

УДК 541.64:547.256.2

О ПРЕВРАЩЕНИЯХ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ЦИРКОНОЦЕН-ПОЛИМЕТИЛАЛЮМОКСАН В ОТСУТСТВИЕ МОНОМЕРА¹

© 1998 г. А. Д. Марголин, Э. А. Фушман, С. С. Лалаян

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

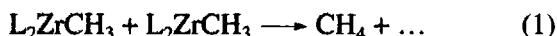
Поступила в редакцию 18.06.98 г.

Принята в печать 07.07.98 г.

Анализ литературных данных о взаимодействии компонентов катализитических систем полимеризации олефинов цирконоцен–полиметилалюмоксан показывает, что выход продукта этой реакции, метана, практически не зависит от концентраций указанных компонентов в широком диапазоне изменения их концентраций. Предполагается, что метан образуется в отсутствие мономера на катализитическом центре полимеризации, который появляется при взаимодействии основных компонентов и активирующих примесей, в том числе неконтролируемым (H_2O , O_2). В определенных условиях именно примеси контролируют концентрацию катализитических центров и выход метана, который по этой причине не зависит от концентрации цирконоцена и полиметилалюмоксана.

Необходимым этапом исследования катализитической системы полимеризации является изучение ее химической стабильности в отсутствие мономера. Настоящая работа рассматривает эту проблему применительно к растворимой системе цирконоцен–полиметилалюмоксан, используемой для полимеризации олефинов [1]. Взаимодействие указанных компонентов в отсутствие мономера приводит к выделению метана [1–4], выход которого в расчете на одну молекулу Zr может составлять несколько десятков молекул [3].

Считается [3], что образование метана при больших концентрациях цирконоцена происходит при взаимодействии двух его молекул



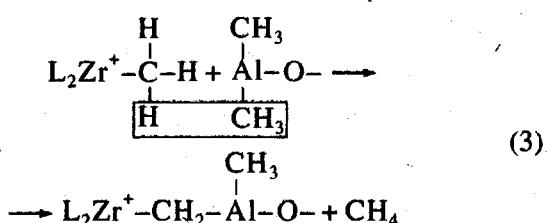
а при малых концентрациях цирконоцена – при взаимодействии его с полиметилалюмоксаном (MAO)



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32716а).

В обоих случаях образуются неактивные в полимеризации соединения циркония, содержащие соответственно структуры $ZrCH_2Zr$ и $ZrCH_2Al$ [3]. Данные ЯМР-спектроскопии [1] подтверждают образование структур типа $Mt-CH_2-Mt'$.

Приводятся также схемы реакции, в которой частицей, участвующей в образовании метана, является катион $[L_2ZrCH_3]^+$ [1]



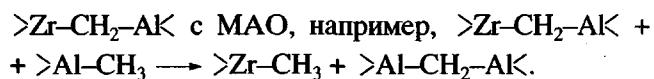
или биядерный катион $\{[Cp_3Zr_2Me_2X]-\mu Cp\}^+$, образующийся при взаимодействии катиона $[L_2ZrCH_3]^+$ с нейтральной молекулой цирконоцена [4].

Регенерация связи $Zr-C$, согласно работам [1–3], происходит в результате взаимодействия фрагментов с метилиденовым мостиком $>Zr-CH_2-Al<$ или

Таблица 1. Абсолютное количество выделившегося метана в реакции Cp_2ZrCl_2 и МАО

[Zr], моль/л	[Al], моль/л	Выход метана	
		моль CH_4 /моль Zr 2ч	моль CH_4 /2ч л
4.0×10^{-6}	1.7×10^{-3}	57 ± 8	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
5.2×10^{-6}	2.2×10^{-3}	42 ± 6	$(2.2 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
8.1×10^{-6}	3.4×10^{-3}	27 ± 4	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
3.8×10^{-5}	1.6×10^{-2}	7.8 ± 1.5	$(3.0 \pm 0.6) \times 10^{-4}$
7.6×10^{-5}	3.2×10^{-2}	3.8 ± 1	$(2.9 \pm 0.8) \times 10^{-4}$
4.0×10^{-4}	1.7×10^{-1}	1.0 ± 1	$(4.0 \pm 4.0) \times 10^{-4}$

Примечание. Абсолютный выход метана приведен в столбце 4, остальные три столбца составлены на основе рис. 7 из работы [3]. Опыты в работе [3] проводили в толуоле при 10°C.



