

УДК 541(64+127):547.313.2

## КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ *бис-(2-*n*-ТОЛИЛИНДЕНИЛ)ЦИРКОНИЙДИХЛОРИД-* *ПОЛИМЕТИЛАЛЮМОКСАН*

© 2005 г. З. М. Джабиева\*, С. А. Кузнецова\*, Т. С. Джабиев\*, И. Е. Уфлянд\*\*

\*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семёнова, 1

\*\*Ростовский государственный педагогический университет  
344082 Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 33

Поступила в редакцию 07.10.2004 г.

Принята в печать 30.03.2005 г.

Изучена кинетика полимеризации этилена в присутствии гомогенной катализитической системы *бис-(2-*n*-толилинденил)цирконийдихлорид* – полиметилалюмоксан в толуоле в интервале 300–343 К. Начальная скорость процесса  $w_0$  пропорциональна  $[C_2H_4]^4$  при малых концентрациях мономера. Зависимость  $w_0$  от концентрации катализатора экстремальна с максимумом при  $[Zr] = 3 \times 10^{-5}$  моль/л. Предложен механизм процесса, включающий образование кластеров катализатора в качестве активных центров, и рост полимерной цепи путем согласованного взаимодействия четырех координированных кластером молекул этилена.

В 1995 г. Coates и Waymouth предложили новую стратегию [1] для синтеза стереоблоочного ПП на цирконоценовых катализитических системах  $L_2ZrCl_2$  – полиметилалюмоксан (МАО), где  $L = 2$ -*n*-фенилинденил или другой замещенный инденильный лиганд. В этих системах Вэймауса алкилированные катионы цирконоцена ( $Zrc$ )  $L_2ZrR^+$  присутствуют в виде *рац*- и *мезо*-изомеров, которые различаются ориентацией двух асимметрических  $\pi$ -лигандов относительно друг друга. Переходы изомеров друг в друга в ходе роста полимерной цепи приводят (как считают авторы) к чередованию атактического и изотактического блоков в растущей макромолекуле ПП (так называемые осцилляторные катализаторы).

Для изучения механизма полимеризации пропилена мы заменили в системе Вэймауса МАО на смесь  $Al(i-Bu)_3$  и реактива Гриньяра  $RMgCl$ , необходимое количество которых значительно ниже при той же производительности системы. Кинетическое изучение модифицированных систем Вэймауса  $L_2ZrCl_2-RMgCl-Al(i-Bu)_3$  ( $R = CH_3$  или  $n-C_4H_9$ ), а также двухкомпонентной системы  $(2$ -*p*-TolInd) $_2Zr(CH_3)_2-Al(i-Bu)_3$  показало, что иниции-

рование реакции осуществляется при согласованном взаимодействии четырех активированных молекул пропилена в координационной сфере кластера, состоящего из четырех донорно-акцепторных комплексов  $L_2ZrR_2 \cdot Al(i-Bu)_3$  [2–5]. Предложенный механизм процесса противоречит всем существующим в настоящее время представлениям о цирконоценовом катализе.

Возникает вопрос, является ли кластерный механизм полимеризации исключительным свойством пропилена или другие мономеры также могут принимать участие в коллективных процессах в координационной сфере активного центра. Особенно интересен в этом смысле этилен, при полимеризации которого на титаноценовой системе  $Cp_2TiCl_2-Al(CH_3)_2Cl$  впервые был предложен катионный тип активного центра  $Cp_2Ti^+CH_3$  [6], впоследствии перенесенный на цирконоценовые осцилляторные катализаторы.

Цель настоящей работы – изучение кинетики и механизма полимеризации этилена на гомогенной катализитической системе *бис-(2-*n*-толилинденил)цирконийдихлорид*–МАО.

