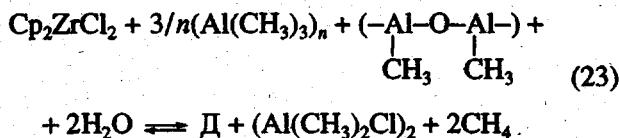
Начнем с одностадийных моделей образования активного центра. Таким моделями, по существу, являются суммарные кинетические схемы. Суммарная реакция образования катионоподобного центра Г из  $Cp_2ZrCl_2$ , триметилалюминия и дефекта МАО может быть представлена следующим образом:



или, учитывая возможность исходной координации  $Al(CH_3)_3$  на дефекте, как



Протонированный активный центр Д образуется из  $Cp_2ZrCl_2$ , тех же алюминийсодержащих компонентов и воды:



Исходный "дефект" структуры МАО может быть записан в виде  $-OH-CH_3$

также иметь вид  $-Al-O-Al-$  или  $d \cdot Al(CH_3)_3$ , и тогда стехиометрические коэффициенты в реакции (23) несколько изменятся.

Аналогичным образом могут быть записаны реакции образования центров Г и Д из  $(Cp_2Zr)_2O$ , триметилалюминия, дефектов МАО и воды (для Д).

Если концентрация одного из сокатализаторов (Р) значительно меньше, чем концентрация остальных, находящихся в избытке по отношению к Р, то одностадийная схема в первую очередь должна учитывать реакцию соединения Zr с этим сокатализатором Р.

Выше была рассмотрена простейшая одностадийная схема (10) образования активного центра  $C^*$  из исходного соединения Zr и компонента Р, содержащегося в МАО ( $[P] = \epsilon [Al_{MAO}]$ ).

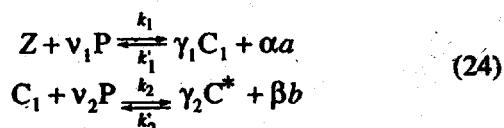
Напомним, что, если равновесие (10) смещено в сторону продуктов реакции, выявляются области переходного металла и сокатализатора, где концентрация активного центра определяется только одним из компонентов системы; если же равновесие смещено влево, т.е. в сторону исходных веществ, то  $[C^*] = k' [P]_0 [Zr]_0 / k$ .

Для несколько более общего случая одностадийная схема



также приводит к областям переходного металла, сокатализатора и области, где оба компонента влияют на  $[C^*]$  (здесь и далее Z – соединение переходного металла, в частности циркония).

Таким образом, одностадийная схема способна описать область переходного металла и область сокатализатора и объяснить необходимость большого избытка МАО, но не может описать нисходящий участок  $w([Zr])$ . По этой причине перейдем к рассмотрению двустадийной модели с повторным взаимодействием Z с сокатализатором

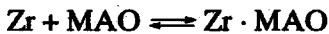


Здесь, как и в одностадийной схеме, Р – сокатализатор, находящийся в недостатке по отношению к остальным сокатализаторам (или единственный).

Подобные кинетические схемы приводились в работах [6, 15] (для системы  $Cp_2ZrCl_2 + MAO$ ) и в [105 - 107] (для  $Cp_2TiRCl + AlEt_2Cl_2$ ), в которых под

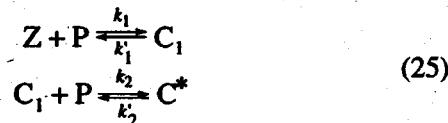
Р понимали весь алюминийорганический компонент<sup>8</sup>.

При избыточном содержании по отношению к Z в исходной смеси сокатализатора P, принимающего участие в обеих стадиях, модель описывает только растущую ветвь ( $d[C^*]/d[Z] > 0$ ). Именно поэтому модель образования активного центра [6, 15]



не может описать другие экспериментально наблюдаемые режимы полимеризации ( $d[w]/d[Z] \sim 0$  и  $d[w]/d[Z] < 0$ ) при  $[MAO] : [Zr] \gg 1$  (рис. 2).

При недостатке сокатализатора P модель (24) описывает также области с "нейтральной" и "падающей" зависимостями, поскольку в этом случае происходит перераспределение P между первой и второй реакциями. Более детальный анализ проведем для упрощенной модели



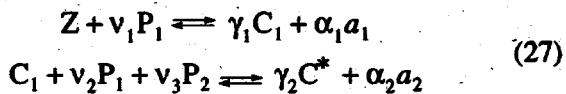
Когда равновесия (25) сильно сдвинуты в сторону продуктов реакции, т.е.  $k_1'/k_1[P]_0 \ll 1$  и  $k_2'/k_2[P]_0 \ll 1$  и выполняются дополнительные соотношения между константами, а именно  $k_1 k_2' / k_1' k_2 \ll 1$  и  $(k_1 k_2[P]_0) / (k_1 k_2'[Z]_{0\max}) \ll 1$ , модель (25) описывает кривую  $w([Z]_0)$ , подобную наблюдаемой на опыте (рис. 2), в которой при возрастании  $[Z]_0$  в интервале  $0 < [Z]_0/[P]_0 < ([Z]_0/[P]_0)_{\max}$  и постоянном  $[P]_0$  концентрация  $C^*$  сначала растет по закону, близкому к линейному, затем проходит через максимум, причем при данных соотношениях констант максимум получается растянутым, "пологим", и поэтому представляется возможным выделить "нейтральную" область – плато, где  $w$  пропорциональна  $[P]_0$  и почти не зависит от  $[Z]_0$ . При дальнейшем увеличении  $[Z]_0$  происходит плавный спад концентрации активных центров

$$[C^*] = \frac{[P]_0^2 k_1' k_2}{[Z]_0 k_1 k_2} \quad (26)$$

Из зависимости (26) следует, что если отношение  $[Z]_0 : [P]_0$  достаточно велико, то  $[C^*] : [P]_0 \rightarrow 0$ .

<sup>8</sup> В работах [106, 107] методом компьютерного моделирования по такой схеме получена S-образная зависимость  $[C^*]$  от  $[AlEtCl_2]$ , находящаяся в согласии с экспериментами этой группы исследователей. Отметим также, что относительная концентрация  $[AlEtCl_2] : [Cp_2TiEtCl]$ , при которой достигается максимальная активность системы  $AlEtCl_2 + Cp_2TiEtCl$ , у различных исследователей лежит в диапазоне от единиц до нескольких сотен [77, 85, 106 - 110], что в сочетании с наблюдавшимся резким падением активности при тщательной очистке реагентов [76, 77, 84, 85] указывает на роль активирующей примеси.

Двустадийная схема образования активного центра с участием двух и более сокатализаторов



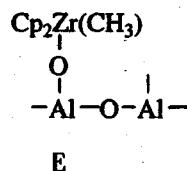
качественно описывает всю кривую  $w([Zr])$  и, по-видимому, достаточна при соответствующих значениях констант для ее количественного описания. Более того, в соответствии с такой схемой находятся и результаты наших опытов, показывающие, что добавление сокатализатора  $P_1$  (три-метилалюминия) на нисходящей части кривой ( $w([Zr])$  влияет на  $[C^*]$ , а на восходящей и в области максимума – нет, так как  $[C^*]$  на нейтральной части кривой может быть пропорциональна другому компоненту ( $P_2$ ), например "дефекту" MAO или воде.

Однако двустадийная схема типа  $Z \rightarrow C_1 \rightarrow C^*$  не описывает опыты с кинетической меткой, поэтому обратимся к многостадийным схемам.

