

УДК 541(127+64):542.952

УЧАСТИЕ АКТИВИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В ОБРАЗОВАНИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЦЕНТРА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ ЦИГЛЕРОВСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 1996 г. А. Д. Марголин, Э. А. Фушман, С. С. Лалаян, В. Э. Львовский

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

Поступила в редакцию 02.04.96 г.

Исходя из концепции о многокомпонентном активном центре проанализированы особенности кинетики полимеризации для случаев, когда активные добавки (в первую очередь вода) содержатся в различных составляющих полимеризационной системы или одновременно в нескольких из них. Когда активные примеси находятся в "основных" компонентах катализатора – в соединении переходного металла (Zr) и (или) алюминийсодержащем соединении (Al), скорость полимеризации может сложным образом зависеть от $[Zr]$ и $[Al]$, в частности проходить через максимум. Если активная примесь находится в растворителе или мономере, то возможны ситуации, когда скорость полимеризации практически не зависит одновременно от концентрации обоих дозируемых компонентов катализатора (Zr и Al), но меняется в зависимости от содержания в системе растворителя и сильно (нелинейно) зависит от концентрации мономера. Приводятся расчетные данные о строении многокомпонентного активного центра.

ВВЕДЕНИЕ

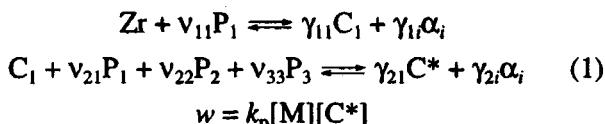
Концепция о многокомпонентной природе активного центра C^* полимеризации олефинов на каталитической системе цирконоцен + полиметилалюмоксан ($Zr + MAO$) [1] предполагает, что он образуется при взаимодействии Zr , MAO и активных добавок, в частности триметилалюминия и воды



где d_{MAO} – химически активный участок MAO . Ранее полагали, что активный центр C^* является двухкомпонентным и образуется по схеме $Zr + MAO \longrightarrow C^*$.

Установлено [1], что существуют три характерных режима полимеризации. При малых относительных концентрациях Zr ($[Zr]/[Al] \ll 1$) система находится в так называемой области переходного металла, где скорость полимеризации пропорциональна его концентрации. При увеличении концентрации Zr система переходит в область сокатализатора, где скорость полимеризации практически не зависит от концентрации переходного металла (Zr). При дальнейшем относительном увеличении концентрации переходного металла система попадает в инверсную область, где скорость полимеризации уменьшается по мере

увеличения концентрации переходного металла. В рамках концепции о многокомпонентном активном центре были предложены и проанализированы кинетические схемы (модели), описывающие формирование активного центра и скорость полимеризации w . Одна из них – двухстадийная схема имеет вид



Здесь α_i – продукты реакции, не содержащие переходного металла; v_{ji} и γ_{ji} – стехиометрические коэффициенты; k_p – константа скорости роста цепи; $[C^*]$, $[M]$ – концентрации активного центра и мономера соответственно. Первая стадия – суммарная реакция образования предкатализатора C_1 при взаимодействии соединения циркония и триметилалюминия – P_1 . Вторая стадия – суммарная реакция образования C^* из предкатализатора, активного участка MAO – P_3 , триметилалюминия и воды – P_2 . Существенно, что равновесия в выражении (1) смешены в сторону продуктов реакции.

С помощью предложенных моделей удалось описать целый блок литературных данных, относящихся к полимеризации на катализаторах циглеровского типа.

Поскольку в данной работе изучается влияние примесей, исключим из рассмотрения первую область, где $w \sim [Zr]$, в которой, согласно работе [1], полимеризация мало чувствительна к примесям.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09618) и Международного научного фонда (грант NEA 300).

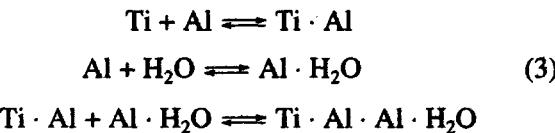
В области сокатализатора из многостадийной модели (1) вытекает соотношение $[C^*] = a[P]$ и, следовательно,

$$w = k_p[C^*][M] = ak_p[P][M] \quad (2)$$

Здесь $[P]$ – концентрация активной добавки (специально введенной или неконтролируемой примеси); коэффициент a равен числу молекул вещества P , которое идет на образование одного активного центра, т.е. $a = 1-2$.

Активный центр формируется благодаря взаимодействию исходных компонентов, при котором осуществляются различные химические реакции, но в случае когда один из компонентов системы, обозначенный здесь P , находится в недостатке по отношению к остальным, именно он (при определенных ограничениях, которые рассмотрены в работе [1]) определяет концентрацию активных центров.

Соотношение (2) может быть предельным случаем и других кинетических моделей, описывающих полимеризацию на различных катализитических системах. В частности, модель образования многокомпонентного протонированного активного центра [2] из $Cp_2TiEtCl$ (Ti), $AlEtCl_2$ (Al) и протонодонорной добавки (H_2O или HCl), находящейся в виде примеси



при избытке алюминийсодержащего компонента, выполнении условия $[H_2O] \ll ([Al] - [Ti])$ и равновесиях, смещенных вправо, приводит к соотношению² (2), причем компонентом, находящимся в недостатке, т.е. P , в данном случае является вода.

Обратим внимание, что при выполнении равенства (2) концентрация активных "бодрствующих" центров $[C^*]$ значительно меньше концентрации переходного металла в системе, так как $[C^*] = [P]$, а P находится в недостатке по отношению ко всем исходным компонентам катализитической системы. Вследствие реакций передачи цепи на другие соединения переходного металла, а также благодаря обменным реакциям, переводящим "бодрствующие" центры в "спящие" и наоборот [1], в системе появляются цепи, прикрепленные к "спящим" центрам – катализитически неактивным в данный момент соединениям переходного металла (не обязательно ко всем). По этой причине суммарное число "бодрствующих" (C^*) и "спящих" (C) центров может приближаться к концентрации переходного металла (Z) в системе

$$[C^*] + [C] \leq [Z] \quad (4)$$

² Причем коэффициент a в выражении (2) равен единице.

