

УДК 541.64:547.313.3

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2\text{--Al}(i\text{-Bu})_3\text{--}n\text{-BuMgCl}$

© 2001 г. З. М. Джабиева, Н. В. Покостина, Т. С. Джабиев

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 23.11.2000 г.
Принята в печать 28.02.2001 г.

Изучена кинетика полимеризации пропилена на новой трехкомпонентной катализитической системе бис-(2-фенилинденил)-цирконийдихлорид-алкилмагнийхлорид-триизобутилалюминий. Обнаружен отрицательный температурный коэффициент скорости полимеризации и необычно высокий (четвертый) порядок реакции по концентрации мономера. Предложен механизм катализа, включающий образование кластеров из четырех ионных пар в качестве активных частиц.

Термопластичный эластомерный ПП был получен Natta с сотрудниками [1] вскоре после открытия металлокомплексных катализаторов полимеризации α -олефинов. Для объяснения свойств эластомерного ПП Natta предположил, что активные центры катализатора способны многократно менять свою стереоспецифичность в процессе роста полимерной цепи [2]. Гетерогенная природа катализатора не позволила надежно установить механизм полимеризации и оптимизировать на этой основе процесс образования эластомера [3]. В последнее десятилетие были найдены новые высокоактивные гомогенные катализаторы Циглера–Натта, способные образовывать эластомерный ПП [4–7]. Это открыло путь к выяснению детального механизма формирования стереоблочного ПП, который состоит из чередующихся участков изотактического и атактического строения. В 1995 г. Waymouth с сотрудниками предложили новый “осцилляторный” механизм образования эластомерного ПП [7], вызвавший большой интерес. Этот механизм возможен лишь на тех металлоценах, лиганды которых не связаны фиксирующим мостиком. Однако недавно было показано, что эластомерный ПП также может быть синтезирован в координационной сфере 3-метилзамещенного *ан-са*-цирконоцена [8]. В этом случае вращения лигандов относительно друг друга невозможны, и следует искать другое объяснение альтернирования изотактических и атактических блоков полимерной цепи.

E-mail: timur@cat.icp.ac.ru (Джабиев Таймураз Савельевич).

Несмотря на повышенный интерес к эластомерам и достигнутые успехи, в механизме процесса пока остается много неясностей. В этой связи весьма актуально кинетическое исследование полимеризации пропилена в присутствии гомогенных катализитических систем Циглера–Натта (см., например, работы [9–12]). Следует отметить, что использование в высокоактивных катализитических системах полиметилалюминоксана (МАО) как сокатализатора сопряжено с определенными неудобствами при изучении кинетики процесса (изменение свойств МАО во времени, чрезмерные избытки его в оптимальных условиях и т.п.). В связи с этим мы отказались от МАО в качестве сокатализатора. Алкилирование цирконоцена (Zrc) мы осуществили *in situ* с помощью реагента Гриньяра $RMgCl$. Известно, что эта реакция в системах Циглера–Натта протекает достаточно быстро [13]. Другие функции МАО как льюисовской кислоты и слабо координирующегося противоиона для катионного активного центра $L_2\text{ZrR}^+$ выполняет в нашей катализитической системе $Al(i\text{-Bu})_3$ (триизобутилалюминий – ТИБА). При этом достаточны лишь двукратный избыток $RMgCl$ (по отношению к цирконоцену) и умеренное количество ТИБА по сравнению с МАО.

В данном сообщении приводятся некоторые кинетические аспекты полимеризации пропилена в трехкомпонентной катализитической системе Циглера–Натта бис-(2-фенилинденил)цирконийдихлорид-алкилмагнийхлорид – ТИБА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании в качестве алкилирующего реагента *n*-BuMgCl скорость полимеризации пропилена максимальна в самом начале процесса, затем она снижается из-за дезактивации активных центров (рис. 1). В изученной нами системе для проявления катализитической активности необходимо присутствие всех трех компонентов. При отсутствии реактива Гриньяра или ТИБА активный катализатор не образуется, хотя ТИБА сам по себе является хорошим алкилирующим реагентом, а MgCl₂ (который образуется при алкилировании цирконоцена) мог бы в принципе выступить в качестве акцептора одной из двух алкильных групп цирконоцена аналогично МАО, B(C₆F₅)₃ и другим кислотам Льюиса [14].