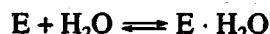
Формирование катионоподобного центра Г включает стадии образования предкатализатора ( $Cp_2Zr(CH_3)_2$ ) (схема (5)) с последующим образованием из него активного центра при взаимодействии с дефектом структуры MAO и триметилалюминием (реакция (19)).

После образования предкатализатора формирование протонированного катализического центра Д можно представить так:

– связывание предкатализатора с дефектом структуры MAO (уравнения (20) и (21)) в соединение



– образование промежуточного гидратированного комплекса



– присоединение триметилалюминия к гидратированному комплексу  $E \cdot H_2O$ , дающее протонированный центр Д



В образовании активного центра кроме рассмотренных выше реагентов может участвовать и HCl, который выделяется при взаимодействии хлорсодержащих компонентов катализатора с водой; в этом случае в соответствующих стадиях место  $H_2O$  займет HCl, а OH заменится на Cl.

Итак, образование активного центра – многостадийный процесс,ключающий несколько реакций. Поскольку большая часть констант этих реакций неизвестна, разобъем общую схему на

несколько групп, описав каждую одной суммарной реакцией.

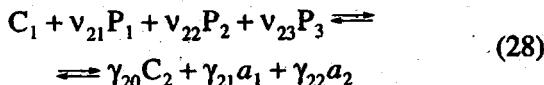
Остановимся на схемах, состоящих из трех суммарных реакций.

Трехстадийная схема образования протонированного комплекса  $\Delta$  может выглядеть следующим образом:

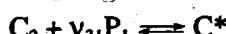
первая стадия – быстрое присоединение trimetilalюминия:



вторая стадия – образование промежуточного комплекса  $C_2$ :



третья стадия – образование активного центра  $C^*$ :



Для катализитической системы  $(Cp_2ZrCl)_2O + MAO$   
 $Z = (Cp_2ZrCl)_2O$ ;  $C_1 = Z \cdot Al(CH_3)_3$ ;  $C^* = \Delta$ ;  $P_1 = (Al(CH_3)_3)_n$ ;  $P_2 = d$ ;  $P_3 = H_2O$ ;  $C_2 = E \cdot H_2O$ .

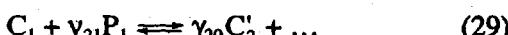
Здесь мы объединили во второй стадии алкилирование циркона с треметилалюминием (медленный процесс, сопряженный с разрывом мостиков  $Zr-O-Zr$  и  $Zr-O-Al$ ), а также присоединение предкатализатора к “дефекту”  $MAO$  и образование гидратированного комплекса. Это можно сделать, если продукт медленной реакции будет быстро присоединяться к “дефекту”  $MAO$ . Кроме того, для объединения этих процессов в один суммарный необходимо, чтобы после “израсходования” дефектов (или  $H_2O$ ) не накапливался  $Cp_2Zr(CH_3)_2$ , т.е. чтобы имеющийся в системе  $(Al(CH_3)_3)_n$  связывался в первую очередь в стадиях 1 и 3.

Модель образования катионоподобного центра  $C^* = \Gamma$  можно разбить на следующие стадии.

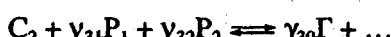
1. Быстрое присоединение trimetilalюминия:



2. Образование “предкатализатора”:

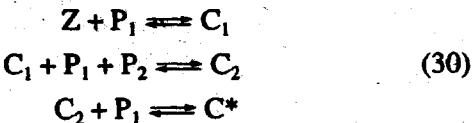


3. Образование катионоподобного активного центра:



Здесь, как и в модели (28), один из сокатализаторов ( $P_2$ ) участвует в одной стадии, а другой ( $P_1$ ) – в нескольких. Однако в этой схеме вторая стадия заканчивается образованием предкатализатора, а в третьей стадии активный центр образуется при одновременном взаимодействии предкатализатора с  $P_1$  и  $P_2$  (в соответствии с реакцией (19)). Все три стадии этой схемы обратимы.

Для наглядности результатов анализа процесса образования протонированного активного центра (28) остановимся на упрощенной схеме



Эти уравнения нужно дополнить уравнениями материального баланса

$$\begin{aligned} [Z]_0 &= [Z] + [C_1] + [C_2] + [C^*] \\ [P_1]_0 &= [P_1] + [C_1] + 2[C_2] + 3[C^*] \\ [P_2]_0 &= [P_2] + [C_2] + [C^*] \end{aligned}$$

Ограничимся случаем, когда равновесия (30) сильно смещены вправо. Кроме того, считаем, что  $[P_2]_0 \ll [P_1]_0$ . В этих предположениях имеем следующие предельные концентрационные зависимости в квазистационарном режиме:

$$\begin{aligned} &\text{область I, где } [C^*] = [Z]_0 \text{ (при } [Z]_0 \ll [P_2]_0); \\ &\text{область II, где } [C^*] = [P_2]_0 \text{ (при } [P_2]_0 \ll [Z]_0 \ll [P_1]_0); \\ &\text{инверсная область III, где } [C^*] = k'_1 k'_3 [P_1]_0 [P_2]_0 / [Z]_0 k'_1 k'_3 \text{ (при } [Z]_0 \gg [P_1]_0). \end{aligned} \quad (31)$$

Рассмотрим на основе модели (30) с необратимой второй стадией переходные процессы  $[C^*](t)$  (или  $w(t)$ ) в начале полимеризации и при импульсном изменении концентраций компонентов катализитической системы от значений  $[Z]_0$ ,  $[P_1]_0$ ,  $[P_2]_0$  к значениям  $[Z]'_0$ ,  $[P_1]'_0$  и  $[P_2]'_0$ .

В области переходного металла I, когда  $[Z]_0 \ll [P_2]_0$  и  $[Z]_0 \ll [P_1]_0$ , концентрация активных центров  $C^*$  при изменении  $[Z]$  переходит на новый стационарный режим за характерное время  $\theta_1 = (k_2 [P_1]_0 [P_2]_0)^{-1}$ :

$$[C^*] = [Z]'_0 - ([Z]'_0 - [Z]_0) e^{-t/\theta_1} \quad (32)$$

(при  $k'_1/k_1[P_1]_0 \ll 1$  и  $k'_3/k_3[P_1]_0 \ll 1$ ).

В начале процесса имеем

$$[C^*] = [Z]_0 (1 - e^{-t/\theta_1}) \quad (33)$$

В области сокатализатора, когда  $[P_2] \ll [Z]_0 \ll [P_1]$ , в начале процесса  $[C^*]$  изменяется следующим образом:

$$[C^*] = [P_2]_0 (1 - e^{-t/\theta_2}) \quad (\text{при } k_1/[P_1] \ll 1), \quad (34)$$

где  $\theta_2 = (k_2 [Z]_0 [P_1]_0)^{-1}$ .

В инверсной области, когда  $[Z]_0 > 3[P_1]$ ,  $[P_1] \gg [P_2]$ ,  $[C^*]/[P_2] = k'_1 k'_3 [P_1]/k_1 k'_3 [Z]_0 \ll 1$ , в начале процесса

$$[C^*] = \frac{k'_1 k'_3 [P_1]_0 [P_2]_0}{k_1 k'_3 [Z]_0} (1 - e^{-t/\theta_3}), \quad (35)$$

$$\text{где } \theta_3 \equiv k_1 [Z]_0 / k_1' k_2 [P_1]_0^2.$$

В этой области после добавления порции переходного металла или сокатализатора  $P_1$ , концентрация активного центра скачком, "мгновенно", изменяется (уменьшается или увеличивается) на величину

$$\Delta [C^*] = (k_1' k_3 [P_2] / k_1 k_3') \cdot (([P_1]' / [Z]_0 - [P_1]_0 / [Z]_0)) \quad (36)$$

Это происходит за счет быстрых процессов (уравнений (1) и (3) моделей (30)), которые управляют соотношением  $[C_2]$  и  $[C^*]$  при неизменной их сумме  $[C_2] + [C^*] = [P_2]$ .

