

**Univerzitet u Novom Sadu
Tehnološki fakultet**

DOKTORSKA DISERTACIJA

***Perkolacioni procesi pri
polimerizaciji olefina pomoću
jedinjenja prelaznih metala***

MENTOR:

Dr. Dragoslav Stoiljković, red.prof.

KANDIDAT:

Mr. Branka Pilić

Novi Sad, 2005

Kada posmatramo neki novi oblik u društvenom životu, u umetnosti, nauci ili industriji, nama obično pada u oči najpre ono što je u suprotnosti sa našim navikama, ukusom i shvatanjima, ono što nas odbija, plaši, i sa čim ne možemo da se složimo. A tek docnije mi možemo da uočimo sve ono što je razumno i korisno u toj novini i što je čini opravdanom i neizbežnom.

Ivo Andrić, Znakovi pored puta

Doći će vreme!

Profesoru Dragoslavu Stoilkoviću

Mojoj porodici i roditeljima

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET**

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	
Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Autor: AU	Mr Branka Pilić, Tehnološki fakultet, Novi Sad
Mentor/ko-mentor: MN	Dr Dragoslav Stoiljković, redovni profesor, Tehnološki fakultet, Novi Sad
Naslov rada: NR	Perkolacioni procesi pri polimerizaciji olefina pomoću jedinjenja prelaznih metala
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/engleski
Zemlja publikacije: ZP	Srbija i Crna Gora
Uže geografsko područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2005.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MS	Srbija i Crna Gora, 21 000 Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1,
Fizički opis rada FO	(broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika) 8 100 153 11 51
Naučna oblast: OB	Tehnologija sintetskih polimera
Naučna disciplina: DI	Polimerizacija olefina
Predmetna odrednica/ ključne reči: PO	Mehanizam polimerizacije, Prelazni metal, Ziegler- Natta, Poliolefini, Perkolacioni procesi,
UDK	005.652.2 : 547.313

Cuva se: ČU	U biblioteci Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Srbija i Crna Gora, 21 000 Novi Sad, Bul. Cara Lazara 1
Važna napomena: VN	
Izvod: IZ Prema postojećem tumačenju Ziegler-Natta polimerizacije, smatra se da se prekursor prelaznog metala (Mt) aktivira pomoću alkila metala, a da se rast polimernog lanca ostvaruje umetanjem monomera između Mt i rastućeg polimernog lanca. Postoje mnoga neslaganja eksperimentalnih činjenica sa tumačenjem polimerizacije mehanizmom insertacije. U ovom radu predložen je novi mehanizam polimerizacije olefina pomoću jedinjenja prelaznih metala perkolacijom naelektrisanja (CPM): makromolekulski lanac nastaje polimerizacijom grozda monomera (nM) koji je adsorbovan na nosaču (S) između dva adsorbovana prelazna metala, jednog u višem (Mt^{+4}), a drugog u nižem oksidacionom stanju (Mt^{+2}): $(Mt^{n+1} - nM \cdot Mt^{n+1})/S \rightarrow (Mt^n \cdot Mt^n)/S + \text{polimer.}$ Novi mehanizam polimerizacije perkolacijom naelektrisanja potvrđen je eksperimentalnim podacima, matematičkim proračunima i kompjuterskim simulacijama. U radu je prvo ukazano na značaj dosadašnjih istraživanja i dat je prikaz pojedinih eksperimentalnih činjenica koje potvrđuju perkolacioni model polimerizacije. Po principu Monte-Carlo simulacija, napravljen je novi specijalni kompjuterski program "Lattice" koji omogućuje simulaciju polimerizacije olefina pomoću CPM. U radu je dat detaljan opis kompjuterskog programa "Lattice" i objašnjeno je na koji način se eksperimentalni parametri prevode u parametre perkolacionog modela polimerizacije. Na osnovu matematičkog proračuna i kompjuterske simulacije (primenom teorije Kobozeva) predviđen je uticaj sadržaja prelaznog metala na nosaču na produktivnost metala i nosača, što je potvrđeno eksperimentalnim podacima. U radu je prikazano na koji način promene: tipa nosača, početne površinske koncentracije monomera, koncentracije prelaznih metala redosleda dodavanja reagujućih komponenti, utiču na promenu molekulske mase i raspodele molekulskih masa, te na promenu tipa krivih na grafiku brzina polimerizacije – vreme. Primenom perkolacionog modela polimerizacije objašnjene su eksperimentalne činjenice koje do sad nisu mogle biti potpuno objašnjene primenom mehanizma insertacije.	
Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 25.03.2002. DP	
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: KO Predsednik: dr Slobodan Jovanović, red. prof. u penziji, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd Član: dr Dragoslav Stoilković, red. prof., Tehnološki fakultet, Novi Sad Član: dr Radmila Radičević, van. prof., Tehnološki fakultet, Novi Sad	

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY**

KEY WORDS DOCUMENTATION	
Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monographic publication
Type of record: TR	Textual material, printed
Contents code: CC	Ph.D. Thesis
Author: AU	Mr. Branka Pilić, Faculty of Technology, Novi Sad
Menthor/co-menthor: MN	Dr Dragoslav Stoiljković, Professor, Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia and Montenegro
Title: TI	Percolation Processes in Olefin Polymerization with Transition Metals
Language of text: LT	Serbian
Language of abstract: LA	Serbian/English
Country of publication: CP	Serbia and Montenegro
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2005
Publisher: PB	Author's reprint
Publishing place: PL	21 000 Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1
Physical description PD	(number of chapt./pages/references/tables/pictures 8 100 153 11 51
Scientific field: SF	Synthetic Polymer Technology
Scientific discipline: SD	Olefin Polymerization
Subject/Key words: CX	Polymerization Mechanism, transition Metal, Ziegler-Natta, Polyolefin, Percolation Processes
UC:	

Holding data: HD	Library of Faculty of Technology Novi Sad, Serbia and Montenegro, 21 000 Novi Sad, Bul. Cara Lazara 1
Note: N	
Abstract: AB <p>According the current explanation of Ziegler-Natta polymerization, transition metal (Mt) is activated by alkyl group and vacant orbital are formed. It is belived that polymer chain propagates by monomer insertion between Mt and growing polymer chain. It has also been known that by using existing insertion mechanism of the polymerization, some experimentally proved facts cannot be explained completely. In this paper new charge percolation mechanism (CPM) of olefin polymerization by supported Mt complexes is presented: a macromolecular chain is formed by polymerization of monomer cluster (nM) adsorbed at the support (S) between two immobilised Mt ions, one in the higher (Mt⁺⁴) and the other in the lower (Mt⁺²) oxidation state:</p> $(Mt^{n+1} - nM - Mt^{n+1})/S \rightarrow (Mt^n - Mt^n)/S + \text{polymer.}$ <p>New CPM has been confirmed by published experimental data, by calculating and by computer simulation. First it has been clarified the significance of the existing experiment and some experimental facts wich are confirmed by CPM are shown. A special computer program »Lattice« has been developed to simulate olefin polymerization based on CPM using Monte Carlo procedure. In this work it is explained how the polymerization parametar from real experiments are transfered to percolation and simulation parametars. The effects of the surface concentration of active centres on metal productivities and support productivites has been predicted by the calculating and computer simulation (using catalytic theory of Kobozev) and confirmed by real experimental data. In this workr it is also shown how the polymer structure and tipe of the curve polymerization rate/time depend on reaction conditions (Mt concentration, tipe of the support, Mt/S ratio, sequence of chemical components addition, time). At the end the experimental facts which couldn't have been explained completaly by insertion mechanism are explained using CPM.</p>	
Accepted by the Scientific Board on: ASB 25.03.2002.	
Defended on: DE	
Thesis defend board: DB President: Ph.D. Slobodan Jovanović, Professor, Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade, Member: Ph.D. Dragoslav Stoiljković, Professor, Faculty of Technology, Novi Sad Member: Ph.D. Radmila Radičević, Assoc. proff., Faculty of Technology, Novi Sad	

Sadržaj:

Uvod	11
1. Postojeća tumačenja mehanizma polimerizacije olefina pomoću katalizatora od prelaznih metala	13
1.1 Uloga komponenata pri polimerizaciji olefina pomoću katalizatora od prelaznih metala.....	13
1.1.1 Klasični Ziegler-Natta sistemi i uloga komponenata.....	13
1.1.2 Hromoksidni katalizatori i uloga komponenata.....	15
1.1.3 Metalocenski sistemi i uloga komponenata	16
1.2 Aktivacija katalizatora	20
1.2.1 Alkilovanje prelaznih metala i nastajanje prazne orbitale.....	20
1.2.2 Aktivacija hromoksidnih katalizatora	23
1.3 Oksidaciona stanja prelaznih metala i promena oksidacionih stanja prelaznog metala tokom pripreme katalitičkog prekursora i aktivacije	24
1.4 Uloga nosača.....	24
1.5 Postojeća tumačenja mehanizma polimerizacije	25
1.5.1 Klasična tumačenja mehanizma polimerizacije pomoću Ziegler-Natta katalitičkog sistema.....	25
1.5.2 Mehanizam rasta lanaca kod hromoksidnih katalizatora.....	28
1.5.3 Mehanizam rasta lanaca kod metalocenskih katalitičkih sistema.....	29
1.6 Deaktivacija aktivnih centara	31
1.7 Adsorpcija monomera.....	31
1.8 Problemi koji su ostali nerazjašnjeni na osnovu postojećeg tumačenja mehanizma polimerizacije	37
2. Nova teorija mehanizma Ziegler-Natta polimerizacije perkolacijom naelektrisanja	39
2.1 Postavka mehanizma polimerizacije olefina perkolacijom naelektrisanja između jedinjenja prelaznih metala	40
2.2 Saglasnost mehanizma polimerizacije olefina perkolacijom naelektrisanja sa savremenim tumačenjima i empirijskim činjenicama.....	41
2.2.1 Alkilovanje prelaznog metala i nastajanje prazne orbitale.....	42
2.2.2 Nehomogenost oksidacionih stanja prelaznih metala u odsustvu monomera.....	43

2.2.3 Promena oksidacionog stanja prelaznog metala u prisustvu monomera ..	45
2.2.4 Rast polimernog lanca.....	48
2.3 Perkolacioni procesi u Ziegler-Natta polimerizaciji.....	50
2.3.1 Osnovni perkolacioni korak	50
2.3.2 Osnovni učesnici i događaji u procesu perkolacije	51
2.3.3 Tipovi perkolacionih rešetki nosača	52
2.3.4 Dvodimenziona perkolacija naelektrisanja (Princip najkraće perkolacione staze).....	55
2.3.5 Redosled nastajanja osnovnih učesnika polimerizacije u perkolacionom procesu	55
3. Simulacija polimerizacije primenom perkolacionog modela	57
3.1 Opis kompjuterskog programa »Lattice«	57
3.2 Povezivanje eksperimentalnih parametara polimerizacije sa osnovnim parametrima u programu »Lattice«	60
3.3 Prenosjenje redosleda doziranja komponenti iz realnih eksperimenata u program »Lattice«.....	61
4. Produktivnost prelaznog metala (P_{Mt}) i produktivnost nosača (P_S).....	64
4.1 Predviđanje trendova produktivnosti prelaznog metala (P_{Mt}) i produktivnosti nosača (P_S) pomoću matematičkog proračuna.....	65
4.2 Predviđanje trendova produktivnosti prelaznog metala (P_{Mt}) i produktivnosti nosača (P_S) pomoću kompjuterske simulacije	69
4.3 Eksperimentalni dokazi za predviđanje produktivnosti metala i nosača	71
4.4 Teoretska i praktična razmatranja produktivnosti	74
5. Predviđanje kompjuterskom simulacijom trendova zavisnosti brzine polimerizacije, molekulske mase i raspodele molekulskih masa od odnosa prelazni metal/nosač.....	79
5.1 Predviđanje trenda zavisnost brzine polimerizacije od odnosa nosač/prelazni metal	79
5.2 Predviđanje trendova rezultata promene molekulske mase i raspodele molekulskih masa sa promenom odnosa nosač/prelazni metal (S/Mt)	81
5.3 Predviđanje trenda promene molekulske mase i raspodele molekulskih masa sa vremenom za realne eksperimente.....	83
6. Inverzne tačke i perkolacioni prostori	86
7. Perkolacioni model polimerizacije i odgovori na probleme koji su ostali nerazjašnjeni na osnovu postojećeg tumačenja mehanizma polimerizacije....	92
Zaključak.....	94
Literatura	97

Uvod

Pola veka je prošlo odakada su Karl Ziegler i Giulio Natta otkrili da se olefini mogu polimerizovati u prisustvu aktivnih centara koji nastaju od jedinjenja prelaznih metala kao prekursora. K. Ziegler je 1953. godine otkrio da se polietilen visoke gustine lako dobija na niskim pritiscima u prisustvu binarnih smeša alkila metala i soli prelaznih metala, kao što su trietilaluminijum (AlEt_3) i titanijumtetrahlorid (TiCl_4). G. Natta je 1954. godine pokazao da se od α -olefina dobijaju izotaktni polimeri pomoću katalizatora koji sadrže soli prelaznih metala nižih valentnih stanja kao što je titanijumtrihlorid (TiCl_3) /1/. Gotovo u isto vreme, otkriveno je da se i oksidi prelaznih metala mogu koristiti kao prekursori za polimerizaciju olefina. Od tada do danas veliki broj istraživanja u ovoj oblasti doveo je do razvoja nekoliko generacija katalizatora od onih na nosaču do metalocenskih sistema.