Из рис. 2 видно, что природа заместителя в инденильном лиганде цирконоцена не влияет на начальную скорость реакции, однако заметно сказывается на дезактивации активных центров. Если цирконоцен алкилируется с помощью MeMgCl, то начальная скорость полимеризации оказывается намного меньшей, чем при использовании *n*-BuMgCl, затем скорость увеличивается до максимального значения, после чего начинает снижаться (рис. 1). Это связано, по-видимому, с тем, что скорость внедрения первой молекулы C₃H₆ по связи Zr—CH₃ оказывается на 1.5 порядка ниже скорости внедрения по связи Zr—Bu. Поведение пропилена аналогично поведению этилена, скорость внедрения которого по связи Zr—CH₃ на 2 порядка меньше, чем по связи Zr—C₃H₇ (см. обзор [15] и ссылки в нем). Как видно из рис. 1, только после активирования (т.е. замены метильных групп циркония на более длинные цепи) почти всех потенциально более активных центров со связями Zr—CH₃ скорость полимеризации становится сравнимой со скоростью, наблюдающейся в системе с *n*-BuMgCl. Заметим, что при полимеризации пропилена в присутствии катализитической системы цирконоцен—МАО, где изначально образуются связи Zr—CH₃, также имеет место постепенное увеличение скорости процесса на начальных стадиях [9]. Активность изученной нами системы несколько уступает активности двойной системы с сокатализатором МАО. Так, производительность 1782 кг ПП на 1 моль Zr за 1 ч реакции, наблюдавшаяся нами при давлении пропилена 7.25 атм, лишь на 30% ниже активности двухкомпонентной системы с МАО [16] при прочих одинаковых экспериментальных условиях. В той же мере ММ полученных нами продуктов ниже, что указывает на заметно большую скорость передачи цепи на ТИБА по сравнению с МАО. Учитывая линейное возрастание ММ полипропилена с

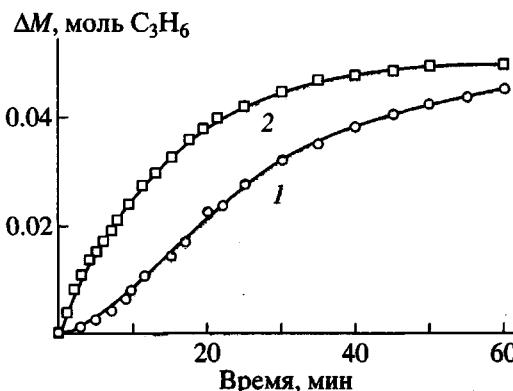


Рис. 1. Кинетика поглощения пропилена в катализитических системах с метил- (1) и *n*-бутилмагнийхлоридом (2) в качестве алкилирующих реагентов. Условия: [(2-PhInd)₂ZrCl₂] = 4.6 × 10⁻⁵ (1), 4.1 × 10⁻⁵ моль/л (2); [Al*i*-Bu₃] : [Zrc] = 150, [Mg] : [Zr] = 2, толуол 60 мл, *T* = 271 К, *p* = 5 атм.

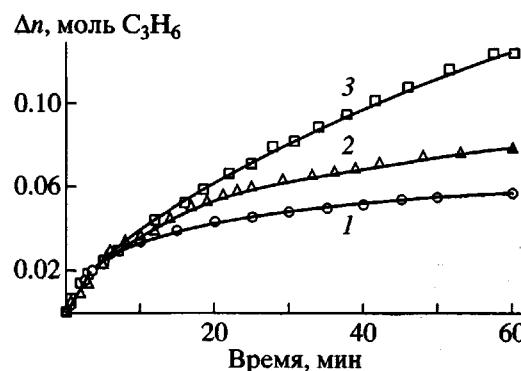


Рис. 2. Кинетика поглощения пропилена при 291 К и 7.25 атм в присутствии трехкомпонентных систем с циклогексильным (1), *n*-толильным (2) и фенильным (3) заместителями в положении 2 инденильного лиганда цирконоцена. Условия: для всех цирконоценов [Zrc] = 5.7 × 10⁻⁵ моль/л, Al : Zr = 300, Mg : Zr = 2, толуол 60 мл, полный объем (вместе с растворенным пропиленом) 105 мл.

увеличением концентрации мономера (от 155 × 10³ до 389 × 10³ при росте давления от 3 до 7 атм), скорость передачи цепи на мономер можно пренебречь.

Примечательной особенностью некоторых цирконоценовых катализаторов полимеризации пропилена является отрицательный температурный коэффициент, т.е. увеличение скорости реакции при понижении температуры [3, 7, 10]. В работе [7] было высказано предположение, что отрицательный температурный коэффициент процесса полимеризации связан с повышением концентрации пропилена в толуоле при пониженных темпе-

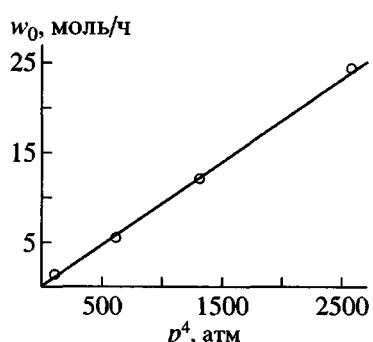


Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от давления пропилена при 270 К. Условия: $[(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2] = 4.3 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{Al} : \text{Zr} = 200$, $\text{Mg} : \text{Zr} = 2$, толуол 60 мл, полный объем меняется от 72 при 3 атм до 104 мл при 7 атм.