Перейдем к сопоставлению результатов анализа (формулы (31) - (36)) с экспериментом.

В области I ожидаемая форма кривой  $w([Z])$  (возрастание  $[C^*]$  с  $[Z]_0$ ) такая же, как и в эксперименте (рис. 2). Добавление в этой области к исходной смеси триметилалюминия (для данных систем это компонент  $P_1$ ) или добавление дополнительной порции МАО, в котором содержатся  $P_1$  и  $P_2$  ( $[P_1] = \varepsilon_1 [\text{MAO}]$ ,  $[P_2] = \varepsilon_2 [\text{MAO}]$ ), не влияет на  $[C^*]$  в соответствии с моделью, по которой в области I  $[C^*]$  от них не зависит. Добавление  $Z$  (для  $Z = \text{Zr-O-Zr}$ ) приводит к медленному увеличению  $[C^*]$ , так как нужно пройти все стадии (см. формулу (32)), в том числе и медленную.

В области II слабой зависимости  $w([Z])$  имеем по теории  $[C^*] = [P_2]_0$ . В этой области  $w$  в эксперименте увеличивается при добавлении МАО-носителя  $P_2$ , но не меняется при добавлении соединения переходного металла и триметилалюминия также в соответствии с моделью, по которой в области II от этих компонентов  $[C^*]$  не зависит.

В области III в соответствии с моделью (уравнение (36)) опыт показывает, что добавление новой порции  $Z$  приводит к скачкообразному уменьшению скорости полимеризации, а добавление триметилалюминия ( $P_1$ ) – к скачкообразному ее увеличению.

В опытах, проведенных в областях II и III, как и в области I, в начале процесса происходит постепенное нарастание во времени концентрации активных центров также в соответствии с приведенной выше моделью (выражения (33) - (35)).

Итак, предложенная трехстадийная модель описывает зависимость скорости полимеризации от концентрации компонентов катализатора, переходные режимы  $w(t)$  в начале процесса и при импульсном добавлении компонентов и объясняет необходимость в эффективных системах иметь большой избыток МАО. Устраняются также противоречия в результатах некоторых опытов, связанные с наличием неконтролируемых активных примесей, причем в результате проведенного

анализа можно предсказать, что чувствительность скорости полимеризации к активным примесям зависит от режима полимеризации, а именно: в области переходного металла I, характеризующейся "нормальной" кинетикой, и практически нечувствительна к малым примесям, определяясь только концентрацией переходного металла; в нейтральной области II, где скорость полимеризации слабо зависит от концентрации переходного металла, и чувствительна к определенному типу примесей; в инверсной области III круг примесей, влияющих на скорость полимеризации, расширяется.

Кинетические закономерности образования катионоподобного центра, вытекающие из модели (29), близки к закономерностям, описываемым рассмотренной выше моделью (30).

Чтобы убедиться в этом, проанализируем несколько упрощенную схему (29), в каждой стадии которой образуются только продукты  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C^*$ . Эта модель при равновесиях первой и третьей стадий, сдвинутых вправо, как и выражение (30), дает кривую  $[C^*]([Z]_0)$ , проходящую через максимум, причем предельные соотношения в первых двух областях ( $[C^*] \sim [Z]_0$  при  $[Z]_0 \ll [P_1]$  и  $[C^*] \sim [P_2]$  при  $[P_1] \gg [Z]_0 \gg [P_2]$ ) практически совпадают с теми, что получены для модели (30), а в инверсной области  $[C^*] \sim [P_1]^{\alpha_1} [P_2]^{\alpha_2} / [Z]_0^{\alpha_3}$  (при  $\alpha_i > 0$ ).

Модель (29) способна описать квазистационарную полимеризацию в инверсной области только в случае, когда вторая, медленная, стадия обратима, поскольку в противном случае эта реакция "отнимает" у активного центра весь сокатализатор  $P_1$ . Что касается переходных процессов, то в начале процесса в модели (29), как и для модели (30), скорость устанавливается медленно, так как образование центра проходит через все стадии, в том числе медленную. Импульсное добавление новой порции  $Z$  (при  $[Z] \ll [P_1]$ ), согласно этой модели, также приводит к медленному переходу на новую ступеньку скорости полимеризации. Добавление  $Z$  (или  $P_1$ ) в инверсной области и по этой модели мгновенно приводит соответственно к уменьшению (или увеличению)  $w$ , однако, согласно модели (29), после скачкообразного изменения скорости должен наступить период ее медленного перехода на новый квазистационарный уровень.

Кинетические модели рассматриваемых здесь типов могут быть полезны при описании кинетики полимеризации и на других циглеровских системах, в том числе гетерогенных, поскольку гетерогенная циглеровская полимеризация характеризуется рядом закономерностей, типичных и для гомогенных систем. В частности, в результате изменения концентрации компонентов катализической системы кинетика может перейти из "нор-

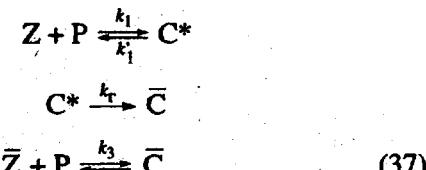
мальной" области, в которой скорость полимеризации существенно (например, линейно) возрастает с повышением концентрации переходного металла, в "нейтральную" и "инверсную", где скорость полимеризации почти не изменяется [111 - 115] или даже падает [116] по мере увеличения концентрации переходного металла. Конечно, нужно иметь в виду специфические для гетерогенных систем явления, такие, как агрегация, "замуровывание" центров и т.д.

### О ГИБЕЛИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Все приведенные кинетические модели формирования активного центра построены без учета его дезактивации, вызванной гибелю. Поскольку центр является многокомпонентным, существенное значение имеет не только образование неактивных соединений переходного металла, но и захват этими соединениями части сокатализаторов.

Проанализируем случай, когда все квазивесные реакции в приведенных схемах сильно смещены в сторону образования продуктов.

Будем рассматривать только один канал гибели активных центров – образование неактивных соединений переходного металла  $\bar{Z}$  и  $\bar{C}_i$  из наиболее активного соединения, находящегося в катализической системе, а именно из активного центра  $C^*$ . Тогда одностадийная схема (10) будет выглядеть так:



$$[Z]_0 = [Z] + [C^*] + [\bar{Z}] + [\bar{C}]$$

$$[P]_0 = [P] + [C^*] + [\bar{C}],$$

а двух- и трехстадийные схемы станут многостадийными. Например, схема (30) примет вид



$$[Z]_0 = [Z] + [C_1] + [C_2] + [C^*] + [\bar{Z}] + [\bar{C}_1] + [\bar{C}_2] + [\bar{C}_3]$$

$$[P_1]_0 = [P_1] + [C_1] + 2[C_2] + 3[C^*] + [\bar{C}_1] + 2[\bar{C}_2] + 3[\bar{C}_3]$$

$$[P_2]_0 = [P_2] + [C_2] + [C^*] + [\bar{C}_2] + [\bar{C}_3]$$

Скорость появления неактивных соединений переходного металла определяется концентрацией активных центров

$$d([\bar{Z}] + \sum [\bar{C}_i]) / dt = k_r [C^*]^n$$

В области I кривая  $[C^*](t)$  не зависит от того, связывается или нет часть сокатализатора с образующимися неактивными соединениями переходного металла

$$[C^*] = [Z]_0 e^{-k_r t} \text{ при } n = 1$$

и

$$[C^*] = [Z]_0 / (1 + [Z]_0 k_r t) \text{ при } n = 2$$

В области II кривая  $[C^*](t)$  сильно зависит не только от гибели  $C^*$ , но и от "связывания" сокатализатора. Если сокатализатор не присоединен к неактивным соединениям переходного металла, т.е.  $[\bar{C}_i] = 0$ , а образуется только соединение переходного металла, не связывающее сокатализатор, т.е.  $\bar{Z}$ , то концентрация  $C^*$  остается неизменной. Когда концентрация "непогибших" соединений переходного металла ( $Z + \sum C_i$ ) в момент времени  $t_1$  падает до уровня концентрации сокатализатора ( $P$  в схемах (10), (24), (25) или  $P_2$  в схемах (27) - (30)), система оказывается в области переходного металла с соответствующим законом гибели активного центра, т.е.