Prema najopštijoj definiciji /1/ katalizatori na bazi prelaznih metala su kompleksi alkila baznih metala iz I do III grupe periodnog sistema i soli prelaznih metala iz IV do VIII grupe periodnog sistema tj. onih metala koji lako menjaju valentno stanje.

Najvažniji do sada razvijeni sistemi od naučnog i komercijalnog značaja su:

1. Klasični Ziegler – Natta kompleksi npr. $\text{TiCl}_3/\text{AlEtCl}_2$ i kompleksi npr. $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ na nosaču MgCl_2 uključujući elektrodonore
2. Metalni oksidi na bazi Cr, Mo, V, npr. Cr_2O_3 na nosaču $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
3. Metaloceni na bazi Zr, Ti i Hf sa metilaluminoksanom (MAO) koji sadrži trimetilaluminijum ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)

(Metaloceni na bazi borana, borata i drugih jakih Lewis-ovih kiselina nisu uključeni u ovu grupu s obzirom da ovi sistemi pokazuju specifičnosti karbokatjenskog mehanizma /2/. Ova kinetika polimerizacije pomoću metalocen/borat sistema se razlikuje od kinetike metalocen/MAO sistema. Pri polimerizaciji pomoću metalocen/borat sistema katalitička aktivnost raste sa opadanjem temperature polimerizacije, nastaje polimer uske molekulske mase, broj polimernih lanaca je konstantan tokom polimerizacije i masa polimera raste sa vremenom i ovaj sistem pokazuje veoma veliku osetljivost prema nečistoćama što sve ukazuje na karbokatjonski mehanizam polimerizacije. Usled toga ovi sistemi neće biti ovde razmatrani.)

I pored velikog komercijalnog uspeha ovih katalitičkih sistema i dalje ne postoji odgovarajuće teorijsko objašnjenje Ziegler-Natta polimerizacije. Smatra se da se prekursor prelaznog metala (Mt) aktivira pomoću alkila metala: nastaju alkilna grupa i prazna orbitala na

prelaznom metalu koji se sada naziva aktivi centar. Ovakavi aktivni centri su vezani za površinu nosača koja ih razdvaja i na taj način se sprečava njihova deaktivacija. Veruje se da se rast polimernog lanca ostvaruje umetanjem monomera između Mt i rastućeg polimernog lanca. Postoje mnoga neslaganja eksperimentalnih činjenica sa tumačenjem polimerizacije mehanizmom insertacije. Ključno pitanje je: koje oksidaciono stanje Mt je zapravo aktivni centar? Odgovor još uvek nije pronađen. Uopšteno je prihvaćeno da mehanizam insertacije nije potvrđen.

Cilj ovog rada je fundamentalna postavka novog tumačenja mehanizma polimerizacije olefina pomoću jedinjenja prelaznih metala perkolacijom naelektrisanja. Novo tumačenje mehanizma polimerizacije će biti potvrđen eksperimentalnim činjenicama, matematičkim proračunima i kompjuterskim simulacijama.

1. Postojeća tumačenja mehanizma polimerizacije olefina pomoću katalizatora od prelaznih metala

U poglavlju 1 će biti prikazana neka postojeća tumačenja mehanizama aktivacije i deaktivacije katalizatora, polimerizacije olefina, uloge pojedinih komponenata, kao i problemi koji su ostali nerazjašnjeni. Pri tome ova tumačenja su prikazana doslovce onako kako su opisana u literaturi.

1.1 Uloga komponenata pri polimerizaciji olefina pomoću katalizatora od prelaznih metala

1.1.1 Klasični Ziegler-Natta sistemi i uloga komponenata

Klasični Ziegler-Natta katalizatori definišu se kao organometalni kompleksi koji nastaju uzajamnim delovanjem alkila metala iz I do III grupe periodnog sistema sa halogenidima ili drugim jedinjenjima prelaznih metala. Uobičajeno je da se jedinjenja prelaznih metala nazivaju katalizatori ili katalitički prekursori, a alkili baznih metala kokatalizatori.

Ne može se uopšteno reći koja je to kombinacija alkila metala i jedinjenja prelaznog metala najreaktivnija. To zavisi od niza činioca kao što su vrsta i tip metala i kod jedne i druge komponente, te vrste monomera koji se polimerizuje. Tok polimerizacije pomoću ovih sistema zavisi od toga kako će pojedine komponente reagovati međusobno pre i posle dodatka monomera.

Proučavajući alkile metala ustanovljeno je da nije svaki metal iz I do III grupe periodnog sistema u mogućnosti da obrazuje aktivni alkil metal. Tabela 1 prikazuje metale od kojih su dobijeni alkil metali zadovoljavajuće aktivnosti. Od ovih navedenih u tabeli 1, najviše je upotrebljavan aluminijum alkil, delimično zbog ekonomskih, a delimično zbog naučnih razloga. Smatra se da je najznačajniji naučni razlog otkriće da se pogodnom kombinacijom aluminijum alkila i soli prelaznog metala može uticati na stereoregularnost dobijenog polimera. Najviše upotrebljavani aluminijum alkili su: $AlEt_3$, $Al(iBu)_3$, $AlEt_2Cl$, $AlEt_2OR$. Hemijska svojstva i ponašanje aluminijum alkila je određeno prirodom liganada. Tabela 2 pokazuje različite tipove liganada zastupljenih kod alkila metala.

Tabela 1. Najzastupljeniji metali iz I do III treće grupe koji obrazuju alkile /1/

Grupa I	Grupa II	Grupa III
Li	Be	Al
Na	Mg	Ga
K	Zn	
	Cd	

Tabela 2. Tipovi liganada kod alkila metala /1/

Ugljovodonici	Halogeni ili alkil heteroatomi
Zasićeni alifatski R (Me, Et, oktil)	Halogeni (Cl, Br, I, F)
Ciklični R (cikloheksil)	OC ₆ H ₅ , OR, (R=alkil, aril)
Aromatski R (fenil)	SC ₆ H ₅
Nezasićeni alifatski	SeC ₆ H ₅ , NR (R=alkil, aril)

Za razliku od alkila metala, soli prelaznih metala su mnogo više proučavane. Relativno mali broj prelaznih metala je u stanju da sa alkil metalom obrazuje aktivni centar. Najviše su upotrebljavani Ti i V, mada su istraživani i drugi prelazni metali Sc, Cr, Nb, Zr i W. I ovde su hemijska svojstva određena prirodom i strukturom liganada. Najzastupljeniji ligandi kod komponenta prelaznih metala prikazani su u tabeli 3. Ne pokazuje svaki prelazni metal jednaku aktivnost prema svakom monomeru. Pored tipa monomera koji se polimerizuje, izbor prelaznog metala zavisi i od željenih svojstava gotovog polimera, prinosa, stereoregularnosti, morfologije ili kombinacije istih. Broj aktivnih metala je najveći za etilen i smanjuje se za propilen i više α -olefine. Pogodnom kombinacijom prelaznog metala i određenog liganda dobija se aktivni katalizator za svaki monomer posebno. Ne može se odrediti generalno koja je kombinacija najaktivnija.

Tabela 3. Ligandi kod jedinjenja prelaznih metala /1/

Ligandi
– Cl, Br, I, ili F
– OR, (R = alkil kao što su Bu, Me)
– SR (R = alkil kao što su Bu, Me)
– NR ₂ (R = alkil kao što je Bu, Me)
acetilacetonat
fosfat
hromat
π – C ₅ H ₅ (ciklopentadienil, Cp)
indenil
areni

Pogodnom kombinacijom alkila metala i jedinjenja prelaznog metala nastaju aktivni katalizatori za polimerizaciju etilena, propilena i viših α -olefina, što ukazuje na veoma ve-

liki broj različitih kombinacija alkila metala i jedinjenja prelaznih metala. U literaturi je prikazano izuzetno mnogo eksperimentalnih rezultata koji se baziraju na različitim sistemima. U tabeli 4 dati su neki primeri klasičnih katalitičkih sistema /1/.

S obzirom da su katalizatori na bazi titanij soli široko zastupljeni, uobičajeno je da se oni posmatraju nezavisno od drugih.

1.1.2 Hromoksidni katalizatori i uloga komponenata

Druga grupa katalizatora koja se koristi za polimerizaciju olefina su katalizatori na osnovu oksida hroma koje su nezavisno jedan od drugoga otkrili Hogan i Banks u kompaniji Phillips Petroleum, te su tako dobili i ime, »Phillips-ovi« katalizatori.

Za pripremu katalizatora se koristi oksid hroma (Cr_2O_3) koji se nanosi na amorfnu silika-gel ili na smešu silika-gela i alumine (aluminijumtriosida, Al_2O_3). Aktivacija katalizatora se izvodi zagrevanjem u struji toplog vazduha na temperaturama od 480°C do 930°C , što izaziva dehidrataciju katalizatora i dovodi atome hroma do visokih oksidacionih stanja (Cr^{+6}).

U cilju što boljeg razumevanja hromoksidnih katalizatora za polimerizaciju, neophodno je hemijsko poznavanje ponašanja oksida hroma (CrO_3) koji ima temperaturu topljenja na 196°C . Zagrevanjem CrO_3 u toplom vazduhu ustanovljeno je da CrO_3 nestabilan i da prelazi u Cr_2O_3 oblik ispod 500°C . Gubitak kiseonika zapocinje na 255°C i zagrevanjem do 550°C , CrO_3 (Cr^{+6}) prelazi prvo u Cr_2O_5 (Cr^{+5}), potom u CrO_2 (Cr^{+4}) i negde ispod 500°C u Cr_2O_3 (Cr^{+3}).

Ustanovljeno je /3/ da na nosaču silika-gela pri nanosenim količinama Cr od 1 – 5% je oblik CrO_3 stabilizovan kao Cr^{+6} . Smatra se da CrO_3 reaguje sa silanolnim grupama i da se vezuje za površinu u obliku hromata ili dihromata što omogućuju stabilizaciju Cr^{+6} na temperaturama većim od 450°C na kojima je normalno Cr^{+6} nestabilan. Pri procentima 5% nanesenog Cr dolazi do prelaska CrO_3 u Cr_2O_3 na temperaturama od 540°C , dok se na temperaturama od 800°C primećuje porast Cr_2O_3 oblika.