На основании изучения изотопного состава образующегося метана при использовании дейтерированных реагентов (толуол, МАО, соединение переходного металла), авторы работы [4] пришли к выводу, что основной процесс его генерации проекает с участием водорода Ср-кольца, а вклад реакций, приводящих к образованию метилиденовых мостиков $\text{Mt}-\text{CH}_2-\text{Mt}'$, невелик. Однако следует отметить, что водород только Ср-кольца не может обеспечить столь высокий относительный выход метана, как $[\text{CH}_4] : [\text{Zr}] = 50$ и более, обнаруженный в работе [3], т.е. в образовании метана участвуют группы CH_3 , связанные с Al.

Процесс образования метана рассматривается в работах [1–4] как результат взаимодействия только двух компонентов – цирконоцена и МАО. В настоящей работе мы будем рассматривать эволюцию данной каталитической системы с позиций концепции о важном и часто решающем значении активирующих добавок для химии подобных систем, даже если эти добавки присутствуют в виде неконтролируемых примесей. Применение этой концепции ранее позволило описать большой набор литературных данных, относящихся к полимеризации олефинов на катализаторах циглеровского типа [5, 6].

Исследование взаимодействия бис-цикlopента-диенилцирконий дихлорида с МАО в толуоле в отсутствие мономера показало, что относительный выход одного из продуктов этой реакции – метана

($[\text{CH}_4] : [\text{Zr}]$) уменьшается по мере увеличения концентрации МАО (при постоянном отношении $[\text{Al}] : [\text{Zr}]$) [1, 3]. Эти экспериментальные данные, дополненные нами значениями абсолютного выхода метана, представлены в табл. 1. Сопоставление абсолютного выхода метана со значениями начальных концентраций компонентов показывает, что при изменении $[\text{Al}]$ в 100 раз и соответственно изменении концентрации циркония тоже в 100 раз (при $[\text{Al}] : [\text{Zr}] = \text{const} = 420$) количество выделившегося метана при одинаковой продолжительности реакции (2 ч) остается практически постоянным. Вывод о постоянстве выхода метана (2.5×10^{-4} моль/2 ч л) в пределах точности опытов находится в соответствии с результатами всех экспериментов, приведенных в табл. 1.

Изучено также [4] выделение метана при взаимодействии цирконоцена с МАО при постоянной концентрации МАО и различных концентрациях цирконоцена, причем диапазон изменений $[\text{Zr}]$ был выбран таким, что $10 < [\text{Al}] : [\text{Zr}] < 700$. На рис. 1 в работе [4] зависимость количества выделившегося метана через 24 ч после начала реакции от концентрации цирконоцена (Cp_2ZrCl_2 или Cp_2ZrMe_2) представлена графически в координатах $[\text{CH}_4] : [\text{Zr}] = f(1/[\text{Zr}])$. Эта функция при $[\text{Al}] = \text{const}$ оказалась прямой линией, проходящей через начало координат. Отсюда следует, что количество выделившегося метана практически не

Таблица 2. Выход метана в реакциях цирконоценов с МАО*

Реакция	[Zr]	[Al]	Метан : Zr	Выход метана $\alpha \times 10^3$, моль/л	Al : Zr
	моль/л				
MAO + Cp ₂ ZrMe ₂	4.0×10^{-3}	4×10^{-2}	1.4	5.6	10.0
MAO + Cp ₂ ZrMe ₂	5.0×10^{-3}	4×10^{-2}	1.1	5.5	8.0
MAO _d + Cp ₂ ZrMe ₂	2.8×10^{-3}	4×10^{-2}	2.6	7.3	14.0
MAO _d + Cp ₂ ZrMe ₂	5.4×10^{-3}	4×10^{-2}	1.0	5.4	7.0
MAO _{Cl} + Cp ₂ ZrMe ₂	6.0×10^{-4}	4×10^{-2}	8.0	4.8	67.0
MAO _{dCl} + Cp ₂ ZrMe ₂	3.5×10^{-3}	4×10^{-2}	3.0	10.5	11.0
MAO _{Wit} + (Cp _d) ₂ ZrCl ₂	3.0×10^{-2}	7×10^{-1}	0.5	15.0	23.0
MAO _{Wit} + Cp ₂ ZrCl ₂	2.2×10^{-2}	3×10^{-1}	0.3	6.6	15.0
MAO _d + Cp ₂ ZrCl ₂	2.0×10^{-3}	4×10^{-2}	2.8	5.6	20.0
MAO _{Wit} + (i-PrCp) ₂ ZrCl ₂	1.6×10^{-2}	3×10^{-1}	0.25	4.0	20.0
MAO _d + (t-BuCp) ₂ ZrCl ₂	6.0×10^{-3}	4×10^{-2}	1.0	6.0	6.7
MAO _d + EtInd ₂ ZrCl ₂	5.3×10^{-3}	3×10^{-2}	1.0	5.3	5.6
MAO + EtInd ₂ ZrCl ₂	6.0×10^{-3}	6×10^{-2}	1.4	8.4	10.0