$$[C^*] = [P_2], \quad [Z] + \sum [C_i] = [Z]_0 - k_r [P_2]^n t$$

$$\text{при } t < t_1 = \frac{[Z]_0 - [P_2]}{k_r [P_2]^n}$$

$$\Sigma [C_i] + [Z] = [C^*] =$$

$$= [P_2] e^{-k_r(t-t_1)}, \text{ если } n = 1,$$

$$\Sigma [C_i] + [Z] = [C^*] = \left. \begin{array}{l} [P_2] \\ \frac{[P_2]_0}{1 + [P_2]_0 k_r(t-t_1)} \end{array} \right\} \text{ при } t > t_1, \quad (38)$$

$$= \frac{[P_2]_0}{1 + [P_2]_0 k_r(t-t_1)}, \text{ если } n = 2$$

В противоположном предельном случае, когда все молекулы образовавшегося неактивного соединения захватывают сокатализатор, имеем

$$[C^*] = [P_2] e^{-k_r t} \text{ при } n = 1$$

$$[C^*] = [P_2] / (1 + [P_2] k_r t) \text{ при } n = 2$$

$$[Z] + \sum [C_i] = [Z]_0 - [P_2] (1 - e^{-k_r t}) \quad (39)$$

$$\text{при } n = 1$$

$$[Z] + \sum [C_i] = [Z]_0 - [P_2] / (1 + [P_2] k_r t) \quad (39)$$

$$\text{при } n = 2$$

Наиболее интересный результат – длительное постоянство концентрации активных центров  $C^*$  при “гибели” соединений переходного металла, конечно, имеет место при любом механизме и порядке реакции этой гибели, если сокатализаторы не захватываются неактивными соединениями переходного металла. Постоянство скорости полимеризации этилена на системе цирконоцен + МАО при одновременном образовании неактивных в полимеризации соединений трехвалентного циркония наблюдалось нами в описанных выше опытах.

Еще более интересное явление может произойти в инверсной области. Если в этой области появление в системе неактивных соединений переходного металла и увеличение со временем их концентраций не сопровождается захватом части сокатализатора ( $\bar{C}_1 = \bar{C}_2 = \bar{C}_3 = 0$ ), то концентрация активных центров должна возрастать во времени, а именно (для краткости дадим результаты вычислений для  $n = 1$ )

$$\left. \begin{aligned} [C^*] &= \\ &= [C^*]_0 / \sqrt{(1 - 2k_r [C^*]_0 t / [Z]_0)} \\ [Z] + \Sigma [C_i] &= \\ &= [Z]_0 / \sqrt{(1 - 2k_r [C^*] t / [Z]_0)} \\ &= [Z]_0 / 2k_r [C^*]_0 \left(1 - \frac{[C^*]_0^2}{[P_2]^2}\right). \end{aligned} \right\} \text{при } \tau < t_2 =$$

Затем, при  $t > t_2$ , система переходит в область II, где зависимости  $[C^*](t)$  и  $[Z](t)$  становятся следующими:

$$\begin{aligned} [C^*] &= [P_2] = \text{const} \\ [Z] &= [Z]_0 [C^*]_0 / [P_2] - k_r [P_2] (t - t_2), \end{aligned}$$

а когда  $[Z]$  становится равным  $[P_2]$  (в момент  $t_3$ ), начинается уменьшение числа активных центров со временем:

$$[C^*] = [P_2] e^{-k_r(t-t_3)}$$

Если же в инверсной области III сокатализаторы, которые входили в активный центр, после его гибели полностью захватываются возникающими неактивными соединениями переходного металла, то концентрация активного центра уменьшается со временем вместе с гибелюю переходного металла.

Выше рассмотрены предельные случаи, когда при гибели активного центра сокатализатор или полностью переходит к неактивным соединениям, или вообще не связывается ими.

Рассмотрим промежуточный случай, когда только часть сокатализатора переходит к неак-

тивным соединениям. Проанализируем для этого модель (37) при условиях, что оба равновесия смешены в сторону продуктов, а  $[Z]_0 \gg [P]_0$ . Остановимся на частном случае  $k'_1/k_1 = k'_3/k_3$ .

Если происходит гибель только бодрствующего центра

$$\frac{d}{dt} ([Z] + \Sigma [C_i]) = -k_r [C^*]^n$$

( $n = 1$  или 2, т.е. гибель – реакция первого или второго порядка по активному центру), то кинетическая кривая  $[C^*] = f(t)$  описывается законом реакции первого или второго порядка соответственно, но с эффективной константой гибели  $k_r^{\text{eff}} = k_r [P]_0 / [Z]_0$ , зависящей от концентрации компонентов катализатора

$$[C^*] = [C^*]_0 e^{-k_r \frac{[P]_0}{[Z]_0} t} \quad \text{при } n = 1$$

или

$$\frac{1}{[C^*]} = \frac{1}{[C^*]_0} + k_r \frac{[P]_0}{[Z]_0} t \quad \text{при } n = 2$$

Таким образом, при полимеризации на многокомпонентном активном центре могут быть соотношения компонентов каталитической системы, когда, несмотря на постепенное увеличение концентрации “погибшего” переходного металла, концентрация активных центров (и скорость полимеризации) не уменьшается или даже увеличивается со временем.

### ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЧИСЛА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ СЕЛЕКТИВНЫМИ И НЕСЕЛЕКТИВНЫМИ МЕТОДАМИ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В предыдущих разделах обсуждались причины появления областей с различным характером зависимости скорости стационарной полимеризации от начальных концентраций компонентов катализатора. Рассмотрим теперь, какие результаты можно ожидать при измерении числа активных центров в этих областях различными методами.

Не затрагивая особенностей техники эксперимента и деталей механизма взаимодействия стопперов и маркеров, в частности CO, с компонентами каталитической системы (эти аспекты детально обсуждаются в ряде работ [117 - 124]), будем придерживаться общепринятого [79 - 81, 124, 125] и в какой-то мере идеализированного разделения методов определения числа активных центров полимеризации на селективные и неселективные.

Для дальнейшего рассмотрения важно, что в первом приближении селективные методы (например, СО-метод [126]) определяют число активных в реакции роста ("бодрствующих") центров полимеризации, а неселективные (например, метод меченого спирта [127], кинетический метод [128, 129]) определяют число связей металл-полимер, т.е. суммарное число "спящих" и "бодрствующих" центров.

В области переходного металла, согласно моделям (10), (24), (29) и (30), при любой длительности процесса полимеризации в системе отсутствуют "спящие" центры. Селективные и неселективные методы должны давать в этой области одинаковый результат измерения — концентрацию "бодрствующих" центров  $[C^*] = [C] = [Z]$  и истинную константу скорости роста цепи  $k_p$ .

