

А. Э. Щербина, д-р хим. наук, профессор; И. В. Шуляк, студент

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

At present metallocene catalysts are used for synthesis of polymers. Metallocene catalysts contain a valency unsaturated atom of a metal. The molecule of the monomer forms a covalent bond with this atom – that is a stage of the beginning of the chain growth. Further stereoregular addition of monomer molecules forms polymers with different degrees of stereoregularity. Depending on the structure of the ligand of different composition can be obtained (syndiotactic, atactic, isotactic). The paper gives an example of a mechanism of producing isotactic polypropylene on an ethenyl-di-indenylzirconium dichloride.

Введение. В настоящее время в ускоренном темпе расширяется сфера исследования и применения в промышленном масштабе новых катализаторов, называемых металлоценами по аналогии с катализаторами Циглера – Натта и ферроценами [1]. Атом металла в молекуле катализатора является электрофильным центром и обычно находится в закрытом объеме. Доступ мономеров к этому центру происходит по единственному возможному пути. Поэтому термин металлоцен часто заменяется на более широкий по смыслу – «Single-site», т. е. катализатор с единым центром полимеризации на металле.

Первые опыты по разработке, производству и применению металлоценовых катализаторов датируются началом 1990-х гг. В настоящее время создан ряд модификаций катализаторов, которые позволяют получать полимеры различной степени стереорегулярности, отличающиеся повышенной прочностью, легкостью, прозрачностью, свойствами жестких пластмасс или эластомеров и эластопластов. Уникальные свойства металлоценов позволяют использовать для процессов полимеризации не только традиционное сырье – алкены и диены, но также и полярные мономеры, в частности циклоолефины, стирол и алифатические кетоны.

В настоящее время в промышленном масштабе производятся линейный полиэтилен низкой плотности и полипропилен, выпуск которых к 2010 г. достигнет 11 млн. т.

Основная часть. Катализаторный комплекс металлоцена состоит из трех компонентов: металлоорганическая часть, сокатализатор и носитель, необходимый для осуществления реакции в твердой фазе. Катализаторный комплекс обычно включает традиционные металлы: цирконий, титан, ванадий, палладий, т. е. металлы переменной валентности, которые «запускают» стадию роста полимерной цепи.

На долю металлоорганического комплекса приходится всего 1–2% от общего веса катализатора. Сокатализатор, который призван усиливать действие переходных металлов, используется в большом избытке и вносит существенный вклад в стоимость каталитической системы.

Механизм действия металлоценовых катализаторов изучен недостаточно и определяется размером электронной оболочки металла и сте-

реохимическими факторами. Одними из наиболее исследованных являются каталитические системы на основе циркония – цирконоцены.

На рис. 1 приведена формула цирконоцена, в котором заряд атома циркония +4 скомпенсирован двумя инденильными лигандами и двумя атомами хлора. Этиленовый мостик жестко скрепляет ароматические лиганды и способствует достижению необходимой ориентации инденильных колец.

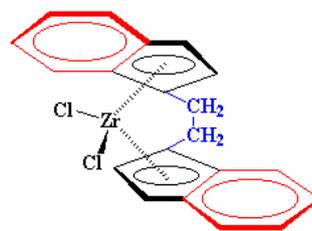


Рис. 1. Структурная формула ди-инденил-ди-хлорциркоцена

Для перевода катализатора в рабочее состояние требуется сокатализатор – метилалюмооксан (MAO), который также является полимером с атомом алюминия в основной цепи. MAO может существовать в виде различных структур – линейной, циклической и линейной тетракоординированной (наиболее активной).

Принцип действия сокатализатора пока мало изучен, однако известно, что активность MAO зависит от степени координации, природы растворителя и использования добавок различных алюминийорганических соединений.

На рис. 2 показано что при взаимодействии цирконоцена с MAO два атома хлора замещаются на метильные группы, а затем отщепляется еще одна CH_3 -группа.

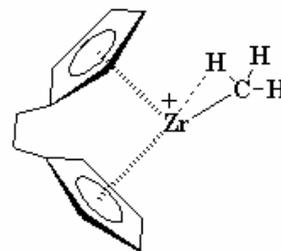


Рис. 2. Образование α -агостической связи в цирконоцене

Таким образом, при соотношении металлоцен : сокатализатор = 1 : 4000 образуется рабочая каталитическая система, которая содержит α -агостическую связь. При этом возникает циклическое трехчленное переходное состояние, в котором циклопентадиенильные кольца раскрываются, как створки раковины моллюска.

Ниже рассмотрен механизм стереорегулярной полимеризации пропилена. Молекула мономера образует с реакционным центром катализатора донорно-акцепторный комплекс, который, очевидно, возникает в результате взаимодействия π -связывающей орбитали алкена и незаполненной d -орбитали циркония (рис. 3).