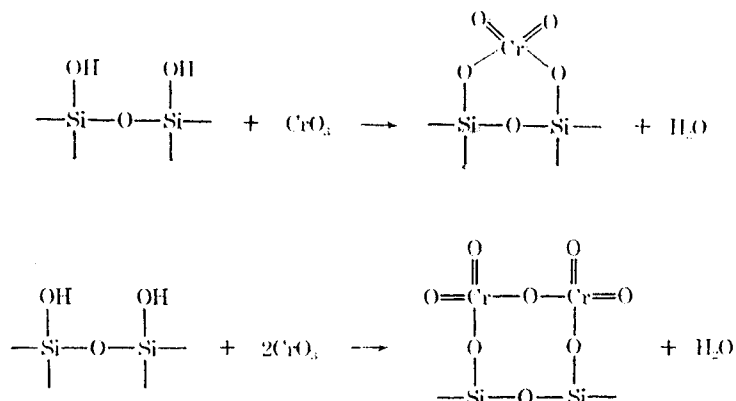
Slično se dešava i na nosaču silikalumina, mada je stabilizacija CrO_3 u obliku Cr^{+6} slabija. Primećena je veća količina Cr_2O_3 pri istim procentima nanesenog hroma i temperaturama u odnosu na silika nosač.

Katalizatori koji se aktiviraju pomoću toplog, vlažnog vazduha takođe pokazuju veću količinu prisutnog Cr_2O_3 jer se smatra da jedan deo CrO_3 koji se nije vezao za površinu prelazi u Cr_2O_3 . Zaključuje se da:

- veća količina nanešenog Cr omogućava prelazak CrO_3 u Cr_2O_3
- visoke temperature aktivacije povećavaju mobilnost CrO_3 i omogućuju odvijanje reakcije: $2 \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 11/2 \text{O}_2$
- CrO_3 reaguje sa silikom i stabilizuje Cr^{+6} na temperaturama koje su daleko iznad njegovih temperatura transformacije.

Na koji način je Cr vezan za nosač, u obliku hromata ili dihromata, je bio i ostao predmet mnogih diskusija. Hogan je izneo /3/ da na 150°C se u reakciji između vezanog CrO_3 i silanola oslobađa po jedna OH grupa i da nastaju hromati, dok drugi autori smatraju da se jedna OH grupa oslobađa po svakom Cr i da tako nastaju dihromati (slika 1).

McDaniel /5/ sa saradnicima smatra da se Cr^{+6} na silika nosaču stabilizuje stvarajući uglavnom hromate, a da aktivni centri nastaju redukcijom Cr^{+6} do Cr^{+2} stvarajući na taj način visok stepen koordinativne nezasićenosti i da adsorpcija etilena smanjuje elektronsku gustinu Cr.



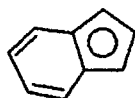
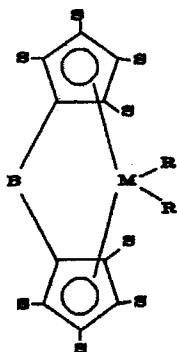
Slika 1. Vezivanje hroma za nosač

Pomeranje reakcija (slika 1) u desno je moguće povećanjem temperature i odstranjivanjem vode. Reakcije se pomeraju u levo na bilo kojoj temperaturi dodatkom vode. U svakom slučaju hrom je vezan za nosač i nalazi se u različitim oksidacionim stanjima od Cr^{+2} do Cr^{+6} , a još uvek nije razjašnjeno koje od njih ima ulogu katalitičkog prekursora za stvaranje aktivnih centara polimerizacije.

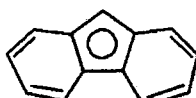
1.1.3 Metalocenski sistemi i uloga komponenta

Metalocenski katalizatori su organska koordinaciona jedinjenja metala i nezasićenih cikličnih jedinjenja sa ciklopentadienskim, indenil ili fluorenil prstenovima u kojima su jedan ili dva prstena vezana za centralni atom prelaznog metala (slika 2). Ciklopentadienski prsten metalocena vezan je za centralni atom π -vezom. Valentnost kompleksa metal-prsten nije centrirana ni na jednom od 5 C atoma u prstenu, nego je ravnomerno raspoređena na svakom atomu.

Metalocen



Indenil



Fluorenil

M: Prelazni metal 4b, 5b, ili 6b grupe periodnog sistema

R: Ugljovodonik, radikal halogena, alkilideni

S: Atom vodonika, radikal ugljovodonika

B: alkileni, alkil radikali, grupe heteroatoma

Slika 2. Struktura metalocenskog katalizatora

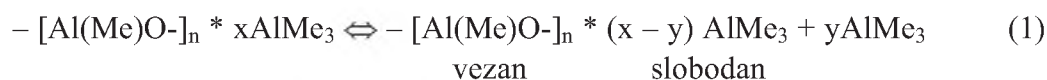
Katalitičko ponašanje metalocenskih katalizatora određeno je:

- Vrstom i brojem ciklopentadienskih prstenova
- Tipom prelaznog metala (M) iz 4b, 5b ili 6b grupe periodnog sistema elemenata
- Tipom i položajem supstituenta (S) na prstenu (atom vodonika, radikal ugljovodonika)
- Tipom supstituenta (R) na metalu (ugljovodonik, radikali halogena, alkilideni)
- Tipom mosta (B) između ciklopentadienskih prstenova, (ukoliko je prisutan) - alkileni, alkil radikali, grupe heteroatoma
- Tipom kokatalizatora – metilaluminoksan (MAO)

Do sada je dizajniran veliki broj metalocenskih jedinjenja sa različitim strukturama (slika 3). Moguće je direktno kontrolisanje strukture polimera kroz dizajn metalocena.

Sami metaloceni su slabo aktivni za polimerizaciju olefina. Slabo aktivni metalocen potrebno je prevesti u aktivni oblik pomoću kokatalizatora. Kao kokatalizator najčešće se koriste aluminoksani i to metilaluminoksan (MAO) koji je pokazao najveću aktivnost. Znači, za polimerizaciju olefina aktivan je **katalitički sistem** metalocen/aluminoksan.

MAO se dobija reakcijom vode sa trimetilaluminijumom (TMA). Nakon sinteze jedan deo neproreagovanog TMA nakon sinteze (od 5 do 50%) ostaje vezan za MAO, a jedan deo ostaje slobodan, tako da u rastvoru MAO postoje dva tipa TMA: vezan i slobodan (1).

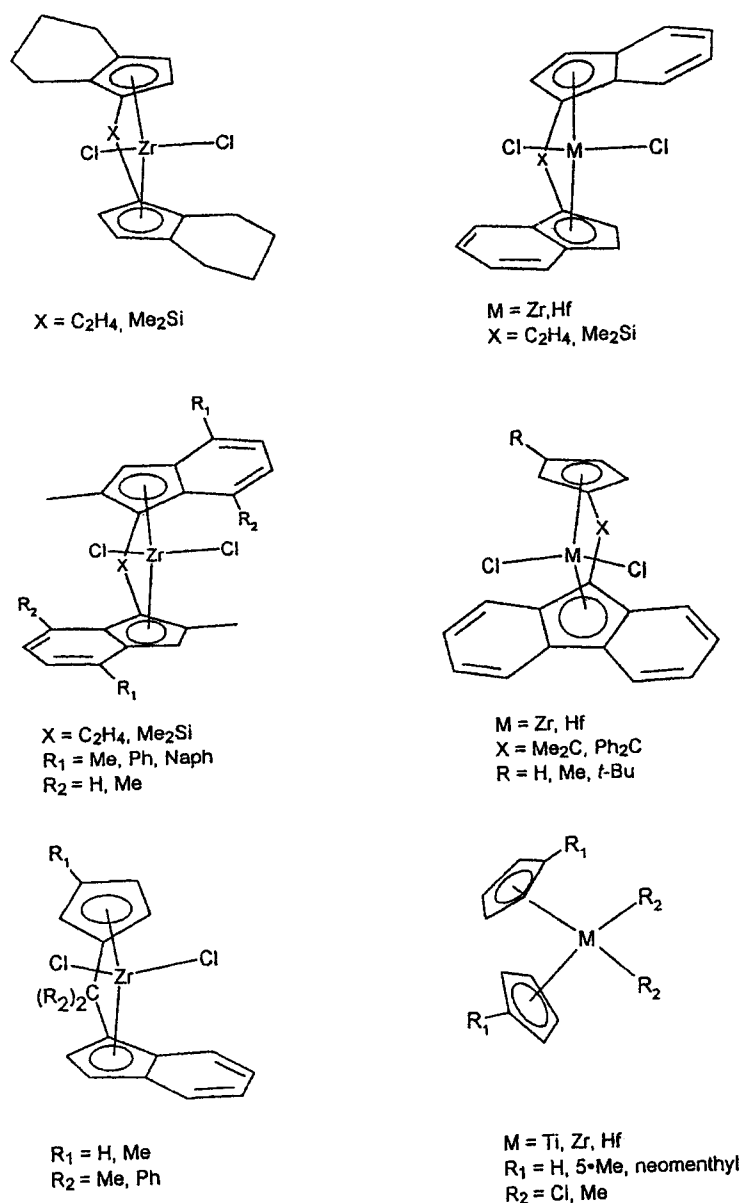


(Me = CH₃, Mt = Zr, Ti, Hf)

Aluminoksani su proučavani nezavisno od razvoja metalocenskih katalizatora /6/. To su jedinjenja kod kojih su dva atoma aluminijuma povezana preko mosta kiseonika. Za atom aluminijuma može biti vezana alkil, aril, halid, alkoksi ili neka druga grupa. Dok su viši alkilaluminoksani definisani kao monomerne ili oligomerne smeše, stvarna struktura (MAO) još uvek je nepoznata. Do sada postoji nekoliko predloženih struktura za MAO (slika 4):

- jednodimenziona struktura linearnog ili cikličnog oligomera koji sadrže trovalentno vezan Al sa opštom formulom Me₂Al – [O – AlMe]_n – OAlMe₂, gde je n = 5 – 20 /7-11/. Molekulska masa oligomera MAO određena je kriokopski u benzenu i kreće se između 1000 i 1500 g/molu /6/.
- dvodimenzionalna struktura dimera (slika 4, šema 3) koja potiče od pretpostavke da se MAO sastoji uglavnom od trimernih MAO lanaca koji mogu obrazovati šestočlane prstenove.
- trodimenzionalna struktura u obliku fudbalske lopte koju je nedavno predložio Sinn sa saradnicima (slika 4, šema 4) /12/.

I pored svoje efikasnosti kao aktivatora, struktura MAO i dalje ostaje nerazjašnjena, te se kaže za MAO da predstavlja »crnu kutiju« (»black box«).



Slika 3. Različite strukture metalocena

Direktno definisanje strukture MAO je otežano usled dinamičke ravnoteže koja se uspostavlja u rastvoru između MAO i prisutnog trimetilaluminijuma (TMA), te dolazi do stalne promene veličine i strukture oligomera. Kaže se da MAO oligomeri imaju »fluktuirajuću strukturu«.

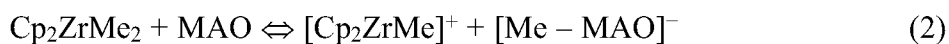
Bez obzira na nerazjašnjenu strukturu, radi jednostavnosti MAO se najčešće predstavlja kao linearni lanac ili ciklični prsten sa ponavljajućom jedinicom $[Me-Al-O]_n$ koja sadrži trovalentno vezan Al.

Aluminoksan deluje kao alkilacioni agens, a uz to utiče i na stvaranje i stabilizaciju aktivnog centra /6/.

Prava uloga i funkcija MAO kokatalizatora u polimerizaciji olefina pomoću metalocenskih katalizatora nije u potpunosti razjašnjena. U rasvetljavanju njegove uloge nisu pomogle ni razna eksperimentalna ispitivanja metodama infracrvene spektroskopije, nuklearne magnetne rezonance i rentgenografije.

Smatra se da je jedna od uloga MAO, da se neaktivni metalocenski katalizator prevede u aktivni oblik pomoću efikasnog i odgovarajućeg aktivacionog procesa i tako obrazuju aktivna mesta. Postoje različita tumačenja, na koji način se odigrava aktivacioni proces koja zavise od tipa kokatalizatora i njegovih svojstava.