В области сокатализатора (когда в недостатке сокатализатор — Р в модели (10), Р<sub>2</sub> в моделях (27) - (30)) в системе могут находиться не только "бодрствующие", но и "спящие" центры. Соотношение между концентрациями "спящих" (с прикрепленными цепями) и "бодрствующих" центров и соответственно результат измерения числа центров разными методами зависят от соотношения времени полимеризации  $t$  и времени непрерывного роста цепи на "бодрствующем" центре<sup>9</sup>  $\tau_1$ .

Когда время полимеризации мало по сравнению с периодом непрерывного роста цепи ( $t/\tau_1 < 1$ ), в системе также имеется один вид центров, связанных с цепями, — "бодрствующие", поскольку "спящие центры", связанные с цепями, еще не успели образоваться. Разные методы в этом случае также должны давать одинаковый результат измерения — концентрацию "бодрствующих" центров  $[C^*]$  и истинную константу скорости роста цепи  $k_p$ , однако теперь  $[C^*] = [P] \ll [Z]$ .

Наконец, в случае продолжительной полимеризации ( $t/\tau_2 > 1, t/\tau_1 \gg 1$ ) рост цепи носит прерывистый характер, поскольку каждый центр за-

<sup>9</sup> Типичными процессами, в результате которых на "спящих" центрах С<sub>1</sub> появляются цепи и увеличивается их длина, являются передача С<sup>\*</sup>цепь + С<sub>1</sub> → С<sup>\*</sup> + С<sub>1</sub>депъ (а также С<sup>\*</sup>цепь<sub>1</sub> + С<sub>1</sub>депъ<sub>2</sub> ⇌ С<sup>\*</sup>цепь<sub>2</sub> + С<sub>1</sub>цепь<sub>1</sub>) и переход центра с цепью из "спящего" состояния в "бодрствующее" и обратно под влиянием какого-либо агента С<sub>1</sub>депъ + Р ⇌ С<sup>\*</sup>цепь. При малой относительной концентрации "бодрствующих" центров С<sup>\*</sup> функция N ( $t, [C^*]/[C]$ ) (N — число цепей, [C] — суммарная концентрация "спящих" и "бодрствующих" центров) имеет следующие свойства:

$$N = [C^*] \text{ при } t < \tau_1, k_{\text{зф}} = k_p$$

$$N = [C^*](t/\tau) \text{ при } \tau_1 < t \ll \tau_2, k_{\text{зф}} = k_p(t/\tau)$$

$$N = [Z] \text{ при } t \gg \tau_2, k_{\text{зф}} = k_p[C^*]/[Z]$$

В предположении, что передача на АІ происходит значительно медленнее, чем на соединение переходного металла, являющееся "спящим" центром,  $\tau_2$  соответствует времени, когда N приближается к  $[C] = [Z]$ . Величина  $\tau_2$  является функцией относительной концентрации "бодрствующих" центров. Ее можно оценить с помощью соотношения  $(\tau_2/\tau_1)([C^*]/[C]) \geq 1$ .

время  $t$  много раз пребывает как в состоянии роста на "бодрствующем" центре, так и в "спящем" состоянии. Различные методы в данном случае будут давать разные результаты: селективные методы определяют количество "бодрствующих" центров  $[C^*] = [P] < [Z]$  и соответственно истинную константу скорости роста полимерной цепи  $k_p$ , а неселективные — полную концентрацию катализитических комплексов, связанных с полимерными цепями, — "спящих" и "бодрствующих" ( $[C] = [Z]$ ), и эффективную константу скорости роста  $k_{\text{зф}} = k_p[P]/[Z]$ .

В инверсной области при  $t/\tau_1 < 1$  разные методы также должны давать одинаковый результат — число "бодрствующих" центров, однако теперь оно зависит от концентрации всех компонентов катализитической системы  $[C^*] \sim [P_1][P_2]/[Z]$ . При  $t/\tau_2 > 1$  неселективные методы определяют число всех центров, равное  $[Z]$ .

Для удобства использования результатов проведенного анализа в таблице<sup>10</sup> суммированы возможности различных методов определения числа активных центров при разных условиях проведения процесса полимеризации. Чтобы подчеркнуть тот факт, что при  $t/\tau_1 < 1$  разные методы должны давать одинаковый результат независимо от режима полимеризации, в отдельную строку выделен прогноз результатов измерения в произвольном режиме полимеризации.

В различных областях соотношения концентраций исходных компонентов можно получить сильно различающиеся результаты измерения числа активных центров (и соответственно констант скорости роста цепи) не только разными методами измерения, но и одним и тем же методом для одной и той же катализитической системы. Такое различие может на первый взгляд казаться парадоксальным, если переход из одной области в другую обусловлен изменением содержания неkontrollируемого компонента катализатора.

Обратимся к литературным данным и проанализируем результаты опытов по определению

<sup>10</sup> В стационарном случае величины, приведенные в таблице  $[Z]$ ,  $[P]$ ,  $[P_1]$  и  $[P_2]$ , — исходные концентрации переходного металла и сокатализаторов. Напомним, что Р и Р<sub>2</sub> для катализитической системы Zr + МАО — сокатализатор, находящийся в недостатке по отношению к остальным сокатализаторам — обычно активный участок ("дефект") агрегата МАО или вода, а Р<sub>1</sub> — trimетилалюминий. Отметим также, что соотношения, полученные для стационарной полимеризации, могут быть полезны и в нестационарных процессах, так как после короткого периода образования активного центра полимеризация во многих случаях идет в квазистационарном режиме, в котором одновременно происходит "медленная" гибель компонентов катализатора и быстрые квазистационарные процессы преобразования активного центра при изменении концентрации "непогибших" соединений переходного металла и сокатализаторов. При таком квазистационарном процессе  $[Z] = [Z](t)$ ,  $[P_1] = [P_1](t)$ .

Ожидаемые результаты измерения концентрации активных центров и констант скорости роста цепи при различных режимах полимеризации

Режим полимеризации	Способ измерения	
	неселективные методы при длительной полимеризации $t/\tau \gg 1$	неселективные методы при кратковременной полимеризации $t/\tau < 1$ , а также селективные методы
Произвольный режим	$[C]$ , $k_{\text{эфф}} = k_p [C^*]/[C]$	$[C^*], k_p$
Область переходного металла $\frac{[Z]}{W} \cdot \frac{dw}{d[Z]} = n \sim 1$	$[Z], k_p$	$[Z], k_p$
$[C^*] = [C] = [Z]$		
Область сокатализатора $ n  \ll 1$ $[C] = [Z]$ $[C^*] = [P]$	$[Z], k_{\text{эфф}} = k_p [P]/[Z]$	$[P], k_p$
Инверсная область $n \approx -1$ $[C] = [Z]$		
$[C^*] \sim \frac{[P_1]^{\alpha_1} [P_2]^{\alpha_2}}{[Z]^{\alpha_3}} < [Z]$	$[Z]_0, k_{\text{эфф}} = k_p [C^*]/[Z]$	$[C^*] \sim \frac{[P_1]^{\alpha_1} [P_2]^{\alpha_2}}{[Z]^{\alpha_3}}, k_p$

Примечание.  $t$  – характерное время полимеризации,  $\tau$  – период роста цепи на “бодрствующем” центре,  $k_p$  – истинная константа скорости роста цепи,  $k_{\text{эфф}}$  – эффективная константа скорости роста цепи,  $[Z]$  – концентрация переходного металла,  $C^*$  – активные (“бодрствующие”) центры,  $[C]$  – сумма “спящих” и “бодрствующих” центров.  $P = P_2$  – сокатализатор, единственный или находящийся в недостатке по отношению к другим сокатализаторам (если их несколько). В случае каталитической системы  $Zr + MAO$  это “дефект” структуры  $MAO$  или вода.  $P_1$  – сокатализатор, для системы  $Zr + MAO$  это триметилалюминий.