Примечание. Первые четыре столбца взяты из работы [4]; в пятом и шестом столбцах дополнительно приведено абсолютное количество выделившегося метана и [Al] : [Zr].

* Условия проведения опытов в работе [4]: комнатная температура, продолжительность реакции 24 ч, растворитель толуол-d₈.

зависит в условиях этих опытов от концентрации цирконоцина и равно 5.4×10^{-3} моль/л при [Al] = $= 4 \times 10^{-2}$ моль/л и 8×10^{-3} моль/л при [Al] = $= 4 \times 10^{-1}$ моль/л. Таким образом, среднее количество выделившегося в условиях этих опытов метана (за 24 ч) составляет 6.7×10^{-3} моль/л.

Поскольку, как было указано выше, количество выделившегося метана практически не зависит от концентрации цирконоцина (при его изменении в широких пределах), как при постоянном [1, 3], так и при переменном [Al] : [Zr] (в работе [4] при постоянной концентрации МАО изменялась концентрация цирконоцина), можно заключить, что выход метана в условиях опытов [1–4] практически не зависит ни от концентрации Zr, ни от концентрации МАО. Он является функцией лишь продолжительности контакта реагентов, температуры и других условий эксперимента.

Продемонстрированная в данной работе закономерность $[\text{CH}_4] \neq f([\text{Al}], [\text{Zr}])$ весьма важна для интерпретации результатов опытов. Независи-

мость выхода CH₄ от концентраций реагентов (Zr и МАО) не была отмечена ни в работах [1–3], ни в работе [4], в которых результаты опытов приводятся и обсуждаются только в терминах относительного выхода метана ($[\text{CH}_4] : [\text{Zr}]$). Однако представление выхода метана только в виде относительной величины $[\text{CH}_4]/[\text{Zr}]$ в данном случае затрудняет интерпретацию результатов. Это происходит по той причине, что в данном случае концентрация активных центров реакции скорее не зависит от концентрации Zr, чем равна (или пропорциональна) [Zr].

Проанализируем с тех же позиций серию опытов, проведенных в работе [4], которая включает взаимодействие различных цирконоценов с МАО разного происхождения. Данные по относительному выходу метана для этой серии опытов приведены в табл. 2, дополненной нами столбцом, в котором выход метана пересчитан на его абсолютное значение, а также столбцом с отношением [Al] : [Zr].

Проследим влияние "различных" МАО на выход метана, пользуясь тем, что последний не меняется, если заменить Cp_2ZrCl_2 на Cp_2ZrMe_2 (выход метана в смесях с этими цирконоценами лежит на общей прямой на рис. 1 работы [4]; ср. также строки 4 и 9 в табл. 2 настоящей работы). В работе [4] были использованы МАО и MAO_{Cl} , синтезированные соответственно из AlMe_3 или AlMe_2Cl и H_2O , и их дейтерированные аналоги (MAO_d и $\text{MAO}_{d\text{Cl}}$), а также MAO_{Wit} – продукт фирмы "Witco". Как видно из табл. 2, выход (абсолютный) метана практически не зависит от того, какой тип МАО (MAO , MAO_d , MAO_{Cl} , MAO_{Wit}) участвует в реакции с Cp_2ZrX_2 ($X = \text{Cl}$ или CH_3), и составляет 5.7×10^{-3} моль/л (строки 1–5, 8 и 9 в табл. 2). При использовании $\text{MAO}_{d\text{Cl}}$ выход метана отличается от указанного значения примерно вдвое и составляет 10.5×10^{-3} моль/л.