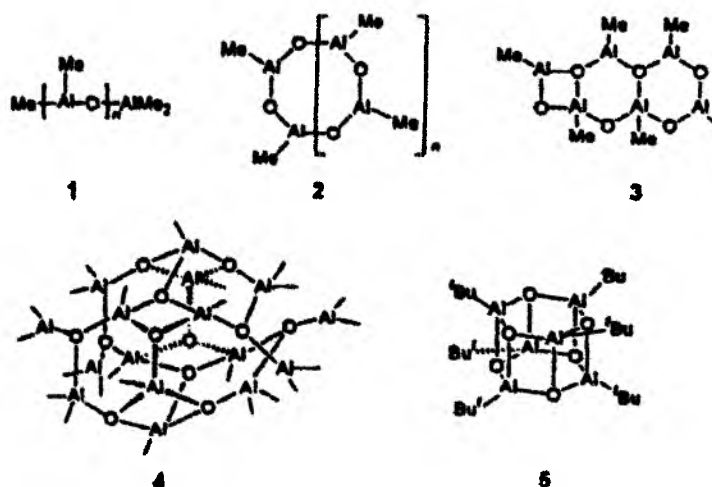
Činjenica je da metalocenski sistem pokazuje veliku aktivnost jedino u slučaju velikog viška MAO u odnosu na metalocene. Eksperimentalni opiti su izvođeni sa odnosom MAO/Zr od 1000:1 i višim (500000:1) /8/. Nadalje, izgleda da aktivnost sistema Cp_2ZrCl_2/MAO raste neograničeno sa porastom odnosa MAO/Zr /13/. Do sada još nije tačno razjašnjeno zašto je potrebno u sistemu imati ovaliki višak MAO, ali se ovaj efekat obično objašnjava kao nastajanje ravnoteže između neaktivnog metalocena i njegovog katalitički aktivnog oblika (2):



Najnovije tumačenje neophodnog viška MAO koje je predočio Sinn sa saradnicima /12/, temelji se na tumačenju strukture MAO u obliku fudbalske lopte, koja se uglavnom sastoji od četverovalentnog aluminijuma, a trovalentni aluminijum nalazi se samo periferno. Smatra se da je veliki višak MAO neophodan jer aktivni centri nastaju jedino u reakciji metalocena sa trovalentnim aluminijumom koji je u manjku /14/.

Detaljan opis uloge MAO opisao je Chien sa saradnicima /15/ proučavajući kinetiku polimerizacije propilena pomoću sistema $Et[IndH_4]_2ZrCl_2/MAO$. Objasnili su ulogu MAO na sledeći način: MAO nesumnjivo deluje kao agens za metilovanje i kao »hvatač« nečistoća, ali to nisu njegove jedine uloge. Druge jednostavnije grupe jedinjenja alkilaluminijuma takođe mogu učestvovati u alkilovanju metalocena i kao »hvatači« nečistoća, ali nisu u mogućnosti da aktiviraju metalocene za polimerizaciju propilena. Pokazano je da se proporcionalno smanjuje katalitička aktivnost kada se MAO zameni sa TMA, iako je TMA izuzetan metilacioni agens. Iz ovoga je moguće prihvatiti da je MAO neophodan za nastajanje katalitički aktivnih čestica. MAO omogućuje nastajanje najboljeg okruženja za izvođenje reakcija polimerizacije slično kao i u enzimskoj katalizi. Druga moguća uloga MAO je da je on neophodan za visoku aktivnost i selektivnost što se odražava u potrebnom višku MAO. Metalocen je verovatno okružen sa MAO čak i u spoljnoj sferi da bi sprečio reakcije dezaktivacije. Kompleksi metalocena u različitim koordinacionim stanjima sa MAO su verovatno odgovorni za nastajanje različitih aktivnih čestica. Takođe, moguće je da se dešava dinamička disocijacija/asocijacija MAO i tako dolazi do promene u koordinaciji. Ove fluktuacije mogu uticati na stereohemijsku i regio kontrolu rasta makromolekulskog lanca /15/.

Kao kokatalizatori mogu se upotrebiti i viši aluminoksani kao što su etilaluminoksan i izobutilaluminoksan. Oni imaju mnogo bolju rastvorljivost u alifatskim rastvaračima nego MAO, ali imaju manju aktivnost nego MAO.



Slika 4. Moguće strukture MAO (1 – linearna, 2 – ciklična, 3 – dvodimenziona, 4 i 5 – trodimenzionalna /14/)

Tabela 4. Tipične komponente i sadašnje tumačenje njihove uloge u sistemima za polimerizaciju pomoću prelaznih metala /1/

Katalizator	Kokatalizator (aktivator)	Nosač	Elektrondonori	Reakciona sredina
TiCl_3	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	TiCl_3	Estri, etri, amini...	Parafini
TiCl_4	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	MgCl_2	Estri, etri, amini...	Parafini
Cr_2O_3	Monomer	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	–	Parafini
MoO_3 Standard Oil	H_2 Hidridi metala	Al_2O_3	–	Aromati
$/\phi_3\text{SiO}_2/2\text{CrO}_3$ Union Carbide	AlEt_3Oet	SiO_2	–	Gasoviti monomer
Metaloceni Zr, Ti, Hf	$\text{Al}(\text{CH}_3)$	Metilaluminoksan $-\text{Al}(\text{CH}_3)\text{O}/_n-$	–	Toluen

1.2 Aktivacija katalizatora

1.2.1 Alkilovanje prelaznih metala i nastajanje prazne orbitale

Jedinjenja prelaznih metala (uopštena oznaka L_2MtCl_2 , gde je L – ligand, a Mt – prelazni metal) sama po sebi nisu aktivna za polimerizaciju olefina te se nazivaju katalitički prekursori. Aktivacija se kod klasičnih Ziegler-Natta i metalocenskih sistema izvodi pomoću alkila metala i njihovih derivata, tzv. kokatalizatora (AlEt_3 , MAO). Obrazuje se alkilna grupa i slobodna orbitala na prelaznom metalu (3).



Hrom oksidni katalizatori se aktiviraju termičkim putem u struji toplog vazduha ili se aktivacija izvodi pomoću male količine monomera ili ugljenmonoksida.

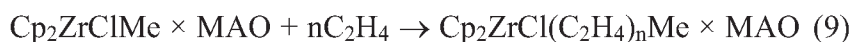
Reakcije alkilovanja u katalitičkom sistemu $TiCl_4$ i $AlEt_3$ obuhvataju niz reakcija (4-6)



Postoje različita tumačenja na koji način se izvodi alkilovanje metalocena pomoću MAO. Bazirano na hemizmu prihvaćenom za $Cp_2TiCl_2AlR_2Cl$ katalitičke sisteme, Chien /16/ je pretpostavio da se MAO ponaša na sledeći način: Prvi opit je stvaranje kompleksa MAO sa metalocenima (7). Sledeći korak je alkilovanje metalocena (8), što dovodi do stvaranja katalitički aktivnih mesta.



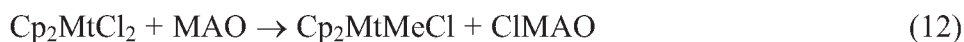
Propagacija započinje i nastavlja se sa ponavljajućim umetanjem etilena (u ovom primeru) u metal-alkil vezu (9):



Druga funkcija MAO je da prekida rast lanca (10):



Justino sa saradnicima /17/ je prikazao sledeće reakcije (12, 13, 14) kao moguću šemu po kojoj MAO reaguje sa katalitičkim prekursorom:

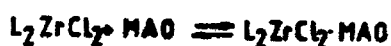


(Razdvajanje jonskog para pomoću MAO)

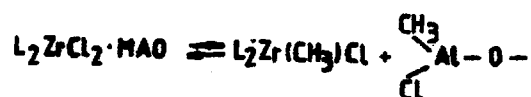
U reakciji (14) »n« predstavlja broj koordiniranih molekula MAO za katjon metala i eksperimentalno je utvrđeno da iznosi tri (n = 3) što je veoma iznenađujuće. Vrednost od tri je veoma velika zbog veličine MAO oligomera. Međutim, MAO je prisutan u velikom višku i može delovati kao solvatirajući molekul za katjon. Nova čestica katjon metala solvatirana sa MAO može biti mnogo aktivnija od jonskog para i mnogo stabilnija od slobodnih katjona solvatiranih jedino od strane rastvarača (toluen). Povećanje aktivnosti usled povećanja koncentracije MAO može se objasniti ravnotežom između predhodno obrazovanog jonskog para i MAO koji deluju kao solvatirajuće čestice koji razdvajaju jonski par /17/ .

Kaminsky /18/ je predstavio reakcije metalocena sa MAO i predočio reakcije nastajanja kompleksa, metilovanja, aktivacije, deaktivacije i reaktivacije (slika 5).

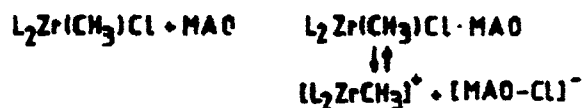
Nastajanje kompleksa



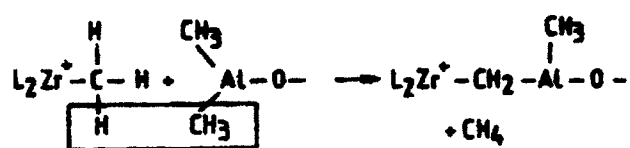
Metilovanje



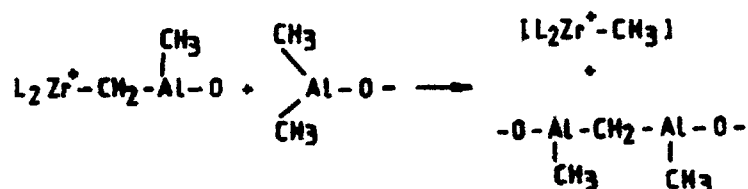
Aktivacija



Dezaktivacija



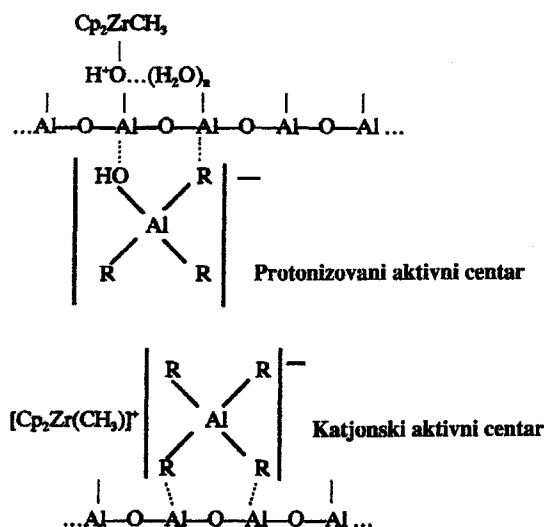
Reaktivacija



Slika 5. Reakcije metalocena sa MAO i izdvajanje metana /18/

IR spektroskopijom /18/ ustanovljeno je da metallocen i MAO stvaraju kompleks čak i na -60°C . Na ovoj temperaturi javlja se alkilovanje i disocijacija u jonski par. Postoji ravnoteža između jonskih parova katjona metallocena i anjona MAO. Oba sistema su aktivni pri polimerizaciji, ali je katjonski kompleks značajno aktivniji.

Margolin sa saradnicima /19/ predlaže za katalitički sistem Zr/MAO, ($\text{Zr} = \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$, Cp_2ZrMeCl , Cp_2ZrMe_2 itd) postojanje kompleksa između MAO i metallocena sa manjkom elektrona kao aktivnim mestima (slika 6).



Slika 6. Kompleks metallocena i MAO sa manjkom elektrona /19/

1.2.2. Aktivacija hromoksidnih katalizatora

Premda se pod aktivacijom hromoksidnih katalizatora obično podrazumeva termička obrada katalizatora u struji toplog vazduha, pokazano je da poslednji stepen aktivacije podrazumeva redukciju hroma pomoću monomera pre nego što polimerizacija započne. Redukcija može biti izvedena i sa nekim drugim komponentama, CO naprimer.

Različiti autori su pokazali da aktivnost zavisi od predhodne obrade katalizatora sa različitim hemikalijama kao što su CO, H_2 ili ograničena količina monomera.