на катализаторе  $Cp_2ZrCl_2 + MAO$ , проведенных двумя группами исследователей с помощью СО-метода, в которых получены качественно различные результаты и сделаны противоположные выводы о применимости метода.

Тейт и др. [14] отмечают, что после короткого времени контакта  $^{14}CO$  с каталитической системой ( $\sim 2$  мин) измеренное число активных центров равно количеству атомов циркония  $[C^*] = [Zr]$ . Дальнейшее увеличение времени контакта  $^{14}CO$  с каталитической системой приводит к росту в течение первых 2 ч. количества  $^{14}C$  в полимере до величины, в 4–5 раз превышающей концентрацию переходного металла. Авторы связывают этот эффект с побочными реакциями и делают вывод, что метод  $^{14}CO$  при коротких временах контакта дает истинное число активных центров в гомогенной системе.

Согласно данным Чина и Ванга [5] для того же объекта, концентрация  $^{14}C$  в полимере нарастает в течение нескольких суток (т.е. на несколько порядков медленнее, чем в работе Тейта и др. [14]), не выходя на плато, и измеренное число активных центров даже при выдержке системы в течение 48 ч в несколько раз меньше числа атомов циркония в системе  $[C^*] \ll [Zr]$ . Кроме того, по

измерениям Чина и Ванга, характер зависимости числа меченых углеродных атомов в полимере от продолжительности полимеризации качественно отличается от характера зависимости скорости полимеризации от времени  $w(t)$ . По этим причинам, а также из-за того, что примененный в той же работе метод прерывания полимеризации меченым спиртом (ROT) дал величину  $[C^*]$ , резко отличную от полученной методом  $^{14}CO$  и равную примерно числу атомов циркония ( $[C^*] = [Zr]$ ), делается вывод, что метод  $^{14}CO$  непригоден для определения числа активных центров.

Приведенные выше результаты вполне согласуются между собой, если предположить, что опыты Тейта и др. проходили в области переходного металла, где селективный СО-метод и должен определять величину  $[C^*] = [Zr]$  (таблица), а опыты у Чина и др. [5] – в области сокатализатора, когда селективный СО-метод и должен измерять величину концентрации активных центров, малую по сравнению с концентрацией переходного металла  $[C^*] = [P] \ll [Zr]$ .

Предположение о том, что условия опытов Чина и Ванга [5] соответствовали области сокатализатора, подтверждается косвенным образом наблюдаемой в этой работе (а также в работе [17])

наблюдаемой в этой работе (а также в работе [17]) слабой зависимостью скорости полимеризации от концентрации циркония и обратной пропорциональностью между определяемой неселективным "методом меченого спирта" константой скорости роста цепи и концентрацией переходного металла (таблица).

Сами авторы работы [5] связывают указанную зависимость константы скорости роста цепи от концентрации переходного металла с существованием в системе двух видов активных центров: менее активного, типа  $Zr \cdot MAO$ , и более активного, типа  $Zr \cdot 2MAO$ .

Изложенные здесь взгляды и, в частности, таблица могут быть полезны и при интерпретации результатов измерения числа активных центров полимеризации олефинов на гетерогенных катализаторах.

Используя струйный метод для исследования полимеризации этилена на  $Ti/Mg$ -катализаторе, Шионо, Огизава и Сога [130] показали, что через малое время после начала процесса (0.06 с), когда все цепи "живут", их число, определенное методом  $^{14}CO$ , в первом приближении совпадает с числом цепей, измеренным кинетическим, неселективным, методом. Аналогичные результаты были получены ранее при полимеризации пропилена на подобном катализаторе при использовании метода остановленной струи [131, 132].

Эти результаты находятся в соответствии с излагаемым здесь прогнозом для случая кратковременной полимеризации (таблица).

Многие другие измерения числа активных центров полимеризации олефинов на гетерогенных, как и на гомогенных циглеровских катализаторах, проведенные неселективными методами — ROT-методом и кинетическим, — дают величину, значительно превышающую концентрацию, измеренную селективным CO-методом [13, 124, 133 - 136]. Можно полагать, что эти измерения относятся к области сокатализатора при длительном процессе  $t/t \gg [C]/[C^*]$ , поскольку полимеризация продолжалась минуты и часы (таблица).

Чин и др., применив CO-метод при исследовании полимеризации этилена [133] и пропилена [134] на  $Ti/Mg$ -катализаторе при больших временах экспозиции, получили результаты, качественно совпадающие с уже изложенными в этом разделе данными Чина и Ванга, которые были получены [5] для гомогенной системы, и пришли к тем же выводам. Здесь, как и при обсуждении результатов, полученных в работе [5] при использовании гомогенных катализаторов, можно полагать, что измерения проводились в области сокатализатора при длительной полимеризации, когда селективный метод и должен определять число центров, значительно меньшее, чем неселективный. Отличие характера зависимости  $C = f(t)$  от

$w = f(t)$ , отмечаемое в работах [133, 134], а также в работе [5], в соответствии с результатами работ [14, 117, 130], по-видимому, может быть отнесено за счет побочной реакции CO с компонентами катализической системы при их длительном контакте.

Обратим внимание на то, что число "бодрствующих" центров, измеряемое при кратковременной и длительной полимеризации, в обоих случаях практически одно и то же [117, 131, 132].

Таким образом, сложность и даже запутанность проблемы определения числа активных центров полимеризации в значительной мере обусловлена, как нам кажется, существованием разных режимов полимеризации с качественно отличными кинетическими закономерностями и с различным соотношением концентраций "бодрствующих" и "спящих" центров. Проблема усложняется также тем, что переход из одной характерной области в другую часто происходит при изменении концентрации неконтролируемых активирующих компонентов катализатора, а концентрация "спящих" центров, связанных с полимерными цепями, может существенно зависеть от продолжительности процесса полимеризации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminsky W., Miri M., Sinn H., Woldt R. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1983. V. 4. № 6. P. 417.
2. Kaminsky W. // Michigan Molecular Institute (MMI). MMI Press. Symp. Ser. / Ed. by Quirk R.P. New York: Harwood Acad. Publ. 1983. V. 4. P. 225.
3. Kaminsky W., Steiger R. // Polyhedron. 1988. V. 7. № 22/23. P. 2375.
4. Giannetti E., Nicoletti G.M., Mazzocchi R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 8. P. 2117.
5. Chien J.C.W., Wang B.-P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 5. P. 1539.
6. Chien J.C.W., Wang B.-P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 1. P. 15.
7. Kaminsky W., Kulper K., Brinzingen H.H., Wild F.R.W.P. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1985. V. 24. № 2. P. 507.
8. Ewen J.A., Jones R.L., Razavi A. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 18. P. 6255.
9. Кренцель Б.А., Некаева Л.А. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 12. С. 2034.
10. Kesti M.R., Coates G.W., Waymouth R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 24. P. 9679.
11. Nekhaeva L.A., Bondarenko G.N., Rykov C.V., Nekhaev A.I., Krentsel B.A., Mar'in V.P., Vyshinskaya L.I., Khrapova I.M., Polonskii A.V., Korneev N.N. // J. Organomet. Chem. 1991. V. 406. № 1/2. P. 139.
12. Fischer D., Mulhaupt R. // J. Organomet. Chem. 1991. V. 417. № 1/2. P. C7.
13. Tsutsui T., Kashiwa N. // Polym. Commun. 1988. V. 29. № 6. P. 180.
14. Tait P.J.T., Booth B.L., Jejelowo M.O. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1988. V. 9. № 6. P. 393.