Отметим, что в области переходного металла, где число активных центров определяется концентрацией металла Z , так как остальные компоненты имеются в избытке, все центры – "бодрствующие", "спящих" центров нет [1].

Когда важную роль играют активные примеси, кинетические закономерности полимеризации определяются тем, в каких компонентах полимеризационной системы (соединение переходного металла, соединение алюминия, мономер, растворитель) они содержатся.

Настоящая работа посвящена изучению этого вопроса, а также построению многокомпонентного активного центра.

Активные добавки в алюминийорганическом компоненте катализитической системы

Полимеризацию этилена на катализитической системе $Zr + MAO$ проводили [1] в условиях, когда активные примеси содержались в MAO , т.е. $[P] = \epsilon [MAO]$. Следовательно, в области, где скорость полимеризации слабо зависит от $[Zr]$, в соответствии с формулой (2) получаем $w \sim [MAO]$, что находится в согласии с экспериментом. В данном случае P – это вода или активный участок MAO [1]. Так как P содержится в MAO , но не в мономере и не в растворителе, можно ожидать, что скорость полимеризации должна линейно зависеть от концентрации мономера и не зависеть от количества растворителя, что подтвердили эксперименты, в которых концентрация мономера изменялась в 7 раз, а объем растворителя – в 3 раза.

В условиях опытов Райхерта и Мейера [3] скорость полимеризации этилена на катализитической системе $Cp_2TiEtCl + AlEtCl_2$ (рис. 1) увеличивается при введении в нее дополнительных порций воды. Известно также [4], что катализитические системы такого типа после удаления следов воды становятся неактивными в полимеризации. В связи с этим будем считать, что примесью, определяющей концентрацию активных центров, является именно вода: $[P] = [H_2O]$.

Так как дополнительные порции воды вносились в раствор $AlEtCl_2$, т.е. $\Delta[P] = \epsilon[Al]$, получим из выражения (2) следующее равенство:

$$w = k_p([P]_0 + \Delta[P])[M] = k_p([P]_0 + \epsilon[Al])[M], \quad (5)$$

в котором a (см. формулу (2)) принято равным единице³.

Сравним равенство (5) с экспериментом. Результаты опытов с различным содержанием в системе воды ($\epsilon = 0, 0.01, 0.05$) в соответствии с

³ Это следует из кинетической модели (3) полимеризации этилена на данной катализитической системе.

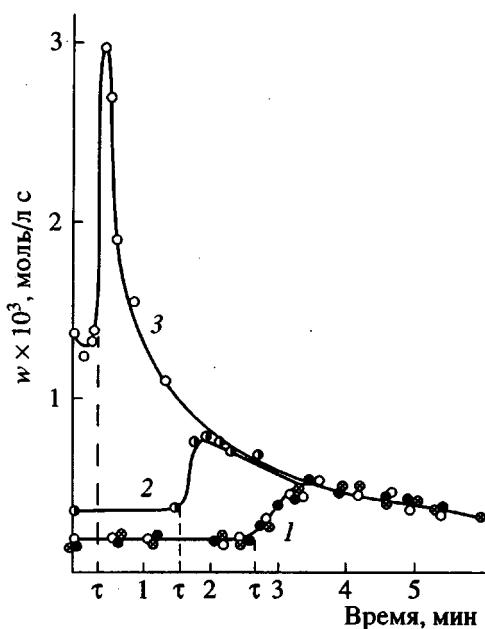


Рис. 1. Влияние воды на скорость полимеризации этилена на системе $\text{Cp}_2\text{TiEtCl} + \text{AlEtCl}_2$; $[\text{Ti}] = 3 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Al}] = 6 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{M}] = 52 \times 10^{-3}$ моль/л; $T = 10^\circ\text{C}$; растворитель — толуол. 1 — вода специально не добавлялась, 2 — $[\text{Al}] : [\text{H}_2\text{O}] = 100$, 3 — $[\text{Al}] : [\text{H}_2\text{O}] = 20$. Рисунок взят из работы [3].

уравнением (5) действительно лежат на одной прямой $w(\epsilon)$ со средней ошибкой $\pm 5\%$.

Величина $[\text{P}]_0$ оказывается равной $0.01[\text{Al}]$, т.е. в исходном AlEtCl_2 был 1% воды или соответствующее количество воды содержалось во всей полимеризационной системе.

Константа скорости роста цепи, найденная при использовании уравнения (5), оказалась равной 45 л/моль с. Это значение константы скорости роста практически совпадает с величиной, полученной Шнеллем и Финком [5] для этой же системы по темпу нарастания длины цепи олигомера при малых временах полимеризации (в струе) и оказавшейся равной 48 л/моль с при той же температуре 283 К. При малых временах полимеризации в струе ($t \ll 1$ с) происходит только рост цепей на "бодрствующих" центрах полимеризации и еще не успевают включиться процессы передачи цепи на "спящие" центры. По этой причине константа, измеренная в опытах Шнелля и Финка, является истинной константой скорости роста полимерной цепи k_p . Совпадение указанной величины с константой, найденной из уравнения (5), — сильный аргумент в пользу справедливости выражений (2) и (5), подтверждающий, что концентрация воды определяет число "бодрствующих" центров.

При полимеризации этилена на растворимых катализаторах через некоторое время τ начина-

ется выпадение полимера из раствора. Проведенное выше сопоставление результатов эксперимента с равенством (5) относилось к полимеризации в гомогенной области (до выпадения полимера). В гомогенной области скорость полимеризации не изменяется во времени (рис. 1), что упрощает сравнение эксперимента и теории. Для анализируемой системы $\text{Cp}_2\text{TiEtCl} + \text{AlEtCl}_2$ (в отличие от систем $Z +$ алюмоксан [6–13]) выпадение полимера сопровождается резким увеличением скорости полимеризации (рис. 1), поэтому для данной системы время τ — важный параметр.