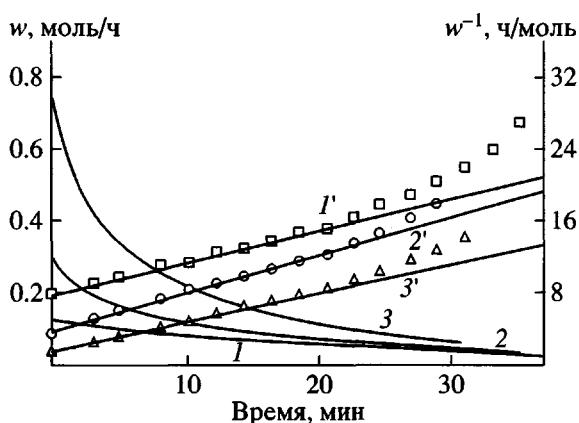


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации пропилена при разных давлениях и их линейные анаморфозы в координатах (w^{-1}, t) . Условия эксперимента те же, что и на рис. 3. Давление пропилена 3.1 (1, 1'), 5.0 (2, 2') и 6.0 атм (3, 3').

ратурах. Однако трудно согласиться с тем, что теплота растворения пропилена в толуоле может превзойти наблюдаемую энергию активации E реакции полимеризации пропилена в присутствии обычных цирконоценовых катализаторов (типичные значения $E = 40.0 \pm 4.5$ кДж/моль [11]). Мы измерили теплоту растворения пропилена Q в толуоле в условиях наших опытов, она равна 14.4 кДж/моль, что значительно меньше E . Очевидно, что отрицательный температурный коэффициент реакции полимеризации должен наблюдаться в том случае, когда скорость процесса пропорциональна концентрации мономера в достаточно высокой степени.

Действительно, пусть скорость полимеризации $w = k_p[C][M]^n = k_0 \exp(-E/RT)[C][M]^n$, где $[M]$ и

$[C]$ – концентрации пропилена и активных центров соответственно. Подставив в уравнение концентрацию мономера, выраженную через парциальное давление C_3H_6 в газовой фазе p , $[M] = k_H \exp(Q/RT)p$ [17], где k_H – константа Генри, мы получим для наблюдаемой энергии активации $E_{obs} = E - nQ - Q_c$. Ясно, что при высоких давлениях мономера линейная зависимость $[C_3H_6]$ от p (закон Генри) нарушается. Однако и в этом случае можно вплоть до 7 атм пользоваться аналогичным уравнением, если вместо p подставить $p^{1.13}$ в качестве независимой переменной (см. экспериментальную часть). Чтобы при обычной энергии активации процесса $E = 40$ кДж/моль наблюдался отрицательный температурный коэффициент реакции ($E_{obs} < 0$), необходимо выполнение неравенства $n > (E - Q_c)/Q \approx 2.8$. Здесь Q_c – теплота образования активного центра C из цирконоцена. В связи с этим порядок реакции по концентрации мономера (или парциальному давлению C_3H_6) в этом случае должен быть не менее трех.

Для определения порядка реакции полимеризации по концентрации мономера мы выяснили зависимость начальных скоростей w_0 от давления пропилена в катализитической системе, содержащей в качестве алкилирующего цирконоцен реагента $n\text{-BuMgCl}$. Из рис. 3, где приведены эти данные, следует, что в действительности $n = 4$. Следует отметить, что по оси абсцисс отложены реальные значения давления пропилена p . Это приводит к эффективному “недобору” концентрации мономера в растворе, как указывалось выше. Однако такой “недобор” полностью компенсируется заметным разбавлением раствора при растворении пропилена в толуоле (в ~1.5 раза при переходе от 3 к 7 атм), что приводит к снижению концентрации реагентов. Следствием уменьшения концентрации цирконоцена является пропорциональное возрастание скорости процесса (о таком не совсем обычном поведении см. ниже). На рис. 3 указаны начальные величины давления мономера, а на других рисунках – начальные значения концентрации катализатора без учета увеличения объема при растворении пропилена в толуоле.

Таким образом, отрицательный температурный коэффициент скорости полимеризации в изученной системе связан не с естественным ростом растворимости пропилена в толуоле при снижении температуры, а с необычно высоким порядком реакции по концентрации мономера $w \sim [M]^4$.