15. Chien J.C.W., He D. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*. 1991. V. 29. № 11. P. 1585, 1595, 1603.
16. Chien J.C.W., Sugimoto R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*. 1991. V. 29. № 4. P. 459.
17. Chien J.C.W., Wang B.-P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*. 1988. V. 26. № 11. P. 3089.
18. Chien J.C.W., Razavi A. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*. 1988. V. 26. № 11. P. 2369.
19. Pellecchia C., Proto A., Longo P., Zambelli A. // *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* 1992. V. 13. № 5. P. 277.
20. Natta G., Danusso F., Sianesi D. // *Makromol. Chem.* 1959. B. 30. № 3. S. 238.
21. Cossee P. // *J. Catal.* 1964. V. 3. № 1. P. 80.
22. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
23. Breslow D.S., Newburg N.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. № 1. P. 81.
24. Григорян Э.А., Дьячковский Ф.С., Шилов А.Е. // Kinetics and Mechanism of Polyreactions. Budapest, 1969. № 2. P. 239.
25. Шилов А.Е., Шилова А.К., Бобков Б.Н. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 11. С. 1688.
26. Степовик Л.П., Шилова А.К., Шилов А.Е. // Докл. АН ССР. 1963. Т. 148. № 1. С. 122.
27. Dyachkovskii F.S., Shilova A.K., Shilov A.E. // *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1967. № 16. Pt 4(2). P. 2333.
28. Pellecchia C., Proto A., Longo P., Zambelli A. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1991. V. 12. № 12. P. 663.
29. Siedle A.R., Newmark R.A., Lamanna W.M., Schroepfer J.N. // *Polyhedron*. 1990. V. 9. № 2/3. P. 301.
30. Ewen J.A., Elder M.J., Jones R.L., Haspeslagh L., Atwood J.L., Bott S.G., Robinson K. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991. V. 48/49. P. 253.
31. Jordan R.F. // *Adv. Organomet. Chem.* 1981. V. 32. P. 325.
32. Lauher J.W., Hoffmann R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. V. 98. № 7. P. 1729.
33. Morokuma K. // *Chem. Rev.* 1991. V. 91. № 5. P. 823.
34. Kawamura-Kuribayashi H., Koga N., Morokuma K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 7. P. 2359.
35. Kawamura-Kuribayashi H., Koga N., Morokuma K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 22. P. 8627.
36. Siegbahn P.E.M. // *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 205. № 2/3. P. 290.
37. Jensen V.R., Siegbahn P.E.M. // *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 212. № 3/4. P. 353.
38. Siegbahn P.E.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 13. P. 5803.
39. Castonguay L.A., Rappe A.K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 14. P. 5832.
40. Eisch J.J., Piotrowski A.M., Brownstein S.K., Gabe E.J., Lee F.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. № 23. P. 7219.
41. Eisch J.J., Caldwell K.P., Werner S., Kruger C. // *Organometallics*. 1991. V. 10. № 10. P. 3417.
42. Erker G. // *Pure and Appl. Chem.* 1991. V. 63. № 6. P. 797.
43. Langer A.W. // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1972. V. 4. № 4. P. 775.
44. Львовский В.Э., Фушиман Э.А., Дьячковский Ф.С. // *Журн. физ. химии*. 1982. Т. 56. № 8. С. 1864.
45. Lvovsky V.E., Fushman E.A., Dyachkovsky F.S. // *J. Molec. Catal.* 1981. V. 10. № 1. P. 43.
46. Нехаева Л.А. // Полиуглеводороды / Под ред. Кренцеля Б.А. М.: ИНХХ РАН, 1991. С. 97.
47. Yang X., Stern C.L., Marks T.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 9. P. 3623.
48. Sishta C., Hathorn R.M., Marks T.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 3. P. 1112.
49. Razavi A., Ferrara J. // *J. Organomet. Chem.* 1992. V. 435. № 3. P. 299.
50. Razavi A., Atwood J.L. // *J. Organomet. Chem.* 1993. V. 459. № 1/2. P. 117.
51. Taube R., Krukowska L. // *J. Organomet. Chem.* 1988. V. 347. № 1/2. P. 9.
52. Jordan R.F., Bajgar C.S., Willett R., Scott B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. № 23. P. 7410.
53. Bochmann M., Jaggar A.J., Nicholls J.C. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990. V. 29. № 7. P. 780.
54. Amorose D.M., Lee R.A., Petersen J.L. // *Organometallics*. 1991. V. 10. № 7. P. 2191.
55. Razavi A., Thewalt U. // *J. Organomet. Chem.* 1993. V. 445. № 1/2. P. 111.
56. Chien J.C.W., Song W., Rausch M.D. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 10. P. 3239.
57. Giardello M.A., Eisen M.S., Stern C.L., Marks T.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 8. P. 3326.
58. Gassman P.G., Callstrom M.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. № 25. P. 7875.
59. Herfert N., Fink G. // *Makromol. Chem.* 1992. B. 193. № 3. S. 773.
60. Herfert N., Fink G. // *Makromol. Chem.* 1992. B. 193. № 6. S. 1359.
61. Jolly C.A., Marynick D.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. № 20. P. 7968.
62. Bierwagen E.P., Bercaw J.E., Goddard III W.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 4. P. 1481.
63. Resconi L., Bossi S., Abis L. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 20. P. 4489.
64. Carter E.A., Goddard III W.A. // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. № 20. P. 5679.
65. Christ C.S., Eyler J.R., Richardson D.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 2. P. 596.
66. Reddy S.S., Shashidhar G., Sivaram S. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 5. P. 1180.
67. Фушиман Э.А., Лалаян С.С., Миначева М.Х., Михайлова О.А., Марголин А.Д. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1993. № 12. С. 2104.
68. Fischer D., Mulhaupt R. // *Abstrs Intern. Symp. Adv. Olefin, Cycloolefin, Diolefin Polymerization*. Lion, 1992. P. 14.
69. Sinn H., Bliemeister J., Clausnitzer D., Tikwe L., Winter H., Zarncke O. // *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* / Ed. by Kaminsky W., Sinn H. Berlin: Springer Verlag, 1988. P. 257.
70. Schore N.E., Young S.J., Olmstead M.M. // *Organometallics*. 1993. V. 2. № 12. P. 1769.
71. Weiles P.C., Weigold H., Bell A.P. // *J. Organomet. Chem.* 1972. V. 34. № 1. P. 155.