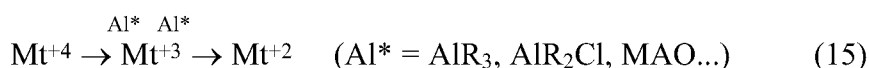
Aktivacija hrom oksidnih katalizatora odvija se u pet koraka, pre početka same polimerizacije:

1. Interakcija između hromoksida i nosača – izuzetno brz proces koji zavisi od temperature i pomoću kojeg dolazi do disperzije (raspoređivanja) hroma na nosaču, kao potencijalnih aktivnih mesta
2. Dehidratacija i desorpcija vode – temperaturno i vremenski zavisani proces
3. Redukcija hromoksida do krajnjeg stanja – zavisi od temperature i količine redukcionog sredstva, zahteva dobro definisane uslove da bi se postigla katalitička površina velike aktivnosti
4. Desorpcija oksidizovanih proizvoda sa površine – zavisi od temperature i prirode reaktanata
5. Stvaranje kompleksa monomera sa aktivnim centrima

1.3 Oksidaciona stanja prelaznih metala i promena oksidacionih stanja prelaznog metala tokom pripreme katalitičkog prekursora i aktivacije

Veoma je dobro poznato da je jedna od glavnih karakteristika prelaznih metala to što mogu da postoje u različitim oksidacionim stanjima i lako prelaze iz jednog oksidacionog stanja u drugo. Smatra se /21/ da upravo ta sposobnost prelaznih metala da sa lakoćom menjaju oksidaciona stanja omogućuje njihovu katalitičku aktivnost. Titanijum, vanadijum, cirkonijum i hafnijum mogu biti u oksidacionima stanjima +2, +3 i +4. Hrom može biti +2, +3, +4, +5, +6. Oksidaciona stanja metalnog prekursora se menjaju tokom pripreme katalizatora, aktivacije, polimerizacije i deaktivacije.

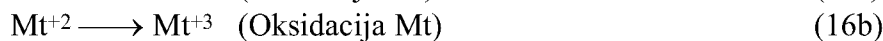
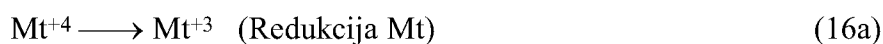
Jedinjenja alkil aluminijuma su jaka redukciona sredstva i primećeno je da se prelazni metal (Mt) redukuje tokom pripreme i aktivacije /1, 20/ i prelazi iz višeg oksidacionog stanja u niže (15). U slučaju hromoksidnih katalizatora Cr^{+6} se redukuje do Cr^{+2} tokom aktivacije pomoću ugljenmonoksida (CO) ili pomoću male količine monomera.



Ukoliko je prekursor metala u početnom nižem oksidacionom stanju, oni se delimično oksiduju do višeg oksidacionog stanja. Na primer, nedavno su Cr^{+3} jedinjenja (hromacetat ili hromnitrid) bili upotrebljeni kao polazno jedinjenje, ali je tokom kalcinacije u prisustvu kiseonika Cr^{+3} oksidovan do Cr^{+6} .

Kao rezultat pripreme i aktivacije katalitičkog prekursora prelazni metal se nalazi u nekoliko oksidacionih stanja, npr Mt^{+4} , Mt^{+3} , Mt^{+2} u slučaju Ti, Zr i Hf ili kao Cr^{+2} do Cr^{+6} u slučaju oksida hroma. Koje je zapravo oksidaciono stanje prelaznog metala u aktivnom centru za polimerizaciju olefina još uvek je otvoreno pitanje /1/.

Reakcija (15) se javlja bez prisustva monomera. Međutim, primećeno je da se oksidaciona stanja Mt menjaju u prisustvu monomera (16). Mt^{+4} i Mt^{+2} prelaze u Mt^{+3} .



1.4 Uloga nosača

Aktivni centri koji nastaju pomoću reakcije (3) su vezani za neki nosač (slika 7). U slučaju klasičnih Ziegler-Natta sistema nosači su TiCl_3 , a kod sistema sa TiCl_4 uobičajen nosač je MgCl_2 /20, 22-31/, ali se upotrebljava i grafit /32,33/, MgH_2 /34/, Al_2O_3 /45/. MAO je nosač za metalocene /36,37/, ali se upotrebljava SiO_2 , montmorilonit /35/ kao i poliole-

fini te prirodni polimeri /25, 35, 36, 41-44/. Potvrđeno je da vezivanje aktivnih centara za nosač sprečava njihovu deaktivaciju bimolekulskim procesima jer su aktivni centri (Mt^*) dovoljno udaljeni jedan od drugog /39,43/.



Slika 7. Šematski prikaz vezivanja aktivnih centara (Mt^*) na nosaču

1.5 Postojeće tumačenje mehanizma polimerizacije

1.5.1 Klasično tumačenje mehanizma polimerizacije pomoću Ziegler-Natta katalitičkog sistema

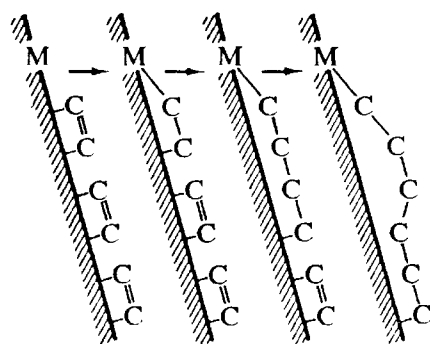
Predložen je veliki broj različitih mehanizama polimerizacije koji objašnjavaju na koji način dve komponente Ziegler-Natta katalizatora međusobno reaguju i obrazuju aktivni centar, te kako dolazi do rasta polimernog lanca. Međutim, predložene tipove mehanizama je bilo veoma teško potvrditi eksperimentalno. Predloženi mehanizmi mogu se podeliti prema načinu rasta polimernog lanca:

- 1) Rast lanca se ostvaruje radikalnim ili anjonskim mehanizmom
- 2) Rast lanca se ostvaruje umetanjem monomera u vezu između prelaznog metala i ugljenika
- 3) Rast lanca se ostvaruje umetanjem monomera u vezu između baznog metala i ugljenika

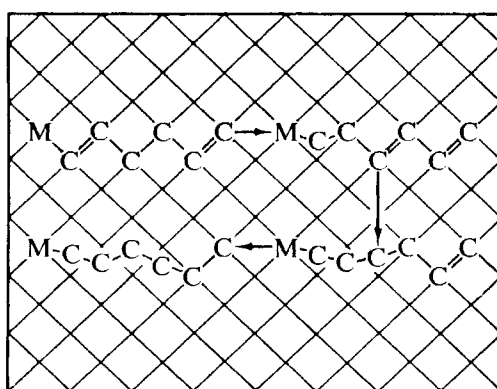
1) Rast lanca se ostvaruje radikalnim ili anjonskim mehanizmom

Jedno od prvih tumačenja mehanizma rasta lanca dali su Friedlander and Oita /46/ (slika 8) koji su predložili radikalni ili jonsko-radikalni mehanizam. Prema njihovom mehanizmu, atomi metala su vezani za površinu katalizatora na kojoj se nalaze adsorbovani molekuli monomera. Površina katalizatora omogućuje pogodnu orijentaciju monomera. Inicijacija započinje transferom elektrona sa metala na olefin. Rastući polimerni lanac zahvata adsorbovane molekule olefina. Kako dolazi do desorpcije gotovog polimernog lanca, oslobađa se mesto za adsorpciju novih monomera.

Sličan mehanizam koji u obzir uzima površinu katalizatora predložili su Furukawa i Tsuruta /47/. U oba ova mehanizma površina katalizatora je predstavljena kao mreža $TiCl_3$ kristala, a Natta je predložio da se adsorpcioni centri za vezivanje aluminijum alkila nalaze na ivicama kristala $TiCl_3$.

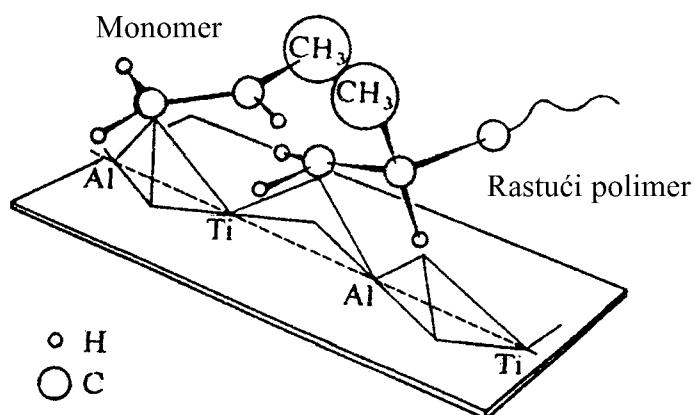


(a)



(b)

Slika 8. Mehanizam polimerizacije predložen od strane Friedlander i Oita /46/



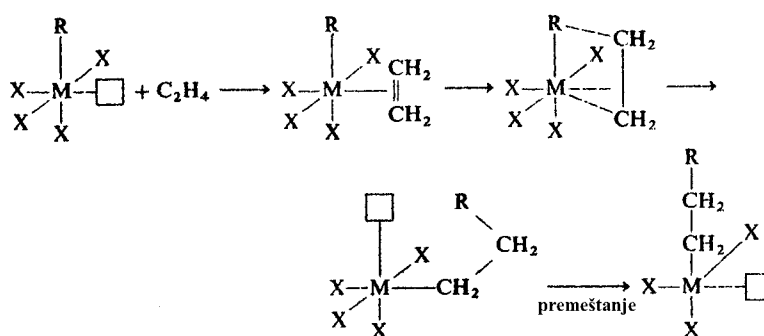
Slika 9. Mehanizam polimerizacije predložen od strane Furukawa i Tsuruta /47/

Međutim, dokazano je da se u sistemu ne javljaju čestice tipa radikala i jona, te su pomenute teorije odbačene zajedno sa predlogom adsorpcije i pogodne orijentacije monomera na površini katalizatora.

2) Rast lanaca se ostvaruje umetanjem monomera u vezu između prelaznog metala i ugljenika

Monometalni mehanizam (slika 10) polimerizacije koji je predložio Cossee /1/ predpostavlja da je aktivni centar prelazni metal sa oktaedarskim rasporedom liganada gde je jedna pozicija nepopunjena orbitala koja nastaje alkilovanjem (jednačine 4,5,6). Rast polimernog lanca se ostvaruje adsorpcijom i koordinacijom monomera u nepopunjenu orbitalu prelaznog metala, a potom njegovom insertacijom između jona prelaznog metala i alkil grupe (R).

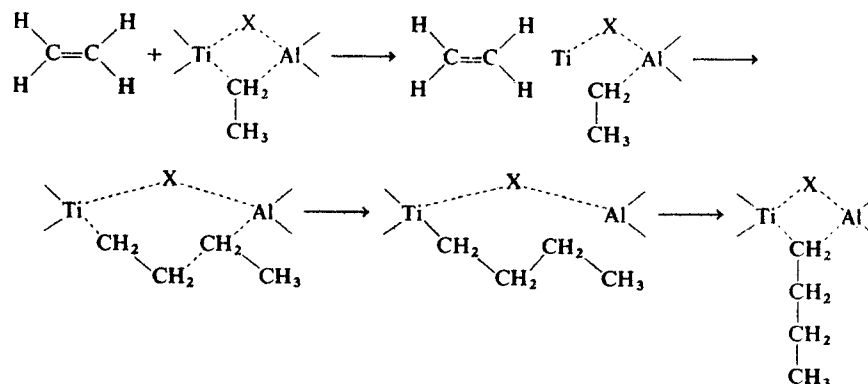
Ponavljanjem insertacije narednih molekula je omogućeno dobijanje velikih molekularnih masa. Pre svake naredne insertacije monomera, rastući lanac i nepopunjena orbitala izmenjuju svoje pozicije u oktaedru, a R grupa se vraća u svoj prvobitni položaj.