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

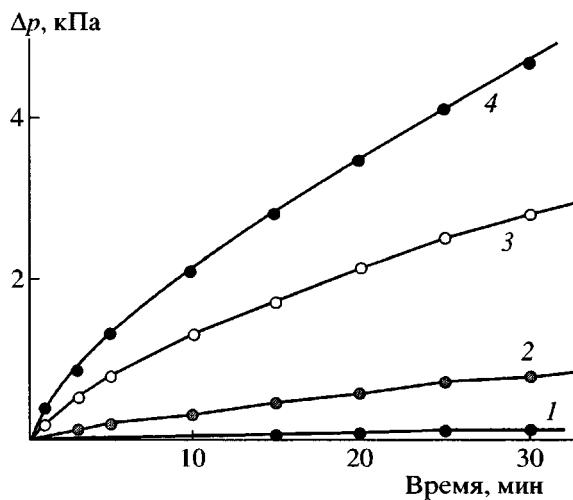


Рис. 1. Кинетика полимеризации этилена при его парциальном давлении в реакторе 9.31 (1); 33.25 (2); 46.55 (3) и 59.85 кПа (4). Здесь и на рис. 2:  $(2-p\text{-TolInd})_2\text{ZrCl}_2 = 1 \times 10^{-5}$  моль/л,  $[\text{MAO}] = 0.02$  моль/л,  $T = 301$  К, 20 мл толуола.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали толуол, который после стандартной очистки [7] перемораживали над  $\text{LiAlH}_4$ . МАО фирмы "Aldrich" (10%-ный раствор в толуоле) использовали без дополнительной очистки. Комплекс  $(2-p\text{-TolInd})_2\text{ZrCl}_2$  синтезировали по методике [8], детали описаны в работе [2]. Все операции, связанные с приготовлением навесок катализатора в стеклянных ампулах, проводили в атмосфере сухого аргона. Этилен осушали пропусканием через колонку с молекулярными ситами 5 Å, а при работе на стеклянной установке многократно применяли еще и операцию замораживание–откачка–размораживание. При парциальных давлениях этилена ниже 1 атм процесс вели на стеклянной вакуумной установке при постоянной концентрации этилена. Кинетику процесса при этом измеряли по падению давления в мерном объеме 4.2 л, из которого этилен вводили в реактор для поддержания в нем в ходе процесса постоянного давления этилена  $p$ . Полимеризацию этилена при высоких давлениях проводили в стальном реакторе объемом 0.2 л на установке высокого давления УВД-60 ИХФ также при  $[\text{C}_2\text{H}_4] = \text{const}$ . Перед опытом реактор откачивали при 90°C в течение 1 ч и затем охлаждали до нужной температуры. В реактор вводили 60 мл толуола и необходимое количество МАО. Раствор МАО насыщали этиленом при заданном давле-

нии в течение нескольких минут при интенсивном перемешивании. Процесс начинали разрушением стеклянной ампулы с катализатором внутри реактора. Концентрацию этилена (в моль/л) в толуоле вычисляли по установленной зависимости  $[\text{C}_2\text{H}_4] = 2.13 \times 10^{-3} \exp(\Delta H/RT)p$ , где  $\Delta H$  – теплота растворения этилена в толуоле,  $p$  – давление этилена (в атм). Подробно методика определения концентрации мономера в толуоле при высоких парциальных давлениях мономера (до 11 атм для этилена) описана в работе [4]. В условиях наших опытов теплота растворения этилена в толуоле  $\Delta H$  оказалась равной 10 кДж/моль, что несколько меньше полученной в работе [9] величины 12.5 кДж/моль.

Полимеризацию прекращали введением в реактор этилового спирта, содержащего 10% HCl. Смесь перемешивали в течение 1 ч, затем после отстаивания полимер отделяли, промывали этиловым спиртом, водой, снова этиловым спиртом. Отмытый полимер длительное время сушили при 60°C в вакууме до постоянной массы. Начальную скорость процесса  $w_0$  определяли методом Грэгори–Ньютона [10] с ошибкой не более 5%. Для аппроксимации экспериментальных данных полиномом [11] использовали компьютерную программу Origin. Молекулярную массу ПЭ определяли методом ГПХ на приборе "Waters-150C" при 140°C в *o*-дихлорбензоле с использованием линейной HT-μ-stiragel колонки или измерением характеристической вязкости  $[\eta]$  растворов полимера в декалине при 135°C [12]. ММ рассчитывали по уравнению  $[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} M_\eta^{0.67}$  [13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика полимеризации этилена на системе  $(2-p\text{-TolInd})_2\text{ZrCl}_2$ –МАО аналогично кинетике полимеризации пропилена на модифицированных катализаторах [2–5] зависит от условий проведения процесса. На рис. 1 представлены кинетические кривые расходования  $\text{C}_2\text{H}_4$  при комнатной температуре и различном парциальном давлении этилена в реакторе. Видно, что при относительно невысоком давлении мономера скорость процесса значительно возрастает при повышении  $[\text{C}_2\text{H}_4]$ . Зависимость начальной скорости расходования этилена  $w_0$  от парциального давления  $\text{C}_2\text{H}_4$ , представленная на рис. 2, показывает, что