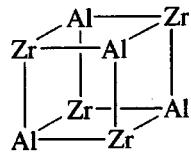
На рис. 4 приведены кривые изменения скорости поглощения пропилена при разных p и их линейные анаморфозы в координатах (w^{-1}, t) , демон-

стрирующие бимолекулярный характер реакции дезактивации активных центров, концентрация которых пропорциональна скорости поглощения пропилена $[C] \sim w(t)$. Если концентрация пропилена в системе при изменении температуры поддерживается постоянной, то никакого отрицательного температурного коэффициента не должно наблюдаться. Это действительно подтверждается при проведении полимеризации пропилена в среде жидкого мономера [12]. В таком случае температурная зависимость скорости процесса определяется величиной $E - Q_c$, т.е. наблюдаемой энергией активации скорости роста цепи с поправкой на теплоту образования активного центра из исходных цирконоценов.

Согласно нашим данным, скорость процесса возрастает в ~2 раза при снижении температуры от 25 до -3°C , так что величина $E_{obs} = -16.7 \text{ кДж/моль}$. Из этого значения и величины $Q = 14.4 \text{ кДж/моль}$ при $n = 4$ можно оценить наблюдаемую энергию активации реакции в нашей системе $E - Q_c = 40 \text{ кДж/моль}$. Такое значение типично для цирконоценовых систем [11] и включает температурную зависимость концентрации активных центров Q_c . Четвертый порядок реакции по концентрации мономера предполагает наличие в активном центре четырех координационных мест для молекул мономера. Однако многолетнее изучение катализаторов Циглера–Натта показывает, что активными центрами являются катионные частицы $\text{L}_2\text{Zr}^+-\text{alkyl}$, располагающие лишь одним свободным координационным местом. Недавно швейцарские исследователи изучили реакционную способность таких частиц с олефинами в ионизационной камере tandemного масс-спектрометра [18]. При этом оказалось, что константа скорости взаимодействия несольватированного катиона с олефинами в газовой фазе на 5 порядков больше, чем в жидкой фазе. Это обусловлено не только постоянным присутствием около активного катиона в жидкой фазе противоиона, но также возможностью другим молекулам (в частности, растворителю) занять координационное место, предназначенное для мономера [18]. К тому же в обычно используемой на практике слабо полярной среде ионные пары $[\text{L}_2\text{ZrR}]^+\text{A}^-$ объединяются в квадруполь типа $\{[\text{L}_2\text{ZrR}]^+\text{A}^-\}_2$ [19].

Мы полагаем, что при низких температурах происходит дальнейшая ассоциация цирконоценов, и часть квадрупольей димеризуется. Если квадруполь представляет собой приблизительно плоский квадрат с парой циркониевых центров в *транс*-положении друг к другу (и, аналогично, с двумя противоионами состава $[\text{i-BuAl(i-Bu)}_3]^+$ в

других углах) [19], то при его димеризации образуется кубаноподобный тетраядерный кластер, собранный из четырех фрагментов цирконоцина и четырех противоанионов

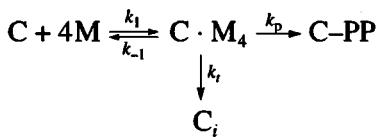


В этом кластере под обозначением Zr подразумевается катион $\text{L}_2\text{Zr}^+-\text{R}$, а под Al – анион $[(i\text{-Bu})_3\text{AlR}]^-$.

Обычно биядерные комплексы считаются неактивными в реакциях полимеризации олефинов [15], хотя в литературе описаны примеры высокактивных катализаторов такого типа при полимеризации C_2H_4 [20, 21]. Какие-либо литературные сведения о реакционной способности тетраядерных кластеров в реакциях полимеризации пропилена не известны и, по-видимому, такого типа активные центры в катализаторах Циглера–Натта предложены нами впервые.

Трудно ответить сейчас на вопрос, какую роль при полимеризации пропилена играют описанные выше кластеры. Эксперименты в газовой фазе однозначно показывают, что очень высокую активность при взаимодействии с мономером демонстрируют катионы $\text{Cp}_2\text{Zr}^+-\text{alkyl}$ [18]. В обычных условиях проведения процесса в жидкой фазе мономеру приходится взаимодействовать с диполем, т.е. ионной парой $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+\text{A}^-$, которая готова принять молекулу мономера только после того, как произойдет диссоциация ионной пары на свободные ионы и освободится координационное место на ядре циркония в *цис*-положении к цепочке R [15]. До этого момента диполь представляет собой “дремлющий” активный центр. Даже когда диполь перестанет “дремать”, в реакционной среде оказывается достаточно много “конкурентов”, затрудняющих подход мономера к реакционному центру [15]. Следует полагать, что димеризация диполей в квадрупольи [19], а квадрупольей в более сложные кластеры вряд ли изменит ситуацию для атаки мономером в лучшую сторону. Поскольку в конкретных условиях проведения процесса в системе могут преобладать различные по размерам активные частицы, пропилен просто реагирует с одним из них. Однако наши экспериментальные данные не согласуются с таким упрощенным подходом к механизму процесса. Действительно, если бы активный катион $\text{Cp}_2\text{Zr}^+-\text{alkyl}$ в составе тетраядерного кластера работал независимо от других трех цирконоценовых фрагментов, то скорость реакции была бы пропорциональна $[\text{M}]$. Наблюденный нами четвертый порядок по $[\text{M}]$ показывает, что для