Slika 10. Monometalni mehanizam polimerizacije po Cossee /1/. M je prelazni metalni jon, R je alkil nastao od metal alkila ili rastućeg polimernog lanca, X je ligand kristala (Cl kod TiCl₃) i □ nepopunjena orbitala u poziciji oktaedra)

3) Rast lanca se ostvaruje umetanjem monomera u vezu između baznog metala i ugljenika

Kod bimetalnog mehanizma /1/ (slika 11) rast lanca se ostvaruje insertacijom u vezu Ti-C, ali uz aktivno učestvovanje oba metala (Ti i Al). Smatra se da je aktivni centar veza baznog metala i ugljenika tj. Al-C veza u sistemu AlEt₃-TiCl₃. Monomer se polarizuje i koordinira pomoću Ti i insertuje u vezu Al-C.

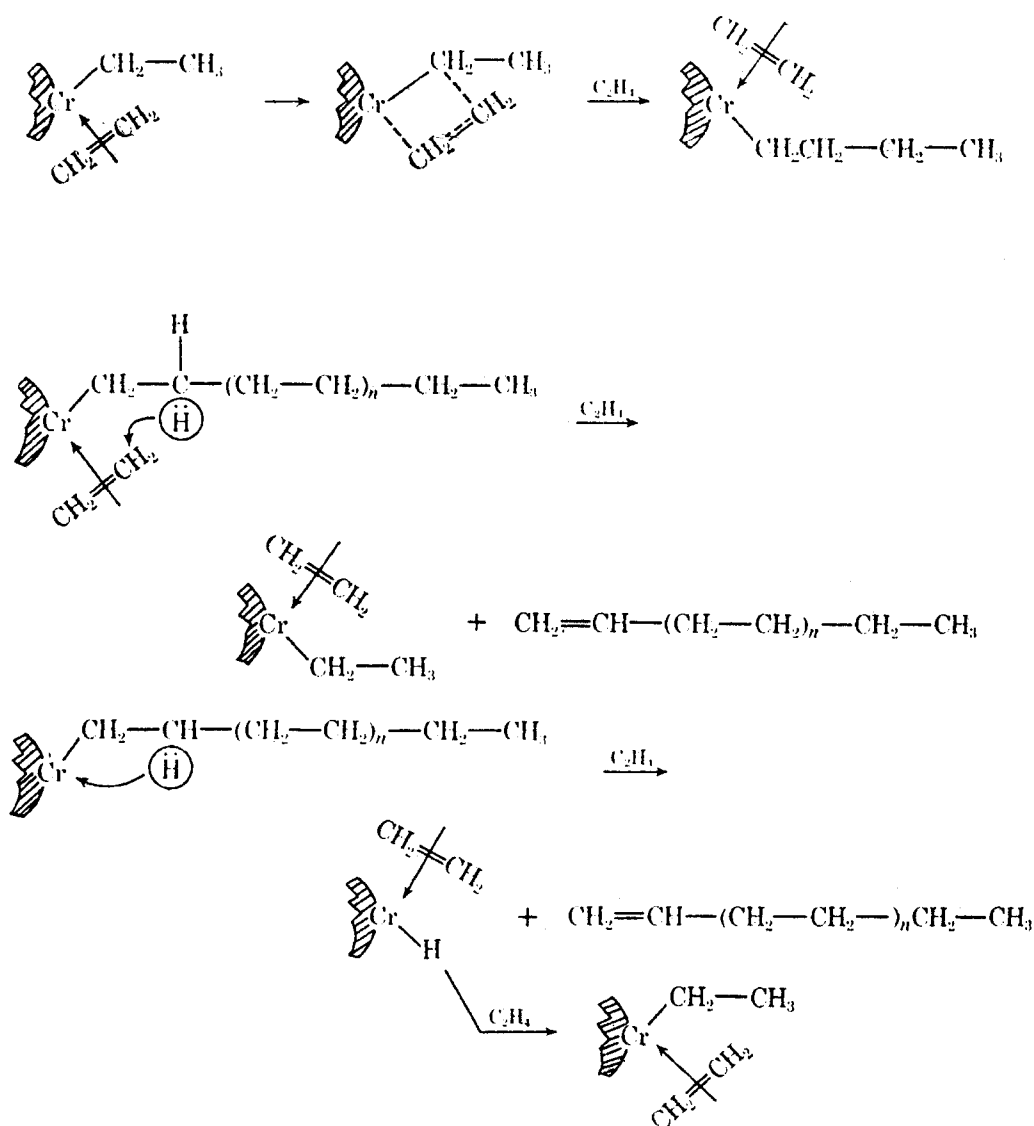


Slika 11. Bimetalni mehanizam polimerizacije /1/, (X je halogen)

1.5.2. Mehanizam rasta lanaca kod hromoksidnih katalizatora

Katalizator nakon aktivacije sadrži čestice Cr^{6+} u obliku oksida CrO_3 koji se predstavljaju kao površinsko jedinjenje sililhromata koji sadrži Cr-O-Si veze koje vežu atom hroma za površinu. Nakon kontakta sa etilenom pojavljuje se neizbežne oksido-redukcijske reakcije koje su karakteristične upravo za Cr^{6+} i sa dodatkom etilena nastaju Cr -etilen jedinjenja. Dodavanjem viška etilena boja ove smeše prelazi u indigo-plavu, što ukazuje na sadejstvo d orbitala iz Cr sa π orbitalama iz etilena.

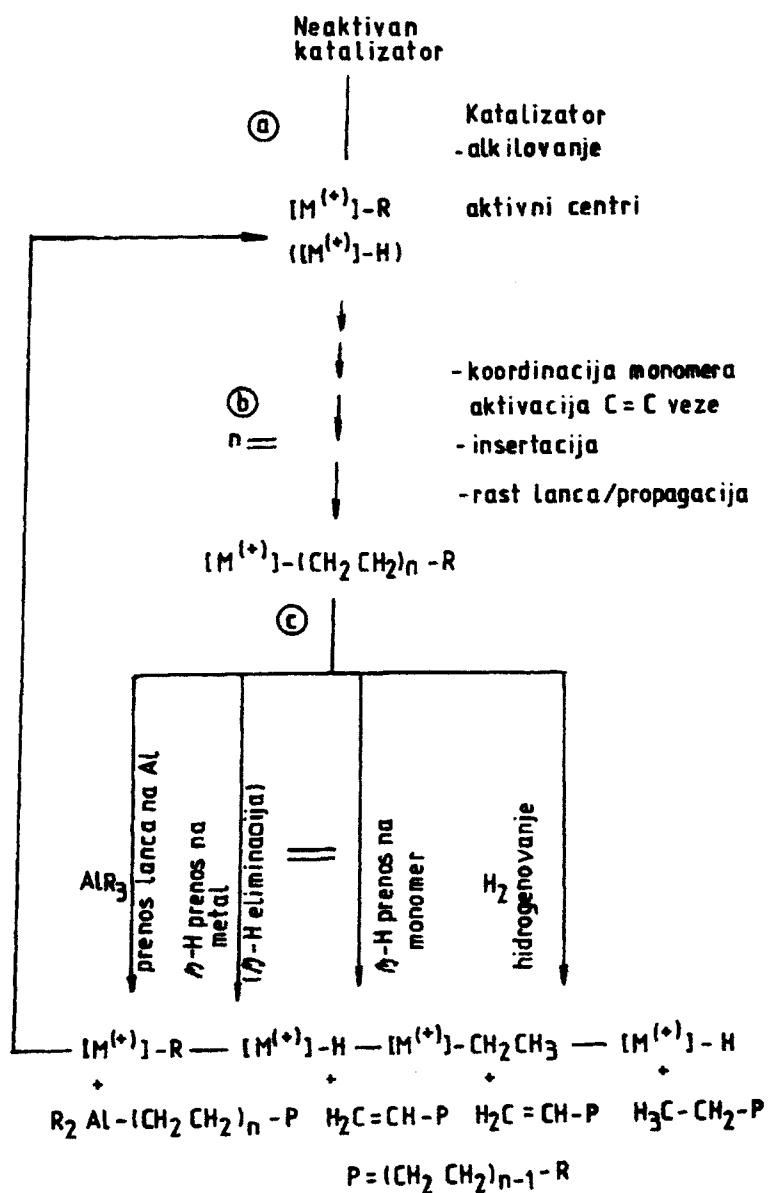
Rast i završetak rasta lanca i prenos hidridnog jona su prikazani na slici 12.



Slika 12. Rast polimernog lanca kod hromoksidnih katalizatora /3/

1.5.3. Mehanizam rasta lanca kod metalocenskih katalitičkih sistema

Homogeni metalocenski katalizatori najpre su proučavani da bi se razrešila dilema mehanizama Ziegler-Natta katalizatora (slika 13).

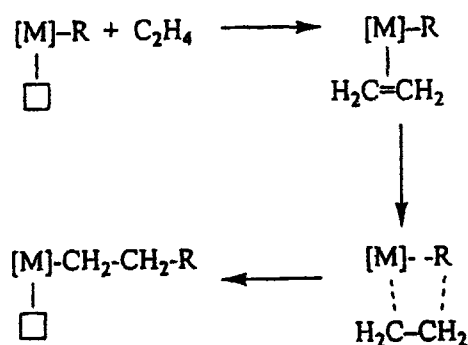


Slika 13. Opšti prikaz mehanizma polimerizacije pomoću metalocenskih katalizatora.

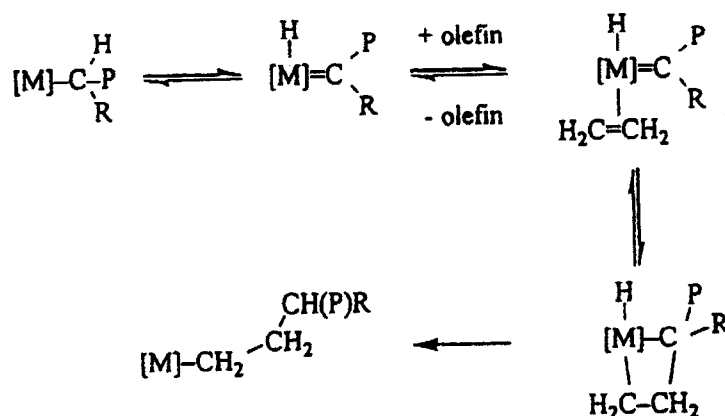
- Kokatalizator dejstvom na neaktivni prekursor obrazuje aktivnu metil-alkil česticu alki- lovanjem i izdvajanjem liganada stvara upražnjeno koordinaciono mesto.
- Koordinacija monomera i njegova insertacija dovodi do rasta lanca tj. propagacije.
- Istovremeno se odvijaju i reakcije prenosa aktivnosti lanaca prelazom δ -vodonika sa lan- ca na metal ili monomer ili hidrogenovanjem (ukoliko je dodat vodonik kao regulator mo- lekulske mase). Metal-alkili i hidridi metala su i dalje aktivni i mogu ponovo započeti rast lanca.