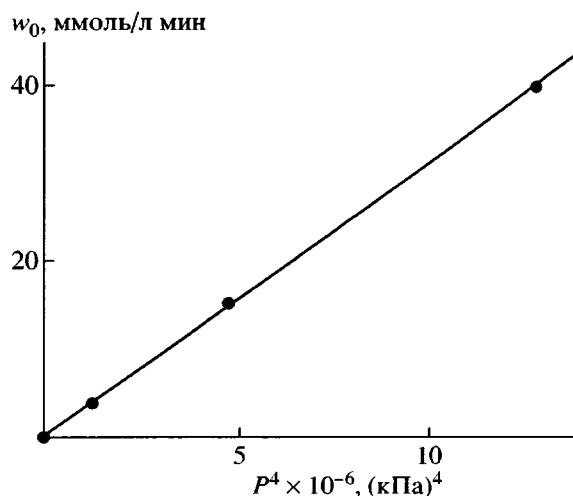


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации от парциального давления этилена.

наблюдается четвертый кинетический порядок реакции по концентрации этилена. Если давление этилена в реакторе увеличивается (до 11 атм), то порядок реакции по мономеру начинает постепенно понижаться, приближаясь к нулевому, аналогично известному субстратному насыщению в ферментативном катализе согласно схеме Михаэлиса–Ментен [14].

При постоянном отношении [МАО] : [Zrc] начальная скорость поглощения этилена с ростом концентрации цирконоцена меняется, проходя через максимум (рис. 3). Зависимость  $w_0$  от [Zrc] на изучаемой системе имеет максимумом в районе  $3 \times 10^{-5}$  моль/л при парциальном давлении этилена, равном 11 атм. Отметим, что на ионных активных центрах такую концентрационную зависимость объяснить невозможно. При снижении концентрации  $C_2H_4$  оптимальная концентрация Zrc, при которой  $w_0$  максимальна, становится больше, чем  $3 \times 10^{-5}$  моль/л.

Средняя степень полимеризации  $P_n$  при изменении концентрации катализатора меняется приблизительно так же, как и скорость  $w_0$  (рис. 4). Видно, что  $P_n$  достигает максимума при той же концентрации Zrc, при которой максимальна  $w_0$ . При снижении парциального давления этилена с 11 до 0.67 атм максимум на зависимости  $P_n$  от [Zrc] удаляется от оси ординат с одновременным уменьшением величины  $P_n$ . По мере увеличения концентрации катализатора уменьшается число полимерных цепей, приходящихся на один актив-

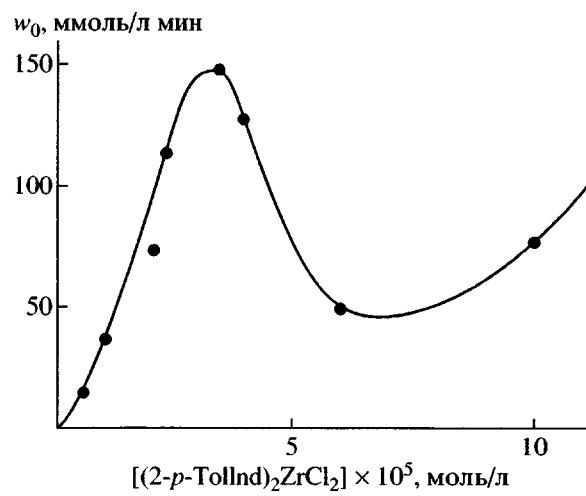


Рис. 3. Зависимость начальной скорости процесса от концентрации цирконоцена. Мольное отношение МАО : Zrc = 2000, давление этилена 11 атм, 60 мл толуола,  $T = 303$  К.