Выпадение полимера происходит, когда длина цепи достигает критической величины l^* , которая логарифмически слабо зависит от его концентрации. В общем случае число "бодрствующих" и "спящих" центров является функцией времени; при этом время выпадения τ следующим образом связано с приведенными величинами, а также с l^* :

$$l^* = \int_0^\tau \frac{w(t) dt}{([\text{C}^*](t) + [\text{C}](t))} \quad (6)$$

В случае стационарной полимеризации в гомогенной области (что реально имеет место в опытах [3, 14]) при общем количестве цепей ($[\text{C}^*] + [\text{C}]$), равном числу атомов переходного металла ($[\text{Ti}]$), согласно формуле (4), из уравнения (6) вытекает соотношение, полученное Мейзликом и др. [14]

$$\tau w = [\text{Ti}] / l^* \quad (7)$$

На основании анализа экспериментальных данных Мейзлик и соавторы сделали выводы о направлении изменения τ и w при изменении условий эксперимента. Установлено, что τ уменьшается при повышении температуры, возрастании концентрации мономера и отношения $[\text{Al}] : [\text{Ti}]$ и не меняется, если увеличивать $[\text{Ti}]$ при постоянном отношении $[\text{Al}] : [\text{Ti}]$.

Изменение указанных параметров влияет также на w , которая, согласно работе [14], возрастает с температурой и $[\text{M}]$, при повышении $[\text{Ti}]$ и одновременном сохранении отношения $[\text{Al}] : [\text{Ti}]$, а также при увеличении отношения $[\text{Al}] : [\text{Ti}]$ и одновременном сохранении $[\text{Ti}]$.

Сопоставляя эти закономерности, Мейзлик и соавторы приходят к выводу, что время выпадения полимера не зависит от концентрации активных центров, а константа скорости роста полимерной цепи на активных центрах возрастает с увеличением отношения $[\text{Al}] : [\text{Ti}]$.

Мы не можем согласиться с этими выводами и приведем другую трактовку.

В работе [14] содержатся экспериментальные результаты, свидетельствующие о существенном влиянии примесей воды на скорость полимери-

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные значения скорости полимеризации этилена в толуоле при 273 К на системе $\text{Cp}_2\text{TiEtCl} + \text{AlEtCl}_2$

$[\text{Cp}_2\text{TiEtCl}]$ ммоль/л	$[\text{AlEtCl}_2]$ ммоль/л	$[\text{M}]$, моль/л	$w \times 10^4$	$w_{\text{теор}} \times 10^4$	$w'_{\text{теор}} \times 10^4$
			моль/л с		
3.0	6.0	0.05	1.7	1.7	-
3.0	6.0	0.10	3.9	3.4	-
3.0	6.0	0.20	7.0	6.8	-
0.75	1.5	0.20	1.5	1.7	-
1.5	3.0	0.20	3.6	3.4	-
3.0	6.0	0.20	6.3	6.8	-
6.0	12.0	0.20	11.2	13.6	-
0.75	6.0	0.20	3.2	-	3.0
1.5	12.0	0.20	6.0	-	6.0
3.0	24.0	0.20	12.0	-	12.0
3.0	1.5	0.20	0.4	-	0.75
3.0	3.0	0.20	1.2	-	1.5
3.0	4.5	0.20	5.0	5.1	2.0
3.0	12.0	0.20	9.2	-	6.0
3.0	24.0	0.20	12.0	-	12.0
3.0	48.0	0.20	21.0	-	24.0
3.0	96.0	0.20	30.0	-	48.0

Примечание. Все столбцы таблицы, кроме последних двух, взяты из работы [14]. В двух последних столбцах дополнительно приведены теоретические значения скорости полимеризации, найденные нами по формуле $w_{\text{теор}} = w_1([\text{Al}][\text{M}]) : ([\text{Al}]_1[\text{M}]_1)$, являющейся очевидным следствием соотношения (5), причем в предпоследнем столбце за w_1 , $[\text{Al}]_1$ и $[\text{M}]_1$ приняты значения из первой строки, а в последнем столбце – из девятой строки. Вычисленные значения $w_{\text{теор}}$ и $w'_{\text{теор}}$ отличаются в 2.5 раза, что соответствует различным значениям коэффициента ϵ в формуле (6).

ции. Мы полагаем, что в условиях данной работы, как и в проанализированной выше работе Райхерта и Мейера [3], по рассмотренным выше причинам скорость полимеризации пропорциональна концентрации воды, попадающей в основном с соединением Al, т.е. $[\text{C}^*] = [\text{P}] = [\text{H}_2\text{O}] = \epsilon[\text{Al}]$. Тогда выполняется соотношение (5) при $[\text{P}]_0 = 0$. Из сопоставления формулы (5) с результатами работы [14] вытекает, что все качественные выводы Мейзлика и соавторов о направлении изменения w при варьировании условий опыта, приведенные выше, находятся в полном соответствии с выражением (5). Более того, уравнение (5) количественно описывает результаты этой работы (табл. 1). Заметим, что скорость полимеризации в данных условиях (в соответствии с формулой (5)) зависит только от $[\text{Al}]$ и не зависит от концентрации переходного металла, которая в этих опытах изменялась в 4 раза.

Убедившись в том, что соотношение (5) хорошо описывает связь скорости полимеризации с условиями опыта, подставим его при $[\text{P}]_0 = 0$ в выражение (7) и получим зависимость времени вы-

падения полимера из раствора от концентрации компонентов катализатора и других параметров полимеризационной системы

$$\tau = \frac{[\text{Ti}]l^*}{k_p[\text{C}^*][\text{M}]} = \frac{[\text{Ti}]l^*}{k_p\epsilon[\text{Al}][\text{M}]} \quad (8)$$

Согласно полученному соотношению, время выпадения полимера обратно пропорционально концентрации активных центров полимеризации и истинной константе скорости роста полимерной цепи, которая является функцией температуры, но не концентраций компонентов катализической системы.