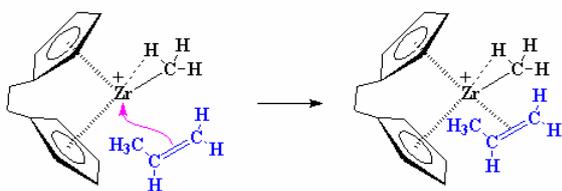


Рис. 3. Образование донорно-акцепторного комплекса

Далее происходит смещение электронов, перестройка молекулярного комплекса и образование четырехчленного переходного состояния. При этом молекула мономера за счет ковалентных связей внедряется в пространство между электронодефицитным цирконием и метильной группой, т. е. эта стадия соответствует началу роста цепи (рис. 4).

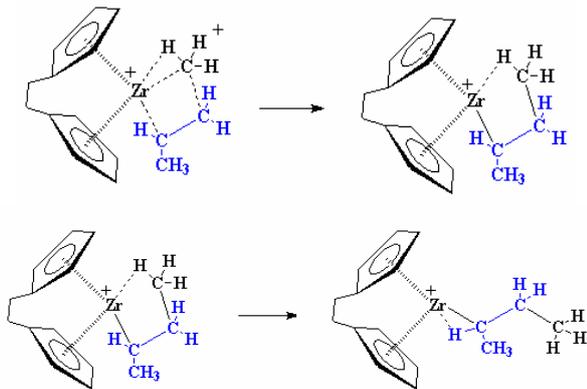


Рис. 4. Образование комплекса циркония с алкеном через циклическое переходное состояние

В результате многократного повторения описанного выше процесса формируется молекула изотактического полипропилена. Это становится возможным в результате того, что метильная группа мономера всегда направлена в сторону, противоположную от инденильного лиганда [2].

Значительную роль в создании полимерных цепей различной степени регулярности играют стереохимические особенности строе-

ния металлоценовых катализаторов. Так, в молекуле ди(2-фенилинденил)-цирконоцена ароматические лиганды могут свободно вращаться относительно σ -связи, поскольку они не скреплены алкильными мостиками. В этом случае молекула катализатора может принимать различные стереохимические формы: находиться некоторое время в рацемической форме, а затем переходить в мезо-форму как это показано на рис. 5, а и б.

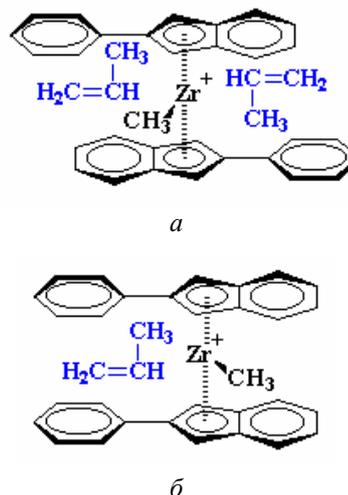


Рис. 5 Ориентация мономера при взаимодействии с рацемической формой (а) и мезоформой (б) ди(2-фенилинденил)-цирконоцена

Рацемическая форма цирконоцена обеспечивает образование изотактического полипропилена, так как ориентация мономера по отношению к ароматическим лигандам жестко ограничена. Молекула мономера может подходить к электрофильному центру только таким образом, когда метильная группа направлена в сторону, противоположную от инденильного лиганда. Если катализатор находится в мезоформе, ориентация мономера может быть произвольной. Метильная группа молекулы мономера располагается частично в сторону инденильного лиганда, частично в противоположную сторону. Это приводит к образованию атактического полипропилена с нерегулярным расположением алкильного заместителя. В результате реакции полимеризации в присутствии смешанных стереохимических форм ди(2-фенилинденил)-цирконоцена образуется блочный полипропилен, в цепи которого чередуются изотактические и атактические блоки. Такой полимер обладает свойствами эластомера, точнее термопластичного эластомера, т. е. эластопласта [3].

Заключение. Открытие и применение металлоценовых катализаторов является важнейшим этапом в развитии химии полимеров

после выдающихся разработок К. Циглера и Дж. Натта. Дальнейший прогресс в этой области связан с вовлечением новых типов мономеров, в частности, таких как высшие α -олефины и полярные мономеры, на основе которых можно существенно расширить ассортимент синтезируемых полимеров широкого спектра действия. Металлоценовые катализаторы с различным строением ароматических лигандов и различными стереохимическими особенностями позволяют получать регио- и стереорегулярные полимеры с новыми структурами и комплексом уникальных эксплуатационных свойств.

Литература

1. Kaminsky, W. The discovery of metallocene catalyst and their present state of the art / W. Kaminsky // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2004. – Vol. 42. – P. 3911–3921.
2. Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts / L. Resconi [et al.] // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100, № 4. – P. 1253–1345.
3. Особенности изоспецифической полимеризации пропилена в массе при использовании ансамблевого металлоцена, представляющих собой смесь рацемических и мезоизомеров / П. М. Недорезова [и др.] // *Кинетика и катализ.* – 2003. – Т. 44, № 3. – С. 1–8.