72. Cam D., Giannini U. // Makromol. Chem. 1992. V. 193. № 5. S. 1049.
73. Surtees J.R. // Chem. Commun. 1965. № 22. P. 567.
74. Chien J.C.W., Wu J.-C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 9. P. 2445.
75. Arpblett A.W., Barron A.R. // Organometallics. 1990. V. 9. № 7. P. 2137.
76. Reichert K.H., Schubert E. // Makromol. Chem. 1969. B. 123. S. 58.
77. Reichert K.H., Meyer K.R. // Makromol. Chem. 1973. B. 169. S. 163.
78. Баулин А.А., Чирков Н.М. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФ АН СССР. 1980. Т. 8. С. 26.
79. Zakharov V.A., Bukatov G.A., Chumaevskii N.B., Yermakov Y.I. // Makromol. Chem. 1977. B. 178. № 4. S. 967.
80. Bukatov G.D., Chumaevskii N.B., Zakharov V.A., Kuznetsova G.I., Yermakov Y.I. // Makromol. Chem. 1977. B. 178. № 4. S. 953.
81. Tait P.G.T. // Preparation and Properties of Stereoregular Polymer // Ed. by Lenz R.W., Giardelli F. Dordrecht; Boston; London: Reidel Publ. Co, 1978.
82. Cam D., Albizzati E., Cinquina P. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 7. S. 1641.
83. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 109.
84. Long W.P., Breslow D.S. // Liebigs Ann. Chem. 1975. H 3. S. 463.
85. Cihlar J., Mejzlik J., Hamrik O. // Makromol. Chem. 1978. B. 179. № 10. P. 2553.
86. Борисова Л.Ф., Фуциман Э.А., Шупик А.Н., Визен Е.И., Сосновская Л.Н., Палаян С.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1984.
87. Межиковский С.М. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1967.
88. Пат. № 3184416 США // РЖХим 20С 218П. 1966.
89. Ушакова Т.М., Дубникова И.Л., Мешкова И.Н., Распопов Л.Н., Лельохина Ю.Л., Гершкохен С.Л., Корнеева Н.Н., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2713.
90. Петрова И.Д., Ржевская Н.Н., Щербакова Н.В., Нелькенбаум Ю.Я., Санголов Ю.А., Минскер К.С. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 8. С. 1854.
91. Чуканова О.М., Хруш Н.Е., Дьячковский Ф.С., Ениколопян Н.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 12. С. 2686.
92. Разуваев Г.А., Санголов Ю.А., Нелькенбаум Ю.Я., Минскер К.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 11. С. 2547.
93. Saegusa T., Imai H., Furukawa J. // Makromol. Chem. 1964. B. 79. S. 207.
94. Imai H., Saegusa T., Furukawa J. // Makromol. Chem. 1965. B. 81. S. 92.
95. Saegusa T., Imai H., Matsumoto S.-I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1968. V. 6. № 3. P. 459.
96. Горелик В.М., Шестерница Л.А., Емельянова А.Д., Борисова Л.Ф., Фуциман Э.А., Бернер В.Ш., Корнеев Н.Н. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 11. С. 2506.
97. Endo K., Masaki K., Otsu T. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. № 11. P. 633.
98. Панков А.А., Боровков Ю.В., Казанский В.Б. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 5. С. 639.
99. Lasserre S., Derouault J. // Nouveau j. de chim. 1983. V. 7. № 11. P. 659.
100. Stewart J.J.P. // J. Comput. Aided Mol. Desing. 1990. V. 4. № 1. P. 1.
101. Slotfeldt-Ellingsen D., Dahl I.M., Ellestad O.H. // J. Mol. Catal. 1980. V. 9. № 4. P. 423.
102. Ballard D.G.H. // Adv. Catal. 1973. V. 23. P. 263.
103. Львовский В.Э., Баулин А.А., Иванчев С.С. // Матер. III Всесоюз. конф. "Механизм катализических реакций". Новосибирск, 1982. С. 183.
104. Tritto G., Sacchi M.G., Li S. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1994. V. 15. № 3. P. 217.
105. Reichert K.H. // Angew. Makromol. Chem. 1981. B. 94. № 1475. S. 1.
106. Fink G., Rottler R., Schnell D., Zoller W. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 10. P. 2779.
107. Fink G., Zoller W. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 11. S. 3265.
108. Henrici-Olive G., Olive S. // Angew. Chem. 1967. V. 79. № 17/18. S. 763.
109. Waters J.A., Mortimer G.A. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 3. P. 895.
110. Borisova L.F., Fushman E.A., Vizen-E.I., Chirkov N.M. // Eur. Polym. J. 1973. V. 9. № 9. P. 953.
111. Jaber I.A., Hauschild K., Fink G. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 8. S. 2067.
112. Ермаков Ю.Н., Захаров В.А., Кузнецов В.В. // Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980.
113. Гавриленко И.Ф., Соколова В.Л., Ситникова В.В., Тинякова Е.И., Долгопольск Б.А. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 5. С. 1169.
114. Крицкая Д.А., Помогайло Д.А., Пономарев А.Н., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1107.
115. Chien J.C.W., He D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 11. P. 1603.
116. Баулин А.А., Будanova М.А., Иванчев С.С., Соколов В.Н., Ерофеев Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1654.
117. Bukatov G.D., Goncharov V.S., Zakharov V.A. // Makromol. Chem. 1988. B. 187. № 5. S. 1041.
118. Цветкова В.И., Григорян Э.А., Недорезова П.М., Голумян Х.Р., Дьячковский Ф.С., Романовский В.П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 606.
119. Doi Y., Murata M., Soga K. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1984. V. 5. № 16. P. 811.
120. Fachinetti G., Floriani C., Marchetti F., Merlini S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. № 13. P. 522.
121. Tritto I., Sacchi M.C., Locatelli P. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1983. V. 4. № 13. P. 623.
122. Bukatov G.D., Zakharov V.A., Yermakov Yu.I. // Makromol. Chem. 1978. B. 179. № 2. S. 2097.
123. Warzelhan V., Burger T.F., Stein D.I. // Makromol. Chem. 1982. B. 183. № 2. S. 489.

124. Mezlik J., Lesna M., Kratochvila J. // *Adv. Polym. Sci.* 1986. V. 81. P. 83.
125. Tait P.J.T. // *Transition Metal Catalysed Polymerization*. MMI Press. Symp. New York: Harwood Acad. Publ., 1983. P. 115.
126. Захаров В.А., Букатов Г.Д., Ермаков Ю.Т. // *Кинетика и катализ*. 1971. № 12. С. 263.
127. Feldman C.F., Perry E. // *J. Polym. Sci.* 1960. V. 46. № 147. P. 217.
128. Natta G. // *J. Polym. Sci.* 1959. V. 34. P. 21.
129. Ермаков Ю.И., Захаров В.А. // *Успехи химии*. 1972. Т. 41. № 3. С. 377.
130. Shioya T., Ohgizawa M., Soga K. // *Makromol. Chem.* 1993. B. 194. № 7. S. 2075.
131. Terano M., Kataoka T., Keii T. // *J. Molec. Cat.* 1989. V. 56. № 1 - 3. P. 203.
132. Keii T., Terano M., Kimura K. // *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* 1987. V. 8. № 10. P. 583.
133. Chien J.C.W., Bres P.L. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1986. V. 24. № 10. P. 2483.
134. Chien J.C.W., Hu Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1987. V. 25. № 10. P. 2847.
135. Caunt A.D., Davies S., Tait P.J.T. / *Transition Metal Catalyzed Polymerization*. Acron Symposium. Cambridge Univ. Press, 1988. P. 105.
136. Barbé P.C., Cecehin G., Noristi L. // *Adv. Polym. Sci.* 1986. V. 81. P. 1.

## Kinetics of Ethylene Polymerization and Formation of Active Centers in Homogeneous Catalyst Systems Based on Zirconium Compounds and Pymethylalumoxane

E. A. Fushman, A. D. Margolin, S. S. Lalayan, and V. E. L'vovskii

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117334 Russia*

**Abstract** – Today's knowledge of the structure of active centers of catalyst systems based on zirconium derivatives and polymethylalumoxane are reviewed, and the kinetics of olefin polymerization with such systems is examined. The published data, the data on the kinetics of ethylene polymerization obtained in this study, and quantum-chemical calculations were used to derive new concepts describing the formation and structure of a multicomponent active center. To describe the polymerization kinetics, appropriate mathematical models were developed. These models offer a uniform basis for the explanation of experimental data, for example, transition from one kinetic pattern to another qualitatively different kinetic pattern as the concentration of the components is continuously varied. They also enable the analysis of potentialities of various methods in measuring the number of active centers and chain propagation rate constants.