Соотношение (8) правильно (в соответствии с экспериментами [14]) передает зависимость τ от $[\text{Ti}]$, $[\text{Al}]$ (и отношения этих концентраций), $[\text{M}]$ и температуры, а также объясняет эксперименты, в которых увеличение содержания воды ϵ уменьшает τ . Выражение (8) также описывает зависимость τ от ϵ в опытах [3], результаты которых графически представлены на рис. 1.

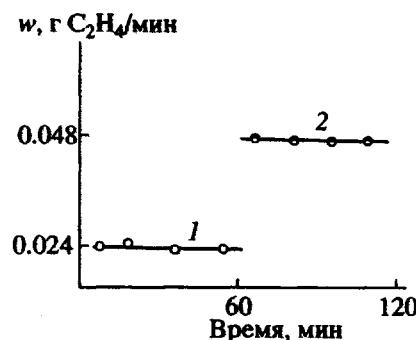


Рис. 2. Влияние объема растворителя (дихлорэтана) на скорость полимеризации этилена на системе $Cp_2TiCl_2 + AlEt_2Cl$; $p_{C_2H_4} = 340 \text{ мм рт. ст.}$; $[Ti] = 0.4 \times 10^{-3}$; $[Al] = 4 \times 10^{-3}$ моль/л; $T = 20^\circ\text{C}$. Рисунок взят из работы [17].

Активные добавки в растворителе и мономере

Если активная добавка $[P]$ в основном содержится в растворителе (или) мономере и эта добавка находится в недостатке по отношению к другим компонентам катализатора, при выполнении условия (2) создается ситуация, при которой число активных центров полимеризации и скорость данного процесса не зависят одновременно ни от $[Z]$, ни от $[Al]$.

Можно полагать, что эта ситуация не является исключительной, поскольку она имела место при исследовании полимеризации этилена на различных катализитических системах в условиях, в которых проводились опыты в работах [12, 15, 16]. Результаты этих опытов приведены в виде зависимости активности катализатора A ($w/[Z]$ или $w/[Z][M]$) от концентрации $[Z]$ и $[Al]$. Авторы упомянутых работ не указывают на постоянство скорости полимеризации в изученных условиях при изменении $[Z]$ и $[Al]$. Воспользовавшись сведениями о значениях A и $[Z]$, мы вычислили w и обнаружили, что во всех случаях w оказывается почти не зависящей одновременно ни от концентрации переходного металла, ни от концентрации Al .

В работе Кама и др. [15], если не принимать во внимание опыт, в котором приготовленная смесь Zr и MAO выдерживалась до подачи этилена длительное время (270 ч), скорость полимеризации остается практически постоянной (с точностью $\pm 6\%$) во всем диапазоне концентраций компонентов ($[Zr]$ изменяется в 5 раз, $[MAO]$ – в 6 раз). Скорость в опыте с выдержкой 270 ч выше в 1.5 раза, однако, за это время могли несколько измениться химические свойства системы, в частности по причинам, обсуждаемым в работе [15]. Отметим, что активность в опытах [15] изменилась более чем в 5 раз.

Практическая независимость скорости полимеризации одновременно от обоих “основных”

компонентов системы $Zr + MAO$ имела место и в опытах Чина и Ванга [12], в которых активность изменяется в 30 раз. При повышении $[Zr]$ почти в 50 раз w возрастает всего в 2 раза, а при увеличении $[MAO]$ в 6 раз (и при “малых”, и при “больших” концентрациях Zr) скорость растет в 1.5 раза, т.е. она очень слабо зависит от концентраций обоих компонентов: $w \sim [Zr]^{0.2}[Al]^{0.25}$.

Активность при полимеризации этилена на системе $Cp_2TiMeCl + AlMeCl_2$ в толуоле в условиях опытов [16] изменяется в 4 раза при изменении концентрации Ti в 4 раза и неизменном отношении $Al : Ti$. Скорость полимеризации при этом остается неизменной (с точностью 4%). Аналогичная картина имеет место, когда в качестве растворителя авторы [16] использовали хлористый метилен: скорость полимеризации изменяется на 20%, а активность в 3 раза при изменении концентрации Ti в 4 раза и $Al : Ti = \text{const}$. Изменение в 16 раз концентрации $AlMeCl_2$ при $[Ti] = \text{const}$ также почти не влияло на скорость полимеризации в этом растворителе: последняя совсем не изменилась при увеличении концентрации алюминия в 8 раз, а затем несколько (на 30%) уменьшилась при повышении концентрации Al еще в 2 раза.

Независимость скорости полимеризации этилена от концентрации компонентов системы $Cp_2TiCl_2 + AlEt_2Cl$ наблюдалась и в работах [17, 18]. В этих опытах скорость полимеризации (после некоторого начального периода постоянная во времени) не меняется при 10-кратном увеличении концентрации Cp_2TiCl_2 и постоянном содержании $AlEt_2Cl$, а также при сохранении отношения $Al : Ti$ и 10-кратном изменении концентрации каждого из компонентов. В то же время скорость приращения массы полимера оказалась пропорциональной объему растворителя V (рис. 2). Считая, что активная примесь содержитется в данном случае в основном в растворителе ($[H_2O] = \gamma V$), и подставив это выражение в равенство (2), получим, что $w = k_p[M]\gamma V$, т.е. в соответствии с экспериментом $w \sim V$ и не зависит от концентрации компонентов катализитической системы Ti и Al .

Таким образом, ситуация, в которой w не зависит одновременно от $[Z]$ и $[Al]$, объяснена тем, что примесь, определяющая в данном случае концентрацию активных центров, содержится в растворителе (или мономере). Наиболее вероятно, что в растворитель или мономер могли попасть такие активные вещества, как вода или кислород.

Если сокатализатор (или примесь) P присутствует в мономере и сразу весь мономер подается в реактор, то одновременно с ним поступит и сокатализатор. Тогда в реакторе находится $[P] = [P]_0 + \epsilon[M]$ сокатализатора и начальная скорость в условиях выполнения соотношения (2) будет равна

$$w = k_p[C^*][M] = k_p([P]_0 + \epsilon[M])[M],$$

где $[P]_0$ – содержание сокатализатора в других компонентах системы.