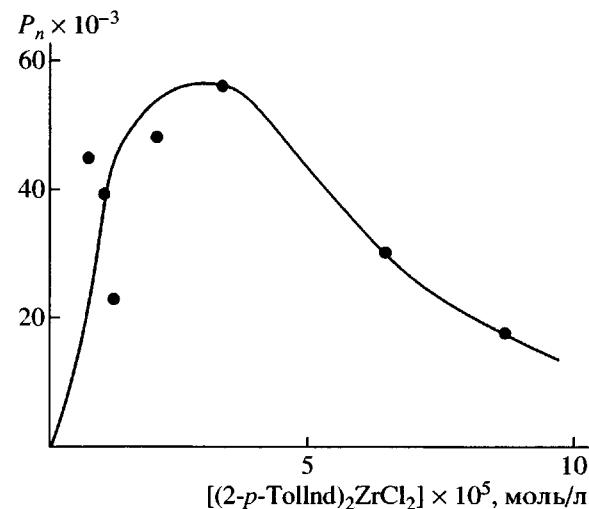


Рис. 4. Степень полимеризации полиэтилена  $P_n$  при разной концентрации катализатора через 1 ч реакции. Мольное отношение МАО : Zrc = 2000, давление этилена 11 атм, 60 мл толуола,  $T = 303$  К.

ный центр. Так, при самых низких концентрациях катализатора, приведенных на рис. 4, среднее число  $m$  образовавшихся полимерных молекул на атом циркония при продолжительности процесса 1 ч равно десяти, тогда как при высоких [Zrc] эта величина на порядок меньше. Число полимерных молекул, образовавшихся за 1 ч реакции, оценивали по отношению массы твердого полимера к среднечисленной ММ. Передача растущей цепи с активного центра  $c^*$  на сокатализатор не приво-

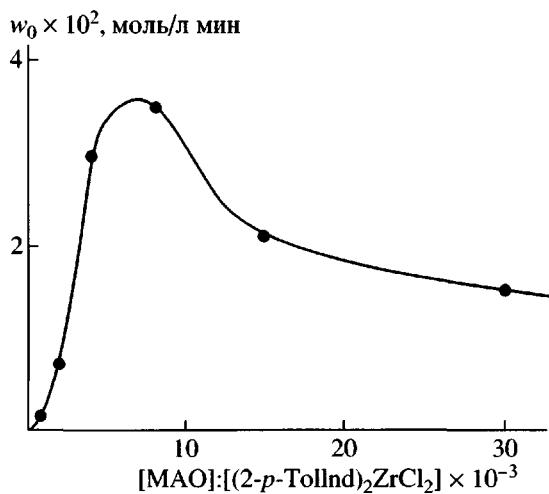
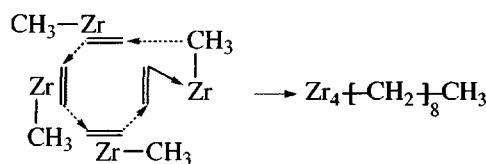


Рис. 5. Влияние концентрации МАО на начальную скорость процесса.  $[(2-p\text{-TolInd})_2\text{ZrCl}_2] = 1 \times 10^{-5}$  моль/л,  $T = 301$  К, 20 мл толуола, парциальное давление этилена 67.83 кПа.

дит к ограничению цепи, поскольку процесс этот обратимый, и через некоторое время “спящая” полимерная цепь от сокатализатора МАО возвращается на активный центр и продолжает расширяться. Повышение концентрации сокатализатора приводит к увеличению числу цепей, приходящихся на один атом циркония.

Зависимость  $w_0$  от мольного отношения  $[\text{MAO}] : [\text{Zrc}]$  при постоянной концентрации Zrc экстремальна (рис. 5). Такая зависимость скорости типична для цирконоценовых катализаторов. Температурная зависимость скорости полимеризации имеет колоколообразный вид с максимумом при 35°C, выше и ниже которой она резко понижается. Такое поведение характерно для ферментативного катализа [14]. Механизм полимеризации этилена на системе  $(2-p\text{-TolInd})_2\text{ZrCl}_2$ –МАО аналогичен механизму полимеризации  $\text{C}_3\text{H}_6$  [5]. Стадию инициирования цепи можно представить схемой



Число кинетически независимых частиц  $n$ , входящих в активный центр, легко определить с помощью кинетического метода [15], разработанного для  $n$ -мерных кластеров. Согласно этому