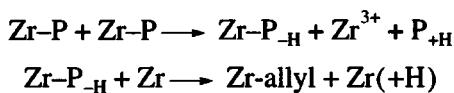
эффективной работы активного центра все четыре доступных координационных места в тетрамере должны быть заняты мономерами. Очевидно, что в нашем случае для осуществления роста цепи необходимо коллективное взаимодействие четырех молекул мономера. Чтобы такое взаимодействие стало возможным, четыре молекулы циркоцена должны объединиться в тетраядерный кластер. Процесс образования π -комплекса активного центра с мономерами и последующей полимеризации пропилена при пониженных температурах, когда часть циркоцена входит в состав тетраядерных кластеров, можно представить схемой (под С подразумевается активный четырехъядерный кластер $(Zrc_a)_4$, C_i – соответственно неактивный кластер, содержащий хотя бы один "бракованный" Zrc_i , PP – полимерная цепь):



Эта схема похожа на ферментативный процесс с активацией на ферменте С равновесно координированных четырех молекул субстрата М. Дезактивация реакционноспособных комплексов может осуществляться различными путями, на двух из которых мы остановимся. Первый – квадратичная гибель активных центров с восстановлением активного Zrc_a в неактивный Zrc_i с Zr^{IV} вместо Zr^{IV} [22]:



Здесь Zr^{3+} означает неактивный Zrc_i в составе тетраядерного кластера. Эти фрагменты могут быть вновь окислены мономером до Zr^{4+} , однако уже в неактивные частицы типа $Zr^{4+}-CH_2(CH_3)CH-Zr^{4+}$ [15]. Второй – образование аллильного комплекса Zrc_i , не способного далее участвовать в реакции роста цепи. В газовой фазе Cp_2Zr^{4+} -alkyl теряет свою активность после потери молекулы H_2 и превращения в аллильный комплекс [19]. В жидкой среде для этого пути дезактивации активных центров с потерей двух атомов водорода можно записать следующие стадии:



В этой последовательности $Zr-P_{-H}$ является сильным восстановителем и взаимодействует с любой встречной частицей, содержащей цирконий, сам превращаясь в неактивное аллильное производное. В целом для процессов гибели активных цен-

тров мы учитываем две реакции: $w_1 = k_{t1}[C \cdot M]^2$ и $w_2 = k_{t2}[C \cdot M]^2[Zr]$. Обе они описывают квадратичную дезактивацию активных центров, поскольку под Zr здесь подразумевается любое содержащее Zr соединение. В каждом опыте это постоянная величина, которую можно включить в константу. Разумеется, мономолекулярные процессы обрыва цепей и дезактивации активных центров также идут в системе. При низких температурах бимолекулярная дезактивация активных центров превалирует до значительных глубин превращения, однако в конце процесса наблюдается отклонение экспериментальных точек от линейной анаморфозы $C^{-1} - t$ (рис. 4). Это связано с падением концентрации активных центров и снижением вклада реакции бимолекулярной гибели последних. В таком случае в системе начинают превалировать мономолекулярные процессы дезактивации. В квазистационарном приближении при быстро устанавливающихся равновесиях из схемы процесса получается следующее выражение для скорости полимеризации:

$$w = k_1 k_p [C_s][M]^4 / \{k_{-1} + k_p + (k_{t1} + k_{t2}[Zr])K[C_s][M]^4\},$$

где $K = k_1/k_{-1}$ – константа равновесия комплексообразования активного кластера с мономерами. Из этого выражения следует, что при $(k_{-1} + k_p) \gg (k_{t1} + k_{t2}[Zr])K[C_s][M]^4$ скорость реакции будет пропорциональна четвертой степени концентрации пропилена (рис. 3). Согласно схеме, при больших $[M]$ скорость реакции перестает зависеть от концентрации мономера. В наших опытах мы не дошли до таких высоких значений $[M]$. При очень низких концентрациях циркоцена, когда и $[C]$ мала, указанное выше неравенство выполняется наверняка, и скорость реакции будет пропорциональна квазистационарной $[C_s]$. Сама $[C_s]$ зависит от $[Zrc]_0$ в этих условиях по-разному при разной температуре. При низких значениях T , когда тетramerов $(Zrc)_4$ достаточно много, скорость растет линейно с $[Zrc]_0$. При комнатной температуре, когда циркоцен существует в виде димеров – квадруполей, ожидается квадратичная зависимость $[C_s]$ от $[Zrc]_0$, а при высоких значениях T должна наблюдаться пропорциональность четвертой степени $[Zrc]_0$ (подробнее об этом ниже). Наоборот, при очень высоких $[Zrc]_0$, когда $k_{t2}[Zr]K[C_s][M]^4 \gg k_{-1} + k_p + k_{t1}K[C_s][M]^4$, скорость полимеризации будет зависеть от $[Zrc]_0$ гиперболически. Имеющиеся у нас экспериментальные данные хорошо согласуются с этими следствиями из выражения для w . Отметим, что экстремаль-