При $\epsilon[M] \gg [P]_0$ скорость полимеризации должна быть пропорциональна квадрату концентрации мономера $w \sim [M]^2$. Недавно появилась работа Каминского и Ленка [19], в которой мономер – стирол сразу весь вводился в реактор, где происходила его квазистационарная полимеризация на каталитической системе $Ti(OEt)_4 + MAO$. В этой работе наблюдалась нелинейная зависимость скорости полимеризации от концентрации стирола: $w \sim [M]^n$, где $n \geq 2$. Можно полагать, что такая зависимость связана именно с содержанием воды или какой-либо другой активной добавки в стироле. Не исключено, что повторное взаимодействие с водой образовавшегося активного центра C_1^* генерирует центр большей активности C_2^* ($Z + P \rightleftharpoons C_1^* ; C_1^* + P \rightleftharpoons C_2^*$). Наличие двух центров разной активности может привести даже к более сильной, чем квадратичная ($n > 2$), зависимости w от $[M]$, когда P содержится в мономере.

В ряде исследований циглеровской полимеризации олефинов более чем первый порядок скорости полимеризации по концентрации мономера $w \sim [M]^n$ (где $1 < n < 2$) объяснялся двустадийным механизмом роста цепи. Наше рассмотрение допускает альтернативную (или дополнительную к другим механизмам, приводящим к $n > 1$) трактовку нелинейной зависимости $w([M])$.

Если же в реакторе поддерживается постоянная концентрация мономера, который подается по мере его расходования, то, пренебрегая гибелью активных центров и считая, что $[C^*] = [P] = [P]_0 + \epsilon[M]$, получаем, что вначале w растет экспоненциально, поскольку сокатализатор накапливается в реакторе. Действительно,

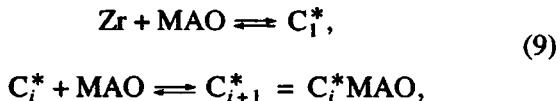
$$d[P]/dt = \epsilon w = \epsilon k_p [M][P]$$

$$[P] = [P]_0 e^{k_p \epsilon [M] t}, \quad w = k_p [M][P]_0 e^{k_p \epsilon [M] t}$$

Здесь $[P]_0$ – начальная концентрация сокатализатора, введенная в реактор вместе с первой порцией мономера, а также с другими составляющими системы (растворитель, MAO , Z). Показатель степени пропорционален концентрации мономера и содержанию в нем сокатализатора (воды или кислорода). Экспоненциальный рост скорости прекратится, когда концентрация P приблизится к концентрации Z или другого сокатализатора (не содержащегося в мономере).

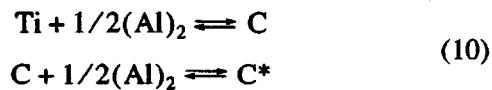
Из представленного выше материала следует, что кинетические модели образования активных центров, в которые входят в качестве исходных веществ только “основные” компоненты (Z , Al), недостаточны даже для качественного описания рассмотренных здесь закономерностей.

Чин и Ванг [12] связывают особенности кинетики полимеризации на системе ($Z + MAO$) с наличием активных центров разной активности, образующихся в реакциях



причем предполагается, что активность этих центров повышается при присоединении новой молекулы MAO .

Райхерт и Майер [3, 20], Финк и сотр. [21, 22] предложили следующую схему образования активного центра для каталитической системы, состоящей из соединения Ti и Al :



С помощью кинетических моделей (9) и (10) их авторы успешно проанализировали влияние концентрации алюминийсодержащего компонента на скорость полимеризации. Однако на основании указанных схем нельзя ни описать, ни понять наблюдавшуюся почти во всех приведенных в данной работе опытах независимость числа активных центров от концентрации переходного металла, поскольку при $[Al] \gg [Z]$ (а только этот случай рассматривался в работах [3, 12]), схемы (9) и (10) приводят к $w \sim [Z]$ (здесь Z – это Zr или Ti).

При любых соотношениях Z и Al соотношения (9) и (10) не содержат режимов, когда скорость полимеризации не зависит одновременно ни от Z , ни от Al . Эти схемы не могут объяснить, почему в одних случаях w пропорциональна количеству растворителя, а в других не зависит от него и т.д.

Подчеркнем, что описание всех экспериментальных закономерностей оказалось возможным на основе концепции о многокомпонентном активном центре, образующемся не только из соединений переходного металла и алюминия, но и из активных примесей (вода и др.).

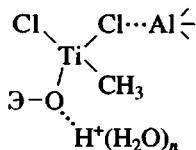
О строении многокомпонентного активного центра, образованного из соединения переходного металла, соединения Al и активных примесей (воды и др.)

Строение многокомпонентного активного центра с участием воды было предложено в работе [2] для гомогенных систем на основе циклопентадиенильных комплексов Ti



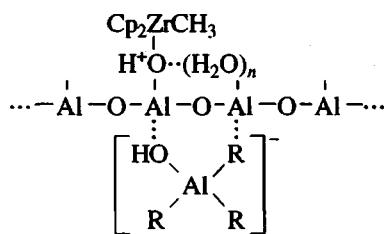
(Y и Y' – кислоты Льюиса, в данном случае $AlEtCl_2$, $AlCl_3$ или алюмоксан, а $B^- = OH^-$ или Cl^- –

и в работе [23] – для нанесенного катализатора циглеровского типа

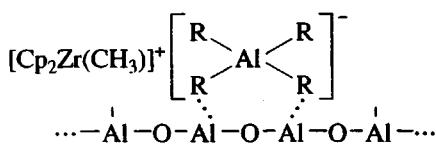


(в качестве Э рассматривались Si и Mg, а n предполагалось равным нулю. Не исключено, что в отдельных случаях могут образовываться центры с различным n , имеющие разную катализическую активность).