Za umetanje olefina između prelaznog metala i alkila kod polimerizacije pomoću metalocena predložena su tri osnovna mehanizma /13/:

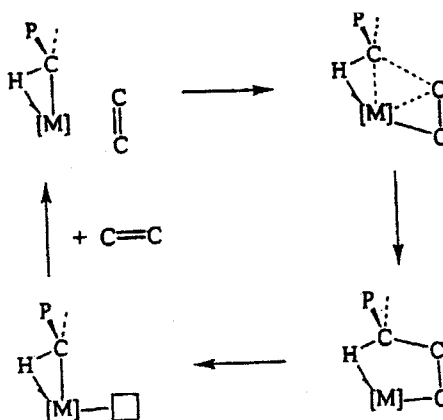
1. Mehanizam insertacije predložen od Cossee-ja i Arlman-a (slika 14)
2. Mehanizam predložen od strane Green-a i Rooney-ja (slika 15)
3. Modifikovani Green-Rooney mehanizam (slika 16)



Slika 14: Šematski prikaz umetanja olefina u vezu prelaznog metala i rastućeg polimernog lanca pomoću metalocenskih katalizatora prema Cossee-Arlman-u (M = metal □ = prazno koordinativno mesto)



Slika 15: Šematski prikazi mehanizma umetanja olefina u vezu prelaznog metala pomoću metalocenskih katalizatora po Green-Rooney-ju



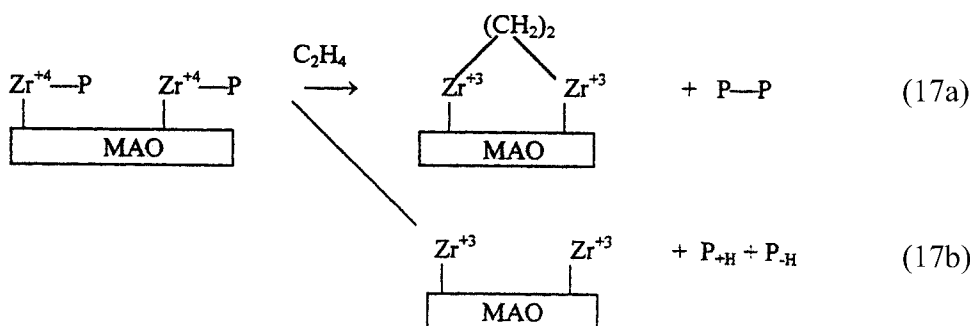
Slika 16: Šematski prikaz modifikovanog Green-Rooney mehanizma umetanja olefina u vezu prelaznog metala.

1.6 Deaktivacija aktivnih centara

Uočeno je da se tokom polimerizacije aktivni centri deaktiviraju redukcijom prelaznog metala. Redukcija atoma metala tipa Mt^{+4} pomoću MAO ili trialkilaluminijuma u niže valentno stanje je uobičajena pojava naročito kod jedinjenja titanijuma, mada se javlja i kod jedinjenja cirkonijuma. Prisustvo većeg broja redukovanih Ti^{+3} i Zr^{+3} primećeno je nakon dodatka monomera u katalitički aktivni sistem /48/. Takođe, u nekim eksperimentima izvođenim pomoću sistema metalocen/MAO uočeno je da se brzina deaktivacije katalizatora povećava sa porastom brzine polimerizacije ($-dC^*/dt=k_dR_{pol}$). Ustanovljeno je da je proces deaktivacije brži u prisustvu monomera u poređenju sa sistemima bez monomera /48/. Slični eksperimentalni podaci pronađeni su primenom Ziegler-Natta sistema na bazi Ti.

Smatra se da opadanje brzine polimerizacije u oba katalitička sistema $TiCl_3/MgCl_2$ i Cp_2ZrCl_2/MAO , nastaje usled reakcije između dve susedne aktivne čestice prelaznog metala /25/. Ustanovljeno je da se aktivni centri brže troše pri većoj koncentraciji prelaznog metala /23, 24, 49/.

Za metalocen/MAO sistem je predloženo /23,24/ da molekuli monomera prave most između dva najbliža aktivna centra (17a) i/ili da nakon prenosa vodonika dolazi do odvajanja polimera (17b). U isto vreme, dva jona Mt se redukuju od Zr^{+4} do Zr^{+3} .



1.7 Adsorpcija monomera

Mehanizam insertacije predviđa vezivanje aktivnih centara za nosač i koordinaciju jednog po jednom monomera za aktivni centar. Pristalice ovog mehanizma uopšte ne razmatraju adsorpciju monomera na nosač u oblastima koje su udaljene od aktivnih centara.

Po mehanizmu polimerizacije perkolacijom naelektrisanja (slike 19 i 20) za odvijanje polimerizacije neophodna je adsorpcija učesnika polimerizacije na nosač.

Zbog tog razloga, ovde je dat detaljniji opis adsorpcije monomera, a potom su predložene empirijske činjenice za procese koji su navedeni u odeljku 1 i koje su od značaja za novi perkolacioni model.

Značaj adsorpcije monomera je primećen odmah nakon otkrića Ziegler-Natta katalizatora. Izvođena su merenja adsorpcije etilena pre i za vreme polimerizacije na nosaču oksida hroma /59/. Friedlander /46/ je smatrao da bi prelazni metal postao aktivan katalizator za polimerizaciju on mora imati površinu sposobnu da adsorbuje monomere u obliku adsorbovanog sloja; prelazni metal je neophodan kako bi nastao poluprovodni oksid rešetke oksida koji poseduje elektrone i šupljine sposobne za hemisorpciju. Prelazni metal mora biti u pogodnom valentnom stanju tako da se može uspostaviti redoks sistem tokom hemisorpcije. Friedlander je smatrao da je organometalno jedinjenje verovatno bilo neophodno da se dodaje direktno ili da nastaje reakcijom prelaznog metala sa alkilnom grupom na licu mesta ili sa adsorbvanim monomerom. Radikali na površini katalizatora omogućuju adsorbovanje monomera koji koordinira oko prelaznog metala i površinskog oksida metala. /60/. Kod hromoksidnih katalizatora aktivni centri predstavljaju skup atoma hroma na granici grozda oksida hroma koji je raspoređen na površini nosača. /4/. Kinetika polimerizacije etilena i propilena može se objasniti pomoću Langmuir-Hinshelwood-ovog mehanizma po kojem se monomeri prvo adsorbuju na mestima u blizini aktivnih centara. Činjenica je da tokom polimerizacije red reakcije opada, što znači, po Langmuir-Hinshelwood-ovom mehanizmu, da površina postaje sve više zasićena sa monomerom. Nakon izvesnog vremena oblasti oko hromoksida se oslobađaju polimera i postaju slobodne za ponovnu adsorpciju monomera /4/.

Postoje merenja adsorpcije i polimerizacije propilena na Ti kompleksima /61/ Zaključeno je da izuzetno velika zavisnost između prinosa polipropilena od odnosa AlR_3/Ti predstavlja dokaz da se monomer adsorbuje na površinu $MgCl_2$ /62,63/.

Gilchrist je ukazivao da se propagacija odvija dodavanjem već adsorbovanih molekula olefina aktivnim centrima /1/.

Prema našim saznanjima do sada nije bilo sistematskog istraživanja adsorpcije monomera na površine nosača koje se upotrebljavaju u Ziegler-Natta polimerizaciji, s obzirom da to nije značajno za mehanizam insertacije koji je vrlo brzo prihvaćen nakon otkrića Ziegler-Natta polimerizacije. Sa druge strane, postoji veoma velik broj istraživanja adsorpcije olefina (etilena, propilena, 1-butena, 2-butena, 1,4-pentadiena) na različite nosače (metale, okside metala, siliku, aluminijumoksid, aluminosilikate itd.) koji su značajni za druge procese kao što su hidrogenacija, oksidacija, izomerizacije i druge reakcije olefina /64/.

Danas se nauka o procesima na površini naglo razvija, zbog pronalaska novih eksperimentalnih metoda koje su omogućile detaljnije proučavanje procesa na površini (scanning tunnelling microscopy, scanning tunnelling spectroscopy, atomic force microscopy, electron spectroscopy, vibrational spectroscopy itd.). Ova istraživanja su od velikog značaja za tumačenje polimerizacije olefina jer po mehanizmu polimerizacije perkolacijom naelektrisanja, neophodno je da molekuli monomera budu adsorbovani na površini nosača. Zbog tog razloga su prvo predstavljena sadašnja dostignuća u tumačenjima adsorpcije /65/, a potom su dati eksperimentalni podaci za adsorpciju monomera koji se koriste u polimerizaciji.

Adsorpcija je proces u kojem molekuli postaju adsorbovani na površinu nosača. Postoje dva modela adsorpcije molekula na površinu:

- fizička adsorpcija – gde vezivanje adsorbovanih molekula na površinu nosača nastaje usled delovanja slabih van der Waals-ovih sila, a ne postoji znatna preraspodela gustine elektrona ni kod adsorbovanih molekula niti na površini nosača;

- hemijska adsorpcija (hemisorpcija) – stvara se hemijska veza između adsorbata i površine nosača koja uzrokuje značajnu preraspodelu elektronske gustine; priroda ovakvih sila može imati potpuno ili delimično jonski karakter ili potpuno kovalentni karakter.

Na svakoj površini koja je bila izložena adsorpciji molekula stvara se površinski film adsorbata. Stvaranju površinskog filma doprinose dva tipa interakcija:

- 1) interakcije između nosača i molekula adsorbata koje mogu biti elektronske i geometrijske prirode
- 2) bočne interakcije između adsorbovanih molekula.

Razvoj filma zavisi od stepena pokrivenosti površine i vremena /69/. Struktura filma i orijentacija adsorbovanih molekula zavisi od tipa preovlađavajućih dejstava na onom delu površine nosača koji je dostupan svakom adsorbovanom molekulu. Ako je stepen pokrivenosti površine mali, a dostupna površina za adsorpciju velika, stvaraće se neuređena faza dvodimenzionog gasa, (slika 17a).

Molekuli adsorbata na površini orijentišu se paralelno sa površinom tako da zauzimaju relativno veliki deo površine. Tako nastaje dvodimenzioni gas koji nema uređenost niti na kratkom niti na dugačkom rastojanju, te je veoma mala interakcija između adsorbovanih molekula. (Ovaj tip interakcija npr. između nosača i adsorbata se ostvaruje u skladu sa principom minimalne potencijalne energije.) Kako stepen pokrivenosti površine raste, dostupna površina za adsorpciju se smanjuje i nema više mesta za paralelnu adsorpciju sledećeg molekula adsorbata i zauzimaju maksimalno raspoloživ prostor na površini. Uz to početni paralelno adsorbovani molekuli, a pogotovo oni koji nisu pravilno paralelno nalegli na površinu, mogu biti nasumično desorbovani i tako stvarati slobodni prostor na površini. Oblik ovako oslobođenog dela površine odgovara obliku desorbovanog molekula. Sledeći molekuli monomera koji se približavaju datoj površini su nasumično orijentisani prema površini i postoji mala verovatnoća da će oni tačno naleći na površinu koja je oslobođena adsorpcijom molekula. Veća je verovatnoća da će se sledeći adsorbovani molekuli orijentisati vertikalno ili nagnuto. (Orijentacija adsorbovanih molekula nije više kontrolisana pomoću principa minimalne potencijalne energije nego pomoću principa maksimalnog zaposedanja raspoloživog prostora.) Od tog momenta pri obrazovanju monosloja počinje da preovlađuje drugi tip interakcija – bočne interakcije između molekula adsorbata. Dolazi do fazne promene iz dvodimenzionog neuređenog gasa u fazu sličnoj tečnosti (slika 17b). Tečnosti poseduju uređenost na kratkim rastojanjima, ali ne i na dugim. Dalje smanjivanje dostupne površine za adsorpciju dovodi do kompresije adsorbovanog filma u fazu sličnoj čvrstoj fazi (slika 17c). Molekuli adsorbata su orijentisani vertikalno u odnosu na površinu tako da pojedinačno zauzimaju sve manju površinu. Tipovi kondenzovane adsorbovane faze koje nastaju na površini izuzetno mnogo zavise od interakcija adsorbat – adsorbent i od međumolekulskih interakcija unutar samog filma tj. bočnih interakcija između samih molekula adsorbata. Ove bočne interakcije su odgovorne za nastajanje uređene faze slične čvrstoj. Stepenski uređenosti zavisi od stepena pokrivenosti, vremena izlaganja (trajanju adsorpcije) i međumolekulskih interakcija.

Tako, desorpcija već adsorbovanih i adsorpcija sledećih molekula doprinosi samouređenju molekula u adsorpcionom sloju.

Stoga i desorpcija i adsorpcija su potrebne za samouređenje površine. Bočne interakcije su odgovorne za nastajanje uređenog monosloja sličnog čvrstoj fazi.

Ravnoteža adsorpcije – desorpcije se pomera u zavisnosti od uslova (pritiska, temperature, koncentracije i sastava komponenata, pH itd.). Pri nekim uslovima preovladava adsorpcija, a pri nekim uslovima preovladava desorpcija.