ная зависимость скорости полимеризации пропилена от концентрации цирконоцина наблюдалась ранее в работе [9]. При малых $[Zrc]_0$ скорость процесса возрастала приблизительно прямо пропорционально $[Zrc]^2_0$ вплоть до значения $[Zrc]_0 = 85.2$ мкмоль/л, затем быстро снижалась с дальнейшим ростом концентрации цирконоцина. В нашей системе экстремальное значение $[Zrc]_{\max}$ сильно смещено влево, поскольку мы при $[Zrc]_0 > 5$ мкмоль/л наблюдаем только спад w .

Осуществление реакции при комнатных и более высоких температурах должно происходить в условиях низких концентраций тетраядерных кластеров. Представим себе ситуацию, когда почти весь цирконоцин находится в ионных парах, т.е. квадрупольей и тем более их димеров очень мало (температура выше 50°C). Если и в этом случае процесс катализируется только тетрамерами из активных молекул цирконоцина, то кинетика реакции должна отличаться от низкотемпературной кинетики. Действительно, в ходе реакции часть цирконоцина превращается из активных Zrc_a в неактивные Zrc_i . Допустим, что в состав тетramerов мономерные Zrc_a и Zrc_i попадают с равной вероятностью. Тогда, обозначив мольную долю Zrc_a через x , а мольную долю Zrc_i через $(1-x)$ (в ходе процесса Zrc_a превращается в Zrc_i , но общая аналитическая концентрация $[Zrc]_0$ не изменяется: $[Zrc]_0 = [Zrc_a] + [Zrc_i]$, $x = [Zrc_a]/[Zrc]_0$, $(1-x) = [Zrc_i]/[Zrc]_0$), долю реакционноспособных тетраядерных кластеров С, не содержащих ни одного "бракованного" цирконоцина Zrc_i , можно вычислить по формуле $\delta_i = C_4^i x^i (1-x)^{4-i}$, подставив в нее $i = 4$. Эта формула (здесь $C_4^i = 4!/(4-i)! \cdot i!$ – число сочетаний из 4 по i) выражает долю тетramerов, содержащих i частиц Zrc_a и $(4-i)$ частиц Zrc_i в ансамбле всех тетрамеров $(Zrc_a)_4$, $(Zrc_a)_3 Zrc_i$, $(Zrc_a)_2 (Zrc_i)_2$, $Zrc_a (Zrc_i)_3$ и $(Zrc_i)_4$, из которых активен только первый [23]. При таком биномиальном распределении нормальных и "бракованных" мономерных цирконоцинов по тетрамерам доля реакционноспособных кластеров $(Zrc_a)_4$ оказывается пропорциональной x^4 . Если дезактивация активных Zrc_a в Zrc_i осуществляется в координационной сфере $(Zrc_a)_4$, то ее кинетика имитирует закон тетрамолекулярной реакции: $-d[Zrc_a]/dt = k_{\text{eff}} [Zrc_a]^4$ [23, 24]. Следовательно, скорость реакции, осуществляемая на $(Zrc_a)_4$, также будет подчиняться этому закону.

На рис. 5 приведена скорость расходования активных центров, полученная из кривой 3 на рис. 2, и линейная анаморфоза в координатах (w^{-3}, t) . Видно, что до ~75% превращения указанный закон тетрамолекулярной реакции удовлетворительно

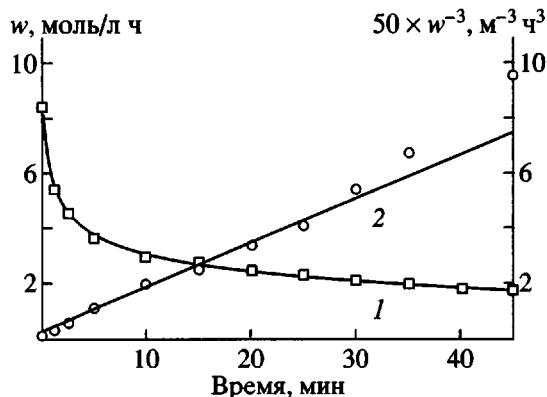


Рис. 5. Кинетическая кривая изменения скорости поглощения пропилена w (1) и ее линейная анаморфоза в координатах (w^{-3}, t) (2). Условия: $[(2-\text{PhInd})_2\text{ZrCl}_2] = 5.7 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{Al} : \text{Zr} = 300$, $\text{Mg} : \text{Zr} = 2$, толуол 60 мл, полный объем 105 мл.