Для катализической системы Zr + MAO ($Zr = Cp_2ZrCl_2, Cp_2ZrMeCl, Cp_2ZrMe_2, (Cp_2ZrCl)_2O$) в работе [1] предложено следующее строение электронодефицитных комплексов циркония с активной связью металл–углерод и массивным анионом



(протонированный активный центр)
I



(cationopodobnyy активный центр)
II

Кроме того, отмечалось [1], что во фрагментах AlR_4^- или AlR_3OH^- группы CH_3 в результате обменных реакций могут быть заменены на Cl , OH и другие группы.

При построении этих центров кроме анализа ряда экспериментальных и теоретических закономерностей проведены квантово-химические расчеты альтернативных хлорсодержащих аналогов анионов для комплексов I и II.

Отметим, что методом MNDO со стандартной параметризацией, который применен в работе [1], можно было рассчитать хлорсодержащие аналоги, но практически невозможно провести подобные расчеты для $R = CH_3$.

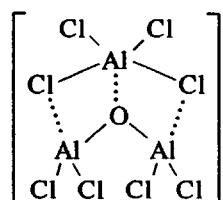
В настоящей работе с использованием неэмпирического метода ССП МО ЛКАО⁴ выполнены

⁴ Неэмпирические расчеты выполнены с использованием программы GAMESS [24]. Геометрия всех соединений найдена в базисе 3-21G(d), а энергии рассчитаны в базисе 6-31++G(d).

расчеты энергий образования комплекса между участком MAO (модель $H_2Al-O-AlH_2$) и различными анионами вида $[H_2AlL_1L_2]^-$, где $L = Cl, CH_3, OH$ (группы, непосредственно не участвующие в образовании координационной связи, для упрощения расчетов заменены на H).

Расчеты показали, что модельные комплексы в случае $L_1 = L_2 = CH_3$ имеют только одну устойчивую форму IV, а в остальных случаях – две устойчивые формы III и IV (рис. 3).

Для формы III характерны координационные связи $L \cdots Al$. Образование формы IV сопровождается появлением дополнительной связи $Al \cdots O$. Геометрические параметры этой формы в случае $L = Cl$ с точностью 1–2% согласуются с найденными экспериментально в работе [25] для аниона $[Al_3Cl_8O]^-$



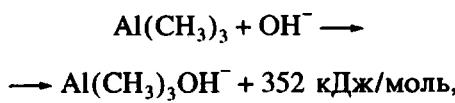
в кристаллической фазе. Это соответствие подтверждает правомочность использования упрощенной модели, где не участвующие в связи лиганды заменены на H.

Проведенные расчеты энергии координации анионов в формах III и IV с модельными участками MAO (табл. 2) показывают, что энергия координации растет при замене групп CH_3 на OH .

При замене группы CH_3 в $(Al(CH_3)_4)^-$ на группу OH по реакции



выделяется 54 кДж/моль. Примерно такая же энергия выделяется при повторном взаимодействии с молекулой воды и образовании $Al(CH_3)_2(OH)_2$. Для нахождения теплового эффекта реакции (11) нами использованы теоретические оценки тепловых эффектов реакций [26]



а также значения энергий связи и сродства к электрону: $D_{H-OH} = 499 \text{ кДж/моль}$ [27], $D_{H-CH_3} = 432 \text{ кДж/моль}$ [27], $E_{CH_3^-} = 104 \text{ кДж/моль}$, $E_{OH^-} = 208 \text{ кДж/моль}$ [28].

В предложенных нами [1] для системы Zr + MAO моделях активных центров вода была необходима для образования протонированной формы I.

Очевидно, что вода может играть решающую роль при образовании и катионоподобного центра II, поскольку участие воды необходимо для образования более термодинамически устойчивых гидроксилсодержащих комплексов.

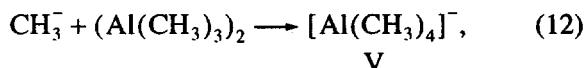
Вычисления (табл. 2) сделаны для фрагмента МАО, $\text{H}_2\text{Al}-\text{O}-\text{AlH}_2$, не содержащего дополнительных координационных связей с другими звеньями цепи МАО. Проведенный в данной работе расчет энергии димеризации фрагментов (191 кДж/моль) показывает, что каждая координационная связь $\text{Al}\cdots\text{O}$ (рис. 3д) имеет энергию 96 кДж/моль. Можно считать, что это есть оценка энергии координационных связей $\text{Al}\cdots\text{O}$, пронизывающих агрегаты МАО. Теперь можно количественно оценить значение дефектов МАО, которые в силу стерических причин содержат один, два или три не охваченных донорно-акцепторными связями атома. Такие дефекты являются химически активными участками, поскольку несут дополнительную (по отношению к "связанным" участкам) энергию (96, 192 или 289 кДж/моль).

Исходными для образования активного центра дефектами МАО могут быть также участки с фрагментами $\text{Al}-\text{OH}$ или $-\text{O}\cdots\text{Al}(\text{CH}_3)_3$.

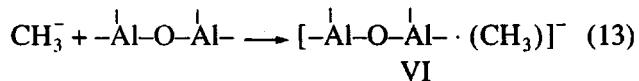
Таким образом, получены новые данные о строении активных центров типа I и II с массивными анионами, формирующихся при взаимодействии цирконоцена с МАО и его естественными спутниками – триметилалюминием и водой.

Рассчитывались также (табл. 3) энергии образования более простых ("двухкомпонентных") анионов – продуктов взаимодействия CH_3^- с $\text{H}_2\text{Al}-\text{O}-\text{AlH}_2$ или с AlH_3 (моделью мономерного $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$).

Результаты расчетов дают возможность оценить энергию координации аниона CH_3^- с триметилалюминием⁵.



а также с моделью участка МАО



При взаимодействии комплексов V и VI с компонентами катализитической системы (V + $-\overset{\text{Al}}{\underset{\text{Al}}{\text{O}}} - \text{Al} - + \text{H}_2\text{O}$, VI + $\text{Al}(\text{CH}_3)_n(\text{OH})_{3-n} + \text{H}_2\text{O}$) образуются анионы, по строению аналогичные приведенным на рис. 3. Такое взаимодействие с дополнительным выделением энергии (табл. 2)

⁵ По данным [29], теплота димеризации триметилалюминия составляет 82 кДж/моль.