Тот факт, что количество выделившегося метана не зависит от происхождения МАО (кроме $\text{MAO}_{d\text{Cl}}$), дает возможность рассмотреть влияние еще одного фактора, а именно, структуры цирконоцена. Как видно из табл. 2, абсолютный выход метана в смесях различных МАО с цирконоценами Cp_2ZrX_2 , $(i\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$, $(t\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ и $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ также является постоянной величиной. Исключением является лишь смесь с полностью дейтерированным цирконоценом $(\text{Cp}_d)_2\text{ZrCl}_2$, для которой выход метана отличается примерно втрое. Средний выход метана для всех комбинаций Zr и МАО кроме смесей, содержащих $\text{MAO}_{d\text{Cl}}$ и $(\text{Cp}_d)_2\text{ZrCl}_2$ (строки 6 и 7), составляет 5.9×10^{-3} моль/л. Отметим, что среднее квадратичное отклонение от этой величины составляет всего $\pm 20\%$ при изменении концентрации Zr в 50 раз, концентрации МАО – в 10 раз, отношения $[\text{Al}] : [\text{Zr}]$ – в 10 раз.

При этом относительный выход метана изменяется в десятки раз. Максимальный относительный выход $([\text{метан}] : [\text{Zr}]) = 8$ (строка 5) в 40 раз превышает минимальное значение $[\text{метан}] : [\text{Zr}] = 0.25$ (строка 10), а абсолютный выход метана в этих опытах практически одинаков – 4.8×10^{-3} и 4.0×10^{-3} моль/л.

Отметим, что концентрация цирконоценов в опытах с MAO_{Wit} была значительно выше, чем в других опытах. Именно по этой причине, несмотря на одинаковые значения абсолютного выхода,

относительный выход метана при использовании MAO_{Wit} оказывался значительно ниже (строки 7, 8, 11).

Итак, абсолютный выход метана практически не зависит от строения цирконоценов, используемых в полимеризационных системах (Cp_2ZrCl_2 , Cp_2ZrMe_2 , $(i\text{-PrCp})_2\text{ZrCl}_2$, $(t\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$), и разновидности МАО (МАО, MAO_d , MAO_{Cl} , MAO_{Wit}), а также от концентраций Zr и МАО в широком диапазоне изменения этих величин (при одинаковых температуре и продолжительности опыта).

На основе уравнения, описывающего кинетику реакции (1), в работе [4] получено соотношение

$$[2 - ([\text{CH}_4]/[\text{Zr}])]^{-1} \sim t, \quad (4)$$

которое согласуется с наблюдавшейся в той же работе кинетикой накопления метана в течение первых 4 ч для случаев, когда концентрация Cp_2ZrCl_2 составляла $(3\text{--}4) \times 10^{-3}$ моль/л.

Однако соотношение (4), по которому абсолютный выход метана по меньшей мере пропорционален начальной концентрации циркония $([\text{CH}_4] \sim [\text{Zr}]_0^n$, где $1 \leq n < 2$), противоречит результатам опытов [3] с другими концентрациями циркония, в которых через 2 ч (табл. 1) абсолютный выход метана почти не зависит от начальной концентрации Cp_2ZrCl_2 при изменении ее в десятки раз.

Для ответа на вопрос, почему выход метана в реакции цирконоцена с МАО может не зависеть от начальных концентраций обоих реагентов, обратимся к полимеризации олефинов.

При полимеризации этилена на каталитических системах Zr–МАО встречаются ситуации, когда число активных центров $[\text{C}^*]$ (и соответственно скорость полимеризации) не зависит от концентраций соединения переходного металла и соединения Al. Это обстоятельство связывалось [5, 6] с тем, что в образовании каталитического центра C^* участвуют не только эти основные (дозируемые) компоненты, но и активирующая примесь, такая как вода и(или) кислород. Когда активирующая примесь q находится в недостатке по отношению к "основным" образующим каталитический

центр компонентам ($[q] \ll [Zr]$, $[q] \ll [Al]$), то существуют условия, в которых именно она определяет концентрацию катализитических центров, т.е. $[C^*] = [q]$ или $[C^*] \sim [q]$. Если активирующая примесь при этом содержится в растворителе (и/или мономере), то $[C^*] \neq f([Zr], [Al])$.