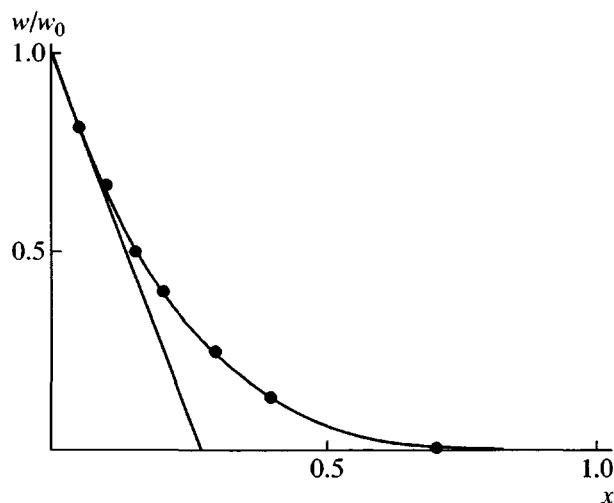


Рис. 6. Фазовая траектория кинетической кривой 3 на рис. 1 для определения числа цирконоценов в активном кластере.

методу,  $n$  равно производной безразмерной скорости по степени превращения. Первая производная кинетической кривой на рис. 1 пропорциональна концентрации активных центров, поскольку  $[\text{C}_2\text{H}_4]$  в ходе процесса поддерживается постоянной, а  $w_t = k_p[c^*]^t[\text{C}_2\text{H}_4]^4$ . Из кинетической кривой дезактивации активных центров  $c_i^*$ , полученной дифференцированием кривой 3 на рис. 1, легко определить фазовую траекторию, отложив безразмерные скорости их дезактивации  $(dc_i^*/dt)/(dc_i^*/dt)_0$  ( $w/w_0$  на рис. 6) в зависимости от степени превращения  $x$  (кривая на рис. 6). Степень превращения (дезактивации  $c^*$ )  $x$  определяется из временной зависимости  $c^*(t)$ , т.е. из кривой, которая получается дифференцированием кинетической кривой 3 на рис. 1, тогда как фазовая траектория получается дифференцированием кривой  $c^*(t)$ , т.е. из второй производной по времени этой же кинетической кривой. Первая производная фазовой траектории при  $x = 0$  (наклон прямой на рис. 6) равна  $n = 4$ . Таким образом, активный кластер состоит из четырех кинетически независимых частиц [15].

Образованный из четырех комплексов  $\text{L}_2\text{ZrR}_2 \cdot \text{AlR}_2\text{OR}$  активный кластер представляет собой фактически квадруплет из мультиплетной теории гетерогенного катализа Баландина [16], который описывал также и ферментативные процессы в рамках мультиплетной теории. Мы

Зависимость молекулярной массы ПЭ от концентрации цирконоцена (60 мл толуола, концентрация этилена 0.115 моль/л,  $T = 303$  К, продолжительность полимеризации 1 ч)

$[Zrc] \times 10^6$ , моли	Выход ПЭ, г	$A$ , кг ПЭ/моль Zr ч	MAO : Zrc	$M_\eta \times 10^{-4}$
0.8	1.4	1796	1600	84
0.2	0.9	4340	2000	140
0.4	1.9	4700	2000	120

полагаем, что теорию Баландина можно использовать также и при изучении гомогенных кластерных процессов.

Рост цепи происходит точно так же, как стадия иницирования. Единственное отличие заключается в том, что в коллективном процессе с четырьмя молекулами этилена при этом принимает участие уже не метильная группа циркония  $Zr-\text{CH}_3$ , как в стадии иницирования, а растущая полимерная цепь.

В активные кластерные центры вместе с четырьмя комплексами  $Zrc$  входят не громоздкие анионы, образующиеся присоединением метидной группы  $\text{CH}_3^-$  к MAO, а присутствующие в растворе MAO более мелкие алкилы алюминия с метидной группой, например  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{OCH}_3^-$ .

Коль скоро для осуществления процесса необходимо коллективное взаимодействие четырех активных комплексов цирконоцена  $Zr_a$ , то ясно, что появление в тетрамере хотя бы одного дезактивированного  $Zr_d$  приведет к потере активности всего ассоциата. Следовательно, при равновероятном вхождении в состав кластера активных и неактивных комплексов цирконоцена ( $Zr_a$  и  $Zr_d$ ) дезактивация активных центров  $c^*$  будет описываться формально кинетическим законом реакции четвертого порядка [15]. Это действительно так, поскольку экспериментальные данные, полученные из рис. 1, легли как раз на фазовую траекторию для тетрамолекулярного процесса –  $-dx/dt = kx^4$  (кривая на рис. 6). В имитации тетрамолекулярного закона дезактивации активных центров легко убедиться, получив временную зависимость  $c^*(t)$  из кинетических кривых рис. 1, и построив их линейные анаморфозы в координатах  $([c^*(t)]^{-3}-t)$ .