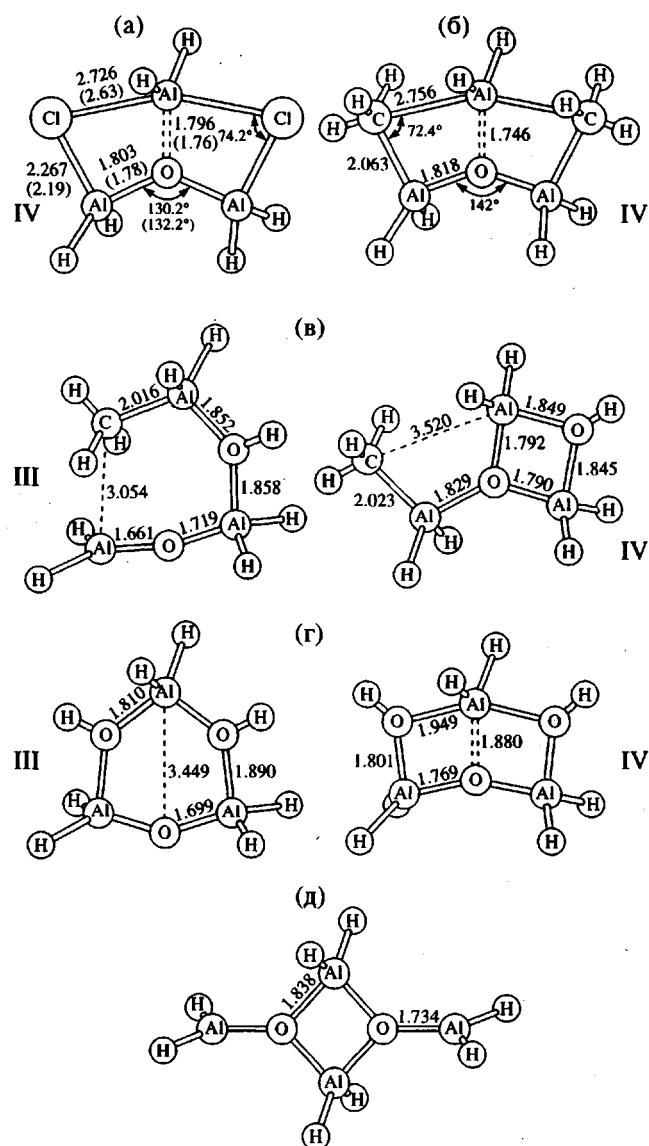


Рис. 3. Геометрические параметры конформаций III и IV комплексов $\text{H}_2\text{Al}-\text{O}-\text{AlH}_2$ (модель активного участка МАО) с анионами $[\text{H}_2\text{AlL}_1\text{L}_2]^-$, а также димера $[\text{H}_2\text{Al}-\text{O}-\text{AlH}_2]_2$. а: $\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{Cl}$ (в скобках приведены экспериментальные значения длины связей и углов, найденные методом рентгеноструктурного анализа [25] для аниона $[\text{Al}_3\text{Cl}_8\text{O}]^-$ аналогичной структуры); б: $\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{CH}_3$; в: $\text{L}_1 = \text{CH}_3$, $\text{L}_2 = \text{OH}$; г: $\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{OH}$; д: димер.

приводит к образованию многокомпонентных анионов III и IV.

Согласно последним расчетам [30–32], стадия внедрения этилена в связь Zr–C в свободном положительно заряженном ионе может протекать практически безбарьерно благодаря сильно-му α -агостическому взаимодействию металла с

Таблица 2. Энергия координации аниона $[H_2AlL_1L_2]^-$ с алюмоксаном $H_2Al-O-AlH_2$ (модель активного участка МАО) при образовании сложного аниона в различных конформациях

Лиганды L_1, L_2	Конформация*	Энергия координации**, кДж/моль
$L_1 = L_2 = Cl$	III	-102
	IV	-204
$L_1 = L_2 = CH_3$	III	-
	IV	-188
$L_1 = L_2 = OH$	III	-329
	IV	-349
$L_1 = CH_3; L_2 = OH$	III	-215
	IV	-313

* Геометрические параметры конформаций III и IV с различными лигандами приведены на рис. 3.

** Значения энергии получены без учета суперпозиционной ошибки базиса (BSSE) и энергии электронной корреляции; расчеты этих величин для формы III при $L_1 = L_2 = OH$ показывают, что учет BSSE понижает энергию координации на 17.7 кДж/моль, а учет энергии корреляции в рамках MP2/6-31++G(d) повышает ее на 12.5 кДж/моль. Таким образом, ожидаемая ошибка много меньше обсуждаемой разницы в энергиях и ею можно пренебречь.

Таблица 3. Энергия координации аниона CH_3^- с AlH_3 и $H_2Al-O-AlH_2$

Комплекс	Энергия координации, кДж/моль	
	расчет в базисе 6-31++G(d)	расчет методом MP2/6-31++G(d)
$[AlH_3 \cdot CH_3]^-$	-376	-378
$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ Al-O-Al \end{array} \right]^-$	-370	-382
$\left[\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-H \\ \\ Al-O-Al \end{array} \right]^-$	-64	-88

α -CH-связью конца полимерной цепи. Как показано [32], энергия активации реакции роста цепи обусловлена затратами энергии на перевод конца полимерной цепи из более стабильной (но менее активной формы⁶) с β -агостическим взаимодействием в активную форму с α -агостическим взаимодействием, т.е. фактически с вращением цепи вокруг связи $Zr-C_{\alpha}$. Естественно предположить, что в реальной системе, где активные центры существуют

⁶ Согласно работе [32], активационный барьер внедрения для α -агостической формы цепи составляет 2 кДж/моль, а для β -агостической формы 28.4 кДж/моль.

в виде более или менее плотной ионной пары, такое вращение протекает легко только с противоионом специфического строения. С формированием такого аниона с участием микропримесей, в частности воды, и связанных, по-видимому, кинетические особенности поведения многих катализитических систем.