соблюдается (прямолинейный участок кривой 2 на рис. 5). Отклонение экспериментальных данных вверх от линейной анаморфозы кинетической кривой в конце реакции указывает на то, что в этих условиях (18°C) нельзя считать концентрацию тетраядерных кластеров С малой, в системе присутствует еще заметная их доля. А это добавляет в суммарный процесс бимолекулярные взаимодействия между самими тетрамерами (так называемые внутренние равновесия [23]), как при низких температурах, когда дезактивация активных центров на начальных стадиях описывается законом бимолекулярной реакции (рис. 4). При комнатной температуре цирконоцин существует в реакционной смеси преимущественно в форме квадрупольей, и активные центры $(Zrc_a)_4$ образуются при их бимолекулярных столкновениях. Гибнут эти активные центры также при бимолекулярных столкновениях, но уже с участием соответствующих кластеров (димерных квадрупольей). Кроме того, на кинетику процесса может оказывать влияние также повышение вязкости среды. Чтобы вся кинетическая кривая описывалась законом тетрамолекулярной реакции, следует еще повысить температуру смеси. Это позволит освободиться как от влияния на кинетику расходования активных центров "лишних" тетрамеров, так и от роста вязкости среды.

Анализ кинетики гибели активных центров в каталитической системе Waymouth при постоянстве $[M]$ (полимеризация в среде жидкого мономера) и $T = 30^\circ\text{C}$ [12] показывает, что в этих условиях процесс хорошо описывается законом тетрамолекулярной реакции. Следовательно, кластерный механизм полимеризации пропилена оказывается общим как для нашей трехкомпонентной систе-

мы, так и для двухкомпонентных систем Waymouth. Отметим, что кинетика гибели активных центров при полимеризации C_3H_6 в системе *анса*- $Me_2C(3-MeCpFlu)ZrCl_2$ -МАО при $50^\circ C$, приведенная в работе [11], также хорошо подчиняется закону тетрамолекулярной реакции. Это указывает на возможный кластерный механизм полимеризации пропилена и на *анса*-цирконоценах.

Полимеризация пропилена в трехкомпонентной системе с $MeMgCl$ обсуждена ранее в работе [25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза катализаторов и реагента Гриньяра использовали перемороженные над $LiAlH_4$ предварительно очищенные [26] гексан, гептан, толуол и ТГФ. Все операции проводили в атмосфере сухого, чистого аргона. n - $BuMgCl$ и $MeMgCl$ получали в среде ТГФ по известным методикам [27]. Синтез 2-фенилиндена проводили по методике [28]. Для приготовления $(2-PhInd)_2ZrCl_2$ к суспензии 2-фенилиндена (1.29 г или 6.7 ммоль) в 10 мл толуола с небольшим содержанием ТГФ при $-60^\circ C$ по каплям при постоянном перемешивании добавляли 6.7 ммоль (3.78 мл) n - $BuLi$ (1.77 моль/л) в гептане. Полученный раствор 2- $PhIndLi$ оранжево-желтого цвета медленно нагревали до комнатной температуры и выдержали 3 ч при этой температуре. Затем раствор медленно добавляли к 0.78 г (3.35 ммоль) $ZrCl_4$ (Aldrich) в толуоле при $-20^\circ C$. Далее смесь нагревали до комнатной температуры и продолжали перемешивание раствора в течение 10 ч. Затем растворитель удаляли, а полученный $(2-PhInd)_2ZrCl_2$ многократно экстрагировали толуолом, объединяя вытяжки и концентрируя раствор путем удаления части растворителя и охлаждения до $-30^\circ C$. Кристаллы промывали гексаном и высушивали. Выход 1.15 г (71%).

Найдено, %: C 66.2; H 4.1; Cl 13.0; Zr 16.7.

Для $C_{30}H_{22}Cl_2Zr$

вычислено, %: C 66.16; H 4.07; Cl 13.02; Zr 16.75.

Синтез бис-(2-циклогексилинденил)цирконийдихлорида и бис-(2-*n*-толилинденил)цирконийдихлорида проводили по методикам, описанным в работах [29, 30]. Кинетику полимеризации пропилена изучали на установке высокого давления УВД-60 в реакторе объемом 0.2 л из нержавеющей стали при интенсивном перемешивании реакционной смеси (до 900 об/мин). Реактор предварительно вакуумировали в течение 1 ч при $90^\circ C$, затем охлаждали до нужной температуры и несколько раз “промывали” газообразным пропиленом. Далее в реактор вводили последовательно