Таким образом, включение в тетramerный кластер хотя бы одного дезактивированного комплекса  $Zr_d$  из четырех приводит к полной потере

каталитической активности всего кластера. Кинетика дезактивации  $c^*$  при этом будет имитировать реакцию четвертого порядка, хотя в растворе не происходит одновременного столкновения четырех кластеров  $c^*$ .

Образующийся в изученной каталитической системе продукт представляет собой линейный неразветвленный ПЭ, на что указывает отсутствие полосы поглощения при  $\nu = 1378 \text{ см}^{-1}$ . Молекулярная масса ПЭ может меняться в зависимости от условий синтеза от десятков тысяч до миллиона и более. В таблице приведены некоторые данные по образующимся образцам ПЭ.

Коллективные взаимодействия в изученной системе как на стадии образования самих активных центров (ассоциация четырех комплексов  $L_2\text{ZrR}_2 \cdot \text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{OCH}_3$ ), так и на стадии полимеризации (согласованное раскрытие четырех двойных связей в активированных молекулах мономера) объясняют ее необычное для металлокомплексного катализа поведение, аналогичное поведению природных биокатализаторов – ферментов (колоколообразная температурная зависимость скорости реакции, одновременная активация нескольких субстратов ферментом, способность синтезировать стереорегулярные полимеры [14]). Указанные аналогии с ферментативным катализом позволяет отнести изученные гомогенные системы к биомиметическим катализаторам [17].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coates G. W., Waymouth R. M. // Science. 1995. V. 267. № 5195. P. 217.
2. Джабиева З.М., Покостина Н.В., Джабиев Т.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1734.
3. Джабиева З.М., Покостина Н.В., Джабиев Т.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 9. С. 1715.
4. Джабиева З.М., Покостина Н.В., Джабиев Т.С., Оптов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1894.

5. Джабиева З.М., Покостина Н.В., Джабиев Т.С., Кузнецова С.А., Топилин С.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1616.
6. Зефирова А.К., Шилов А.Е. // Докл. АН ССР. 1961. Т. 136. № 3. С. 599.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
8. 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.
9. Мешкова И.Н., Ладыгина Л.А., Ушакова Т.М., Новокшионова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1310.
10. Algranati I.D. // Biochim. Biophys. Acta. 1963. V. 73. P. 152.
11. Кондрашов А.П., Шестopalов Е.В. Основы физического эксперимента и математическая обработка результатов измерений. М.: Атомиздат, 1977.
12. Покостина Н.В. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: Институт проблем химической физики, 2002.
13. Гейлорд Н., Марк Г. Линейные и стереорегулярные полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
14. Яковлев В.А. Кинетика ферментативного катализа. М.: Наука, 1965.
15. Джабиев Т.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 10. С. 1750.
16. Баландин А.А. Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа. М.: Наука, 1968.
17. Shilov A.E. // Cattech. 1999. V. 3. № 1. P. 72.

## Kinetics of Ethylene Polymerization with a bis(2-*p*-Tolylindenyl)zirconium Dichloride–Poly(methylalumininoxane) System

Z. M. Dzhabieva\*, S. A. Kuznetsova\*, T. S. Dzhabiev\*, and I. E. Uflyand\*\*

\*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

\*\*Rostov State Pedagogical University,  
ul. B. Sadovaya 33, Rostov-on-Don, 344082 Russia.

**Abstract**—The kinetics of ethylene polymerization was studied in the presence of a homogeneous bis(2-*p*-tolylindenyl)zirconium dichloride–poly(methylalumininoxane) catalytic system in toluene in the 300–343 K range. The initial rate of the process  $w_0$  was shown to be proportional to  $[C_2H_4]^4$  at low monomer concentrations. It was demonstrated that the dependence of  $w_0$  on the catalyst concentration is described by a curve with maximum at  $[Zr] = 3 \times 10^{-5}$  mol/l. The mechanism of the process involving formation of catalyst clusters as active centers and chain growth via the concerted interaction of four cluster-coordinated ethylene molecules was suggested.