Будем исходить из того, что катализитические центры полимеризации C^* одновременно весьма активны и во многих других реакциях, включая реакции образования метана в отсутствие мономера. В этом случае вода и(или) кислород, специально введенные в систему или попадающие в нее в виде неконтролируемых примесей, также должны играть роль активаторов процесса. Известно, что введение в родственную полимеризационную систему ($MeTiCl_3 + MAO_{Cl}$) воды путем использования $H_2O \cdot MAO_{Cl}$ вместо MAO_{Cl} приводит к увеличению выхода и скорости накопления метана [7].

Когда неконтролируемая активирующая примесь q вносится с растворителем и при этом не только концентрация, но и время жизни активных центров C^* изучаемой здесь реакции образования метана в отсутствие мономера определяется в первую очередь концентрацией q , то выход метана будет зависеть от $[q]$ и практически не зависеть ни от $[Zr]$, ни от $[Al]$. Независимость выхода метана от концентраций Zr и Al имеет место только при определенных условиях. Помимо условий $[q] \ll [Al]$ и $[q] \ll [Zr]$ необходимо, чтобы количество метана было значительно меньше исходного "материала" для его образования $[CH_4] \ll [Al] + [Zr]$ (напомним, что наблюдается выход десятков молекул CH_4 на одну молекулу Zr [1-3, 7]).

Таким образом, представление о катализитическом центре полимеризации, в формировании которого наряду с "основными" компонентами (в данном случае цирконоценом и MAO) участвуют активирующие примеси (такие как H_2O , O_2), в том числе и неконтролируемые, позволяет понять и объяснить, почему выход метана при взаимодействии Zr и MAO может не зависеть от концентраций Zr и Al .

В данном случае активный центр полимеризации по существу является катализатором реакции образования метана, скорость которой зависит от

концентрации активных центров, но не зависит от концентрации реагента, т.е. реакция имеет нулевой порядок по концентрации последнего.

Приведенная точка зрения о существенном в данном случае влиянии активирующих примесей, таких как вода и кислород, на выход метана в реакции цирконоцен + MAO приводит также к выводу, что в каждой серии опытов (с данной степенью очистки растворителя) должна быть хорошая повторяемость результатов эксперимента, а переход к другой серии опытов (с другой партией растворителя) может привести к сдвигу или деформации кинетических кривых.

Изучение кинетики полимеризации этилена на катализитической системе $Zr + MAO$ показали, что после прерывания полимеризации этилена на несколько суток (на это время была прервана подача мономера) полимеризация возобновилась с прежней скоростью или соизмеримой с ней [5, 8]. Эти результаты дают основание полагать, что присутствие мономера и образующейся цепи существенно влияет на обсуждаемые в данной статье химические процессы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminsky W. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. P. 3907.
2. Kaminsky W., Steiger R. // Polyhedron. 1988. V. 7. № 22/23. P. 2375.
3. Kaminsky W. // Macromol. Symp. 1995. V. 97. P. 79.
4. Хруш Н.Е., Дьячковский Ф.С., Марьин В.П., Бравая Н.М. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 3. С. 382.
5. Фушман Э.А., Марголин А.Д., Лалаян С.С., Львовский В.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 1589.
6. Марголин А.Д., Фушман Э.А., Лалаян С.С., Львовский В.Э. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1812.
7. Хруш Н.Е., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 2. С. 237.
8. Below G.P., Gyulymyan H.R., Khrapova I.M., Maryan V.P., Kornev N.N. // J. Molec. Cat. A. 1996. V. 115. № 2. P. 155.

Transformations of Zirconocene–Poly(methylaluminoxane) Catalytic Systems in the Absence of Monomer

A. D. Margolin, E. A. Fushman, and S. S. Lalayan

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

Abstract—Analysis of the published data on the interaction between the components of a zirconocene–poly(methylaluminoxane) system used as the catalyst of olefin polymerization indicates that the yield of the reaction product, methane, is virtually independent of the concentration of the components over a wide concentration range. It is assumed that methane is formed in the absence of the monomer on the catalytic site of polymerization formed by the interaction of the major components and the activating admixtures, including uncontrollable admixtures (H_2O , O_2). Under specified conditions, it is the admixtures that control the concentration of the catalytic centers and the methane yield. For this reason, the yield of methane is independent of the concentration of zirconocene and poly(methylaluminoxane).