при перемешивании растворитель, ТИБА и C_3H_6 . Реакция начиналась с момента разрушения внутри реактора двух запаянных ампул с катализатором и реагентом Гриньяра. Температуру поддерживали с помощью термостата U-2. Рабочая жидкость – вода или бутанол (при отрицательной температуре). Реакцию вели при постоянном давлении пропилена, за расходом мономера в мерном калиброванном баллоне следили по манометру. $[C_3H_6]$ определяли по установленной нами аналитической зависимости $[C_3H_6] = k \exp(Q/RT)p^{1.13}$, справедливой в интервале 2–7 атм. Через 1 ч реакцию останавливали, ПП высаживали этанолом, содержащим 10% HCl. Продукт промывали водой, этиловым спиртом, сушили при $60^\circ C$ в вакууме до постоянной массы. ММР полученного полимера определяли путем ГПХ на хроматографе “Waters 150-C”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Natta G., Mazzanti G., Crespi G., Moraglio G. // Chim. Ind. (Milan). 1957. V. 39. № 3. P. 275.
2. Natta G. // J. Polym. Sci. 1959. V. 34. № 2. P. 531.
3. Tagge C.D., Kravchenko R.L., Lal T.K., Waymouth R.M. // Organometallics. 1999. V. 18. № 3. P. 380.
4. Mallin D.T., Rausch M.D., Lin J.G., Dong S., Chien J.C.W. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 5. P. 2030.
5. Chien J.C.W., Linas G.H., Rausch M.D., Lin G.J., Winter H.H., Atwood J.L., Bott S.G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. № 12. P. 2601.
6. Gauthier W.J., Corrigan J.F., Taylor N.J., Collins S. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 11. P. 3771.
7. Coates G.W., Waymouth R.M. // Science. 1995. V. 267. № 5195. P. 217.
8. Bravakis A.M., Bailey L.E., Pigeon M., Collins S. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1000.
9. Kim I. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. № 6. P. 875.
10. Kim I., Zhou J.-M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 8. P. 1071.
11. Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Aladyshev A.M., Savinov D.V., Dubnikova I.L., Optov V.A., Lemanovskii D.A. // Polimery. 2000. V. 45. № 5. P. 333.
12. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Бравая Н.М., Савинов Д.В., Оптов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 901.
13. Джабиева З.М., Бабкина О.Н., Белов Г.П., Жуков В.И., Дьячковский Ф.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 1992. № 10. С. 2277.
14. Yang X., Stern C.L., Marks T.J. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 22. P. 10 015.

15. Bochmann M. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996. P. 255.
16. Lin S., Hauptman E., Lal T.K., Waymouth R.M., Quan R.W., Ernst A.B. // J. Molec. Catal., Chem. 1998. V. 136. № 1. P. 23.
17. Kissin Y.V. Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler – Natta Catalysts. New York: Springer-Verlag, 1985.
18. Feichtinger D., Plattner D.A., Chen P. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 28. P. 7125.
19. Beck S., Geyer A., Brintzinger H.-H. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1999. № 24. P. 2477.
20. Blaschke U., Erker G., Nissinen M., Wegelius E., Frohlich R. // Organometallics. 1999. V. 18. № 7. P. 1224.
21. Nakayama Y., Watanabe K., Ueyama N., Nakamura A., Okuda J. // Organometallics. 2000. V. 19. № 13. P. 2498.
22. Chien J.C.W., Wang B.-P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 1. P. 15.
23. Джабиев Т.С. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 6. С. 900.
24. Джабиев Т.С., Миронова С.А., Шилов А.Е. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 6. С. 844.
25. Покостина Н.В., Джабиева З.М. // Тез. докл. II Всерос. Каргинского симп. "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черноголовка, 2000. С3-77.
26. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
27. Методы элементоорганической химии / Под ред. Несмейнова А.Н., Кочешкова К.А. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 20, 27.
28. Greifenstein L.G., Lambert J.B., Nienhuis R.J., Fried H.E., Pagani G.A. // J. Organ. Chem. 1981. V. 46. № 21. P. 5125.
29. Lee G.Y., Xue M., Kang M.S., Kwon O.C., Yoon J.S., Lee Y.S., Kim H.S., Lee H., Lee I.M. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 558. № 1. P. 11.
30. Yoon S.C., Han T.K., Woo B.W., Song H., Woo S.I., Park J.T. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 534. № 1. P. 81.

Polymerization of Propylene in the Presence of $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2\text{-Al(iso-Bu)}_3\text{-n-BuMgCl}$ Catalytic System

Z. M. Djabieva, N. V. Pokostina, and T. S. Djabiev

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—Kinetics of propylene polymerization initiated by a new catalytic system *bis*(2-phenylindenyl)zirconium dichloride–alkylmagnesium chloride–triisobutylaluminum was studied. It was shown that the temperature coefficient of the polymerization rate is negative and the reaction has an extremely high (fourth) order with respect to monomer. The mechanism of catalysis which involves the formation of clusters composed of four ionic pairs as active species was advanced.