Следует отметить, что взаимодействие с протоном может не только приводить к образованию протонированного центра типа II, но и являться путем образования сольватно разделенной ионной пары с анионом рассмотренного выше строения.

Алюмоксаны и полиалюмоксаны (они могут содержать Cl , CH_3 , OH и другие группы) различного состава и строения, как являющиеся исходными компонентами, так и образующиеся в реагирующей катализитической системе, отличаются друг от друга концентрацией химически активных участков и их лигандным окружением. По этой причине они вместе с соединениями переходного металла могут генерировать различное количество центров полимеризации, имеющих одинаковую или различную активность.

Активные центры полимеризации I и II, в том числе с частичной заменой групп CH_3 на OH и Cl , вероятно, образуются и в системах МАО + соединение титана, а также в нанесенных катализаторах типа металлоцен-МАО/носитель. Активные фрагменты МАО могут появляться в процессе присоединения МАО к носителю.

В катализитических системах $Z + AlR_{3-x}Cl_x + H_2O$ ($Z = Ti, Zr$ и т.д.) могут образовываться хлорсодержащие алюмоксаны и полиалюмоксаны и затем центры типа I и II.

Присутствие в катализитической системе одновременно нескольких центров разного строения и разной активности приводит к мультимодальному ММР. Соотношение концентраций этих центров после выпадения полимера может изменяться, что, по-видимому, имеет место в случае исходных компонентов $Cp_2TiCl_{2-n}R_n + AlEt_{3-m}Cl_m$ (и отсутствует во многих других системах), приводя к изменению суммарной скорости и кинетики полимеризации после выпадения полимера.

Авторы выражают благодарность доктору Михаэлю Шмиту (Государственный университет, штат Айова, США) за предоставленную возможность использовать программу GAMESS при проведении неэмпирических расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Фушиман Э.А., Марголин А.Д., Лалаян С.С., Львовский В.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 1589.

2. Борисова Л.Ф., Фушиман Э.А., Шупик А.Н., Визен Е.И., Сосновская Л.Н., Лалаян С.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1984.
3. Reichert K.H., Meyer K.R. // Makromol. Chem. 1973. В. 169. С. 163.
4. Long W.P., Breslow D.S. // Liebigs Ann. Chem. 1975. В. 3. С. 463.
5. Schnell V.D., Fink G. // Angew. Makromol. Chem. 1974. В. 39. № 611. С. 131.
6. Chien J.C.W., He D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 11. P. 1589, 1595, 1603.
7. Chien J.C.W., Razavi A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 11. P. 2369.
8. Kaminsky W. // Michigan Molecular Institute. MMI-Press. Symposium Series / Ed. by Quirk R.P. New York: Harwood Acad. Publ. 1983. V. 4. P. 225.
9. Chien J.C.W., Wang B.-P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 11. P. 3089.
10. Giannetti E., Nicoletti G.M., Mazzocchi R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 8. P. 2117.
11. Herfert N., Fink G. // Makromol. Chem. 1992. В. 193. № 6. С. 1359.
12. Chien J.C.W., Wang B.-P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 1. P. 15.
13. Reddy S.S., Shashidhar G., Sivaram S. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 1180.
14. Cihlar J., Mezlik J., Hamrik O., Hudec P., Majer J. // Makromol. Chem. 1980. В. 181. № 9. С. 2549.
15. Cam D., Sartori F., Maldotti A. // Macromol. Chem., Phys. 1994. V. 195. № 8. P. 2817.
16. Eisch J.J., Pombrik S.I., Zheng Guo-Xiu // Organometallics. 1993. № 12. P. 3856.
17. Фушиман Э.А. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1966.
18. Фушиман Э.А., Герасина М.П., Уткин С.П., Распопов Л.Н., Чирков Н.М., Брикеништейн Х.-М.А., Цветкова В.И. // Пласт. массы. 1966. № 10. С. 3.
19. Kaminsky W., Lenk S. // Macromol. Chem., Phys. 1994. V. 195. № 6. P. 2093.
20. Reichert K.H. // Angew. Makromol. Chem. 1981. В. 94. № 1475. С. 1.
21. Fink G., Rottler R., Schnell D., Zoller W. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 10. P. 2779.
22. Fink G., Zoller W. // Makromol. Chem. 1981. В. 182. № 11. С. 3265.
23. Львовский В.Э., Баулин А.А., Иванчев С.С. // Матер. III Всесоюз. конф. "Механизм каталитических реакций". Новосибирск, 1982. С. 183.
24. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.I., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 7. P. 1347.
25. Thewalt U., Stollmaier F. // Angew. Chem. Suppl. 1982. № 2. С. 209.
26. Damrauer R., Krempp M., Damrauer N.H., Schmidt M.W., Gordon M.S. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 12. P. 5218.
27. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. М.: Мир, 1985.
28. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. Л.: Химия, 1972.
29. Алюминийорганические соединения / Под ред. Жигача А.Ф. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
30. Meier R.J., Van Doremale G.H.J., Iarlori S., Buda F. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 16. P. 7274.
31. Weiss H., Ehrig M., Ahlrichs R. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 11. P. 4919.
32. Lohrenz J.C.W., Woo T.K., Ziegler T. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 51. P. 12793.

The Role of Activating Impurities in the Formation of Catalytic Center and the Regularities of the Kinetics of Ziegler Polymerization

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

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—Within the framework of the concept of a multicomponent active center, we analyze the specific features describing the polymerization kinetics for cases when the active additives (primarily water) are contained in the different constituent components of the system being polymerized or simultaneously in several of the components. When the active additives are contained in the basic components of a catalyst, that is, a transition metal compound (Z) and/or an aluminum-containing compound (Al), the rate of polymerization can show a complex pattern of the dependence on [Z] or [Al]; in particular, it may pass through a maximum. When the active impurity occurs in the solvent or monomer, the rate of polymerization may be virtually independent on the concentration of both essential components of the catalyst (Z and Al), but vary with the content of solvent and show a pronounced (nonlinear) dependence on the concentration of monomer. Calculated data on the structure of multicomponent center are discussed.