Samouređenje površine pod uticajem bočnih interakcija zavisi od relativnog odnosa brzine desorpcije i adsorpcije tj. od ravnoteže adsorpcije – desorpcije. Brzina desorpcije i adsorpcije može biti veoma spora i može biti ograničavajući činilac kod samouređenja površine. Prema tome, neki procesi samouređenja mogu trajati jako dugo, npr. mogu se meriti minutima ili satima ili danima (pa čak i mesecima).

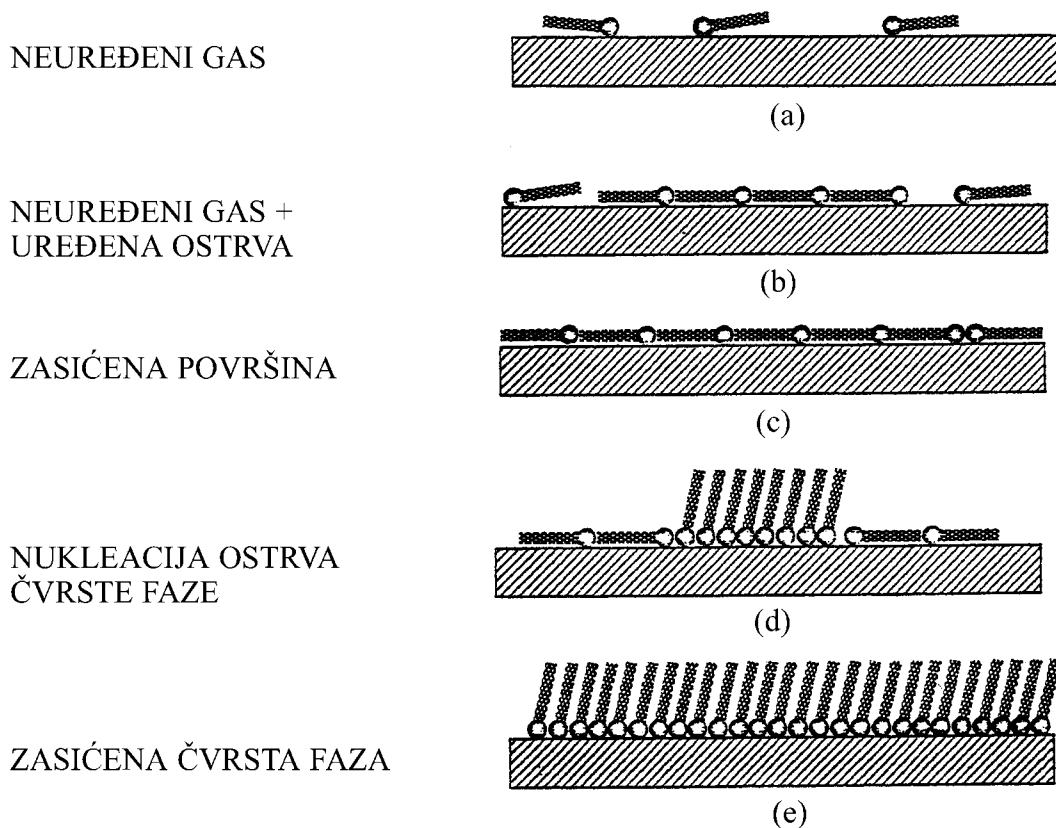
Na osnovi iznesenog zaključuje se da adsorbat podleže procesu samouređenja (self – assembling) tj. faznoj promeni iz neuređene faze u uređenu fazu. Nakon određenog vremena i adsorbovane dovoljne količine adsorbata, sistem zadržava konačnu strukturu koja je veoma dobro uređena. Samouređenje nastaje usled prisustva nekog centra nukleacije tj. defekata na površini ili usled prisustva nekog agensa nukleacije npr. jona metala. Jednom obrazovana uređena faza ne može se spontano vratiti u neuređenu.

Navedena su opšta pravila koja su nastala iz sadašnje nauke o procesima na površini /65/. U daljem izlaganju dat je pregled postojećih eksperimentalnih podataka o adsorpciji monomera olefina.

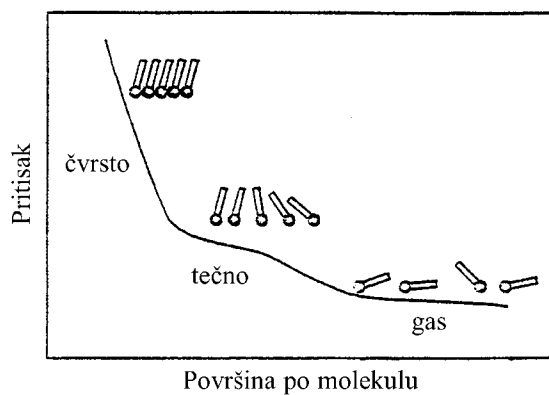
Adsorpcija propilena na kristalnu površinu platine dovodi do razvoja najmanje četiri različita tipa hemisorbovanih čestica koje nastaju kao funkcija izlaganja (exposure) površine adsorpciji propilena. (Izlaganje predstavlja količinu gasa koja je dospela na površinu tj. to je proizvod pritiska i vremena izlaganja procesu adsorpcije, izražava se u Lamgmirima (L) gde je $1L = 10^{-6} \text{ Torr} \times \text{s}$ (66)). Ispod 0.4 L (što je manje od polovine prvog sloja) pronađeno je da su molekuli propilena orijentisani paralelno u odnosu na površinu u obliku di- σ stanja. Metil grupa leži gotovo (ne potpuno) paralelno u odnosu na površinu. Pri izlaganju od 1 L stvara se drugo di- σ stanje sa horizontalnim C = C vezama, dok je C – CH₃ veza postavljena vertikalno u odnosu na površinu. Kada se dostigne doza propilena od 1.0 – 5.0 L, dolazi do interakcija između bliskih čestica adsorbata pri čemu nastaju nove čestice propilena povezane π -vezama. Pri izlaganju iznad 5.0 L nastaje kondenzovani sloj propilena i promene u orijentaciji molekula u odnosu na površinu. Izlaganje iznad 20.0 L dovodi do stvaranja sloja propilena koji je veoma sličan čvrstoj fazi propilena.

Velika pokrivenost površine rezultuje i veću uređenost i manji stepen slobode kretanja molekula. Uočena je suptilna (delikatna) promena u geometriji adsorbata kao funkcija pokrivenosti jer pri maloj pokrivenosti konfiguracija molekula propilena je sa krajnjim metil grupama koje leže paralelno u odnosu na površinu, a pri zasićenju površine prelazi u vertikalnu konfiguraciju molekula koja dalje ne podleže promenama (slično kako je predstavljeno na slici 18). Takođe je primećeno da hemisorpcija propilena na visokim temperaturama dovodi do veće gustine i uređenosti sloja: konačna zasićenost površine na višim temperaturama je 25–30% veća nego u sloju adsorbovanom na nižim temperaturama.

ADSORPCIJA I SAMOUREĐENJE POVRŠINE

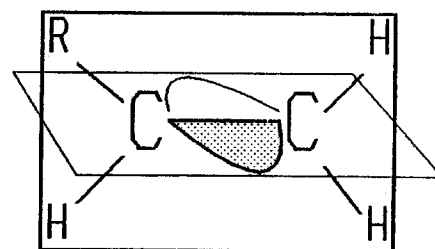


MEHANIZAM SAMOUREĐENJA POVRŠINE

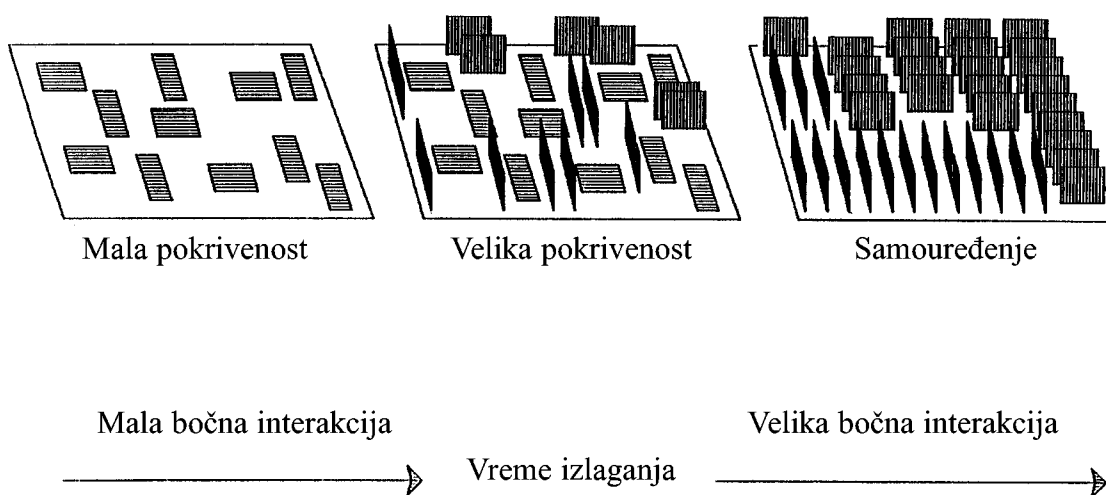


Slika 17. Mehanizam samouređenja površine u zavisnosti od stepena pokrivenosti

POKRIVENOST I SAMOUREĐENJE POVRŠINE



ISTEZANJE DVOSTRUKE VEZE



Slika 18. Mehanizam samouređenja površine u slučaju adsorpcije etilena

Hemisorpcija prvog sloja uzrokuje rehibridizaciju dvostrukih veza propilena što im daje osobine slične kao kod jednostruke veze /66/. Dužina dvostruke C = C veze kod propilena u gasnoj fazi je 0.133 nm, a kod hemisorbovanog propilena je 0.148 nm, što se približava dužini jednostruke C – C veze od 0.154 nm i dovodi do značajnog smanjenja osobina dvostruke veze (karaktera dvostruke veze) /67/.

Pomoću nuklearne magnetne rezonance je utvrđeno da postoje elektronske i geometrijske deformacije u strukturi adsorbovanog etilena na zeolitu kao i da dolazi do promene orijentacije molekula etilena usled delovanja susednih molekula /68/. Najnoviji podaci potvrđuju da postoji nekoliko tipova hemisorbovanih čestica etilena adsorbovanih na različitim površinama /69, 70, 71/. Pri maloj pokrivenosti površine platine dolazi do fizičke adsorpcije etilena sa di- σ vezama gde su molekuli etilena adsorbovani planarno i paralelno u odnosu na površinu. Sa povećanjem pokrivenosti površine hemisorbovani etilen vezan π -vezama prodire u sloj etilena sa di- σ -vezama. Zaključeno je da ravan molekula etilena veza-

nog sa π -vezama nagnuta prema površini platine, dok su C = C veze paralelne u odnosu površinu platine ili srebra /71/. Pronađeno je se hemisorpcija etilena na silikon izvodi pomoću mehanizma mobilnog prekursora koji obrazuje di- σ površinske komplekse /72/.

Utvrđeno je da adsorpcijom stirena na čisti i oksidovani bakar adsorbovani molekuli su orijentisani gotovo paralelno u odnosu na ravan površine, premda je pronađeno da pojedine ravni molekula stirena za $26 \pm 10^\circ$ odstupaju od ravni površine /73/.

Može se zaključiti da se olefini adsorbuju na različite nosače. Nastajanje monosloja monomera je postepeno i izvodi se simultanom promenom orijentacije molekula i stepena uređenosti kao što je to pronađeno za mnoge druge supstance /69/. Imobilizovani joni prelaznih metala na površini su okruženi sa adsorbovanim filmom monomera. Grozd monomera (eksipleks) predstavljen na slici 20 samo je deo filma monomera koji povezuje dva pričvršćena prelazna metala.

1.8 Problemi koji su ostali nerazjašnjeni na osnovu postojećeg tumačenja mehanizma polimerizacije

Pored intenzivnih istraživanja, do sada nije definisano jedinstveno objašnjenje mehanizma polimerizacije koje opisuje ponašanja katalizatora na bazi prelaznih metala /36/. Stvarna struktura aktivnih centara i uloga katalitičkog prekursora nisu do sada tačno razjašnjene i pored velikog broja teoretskih tumačenja i eksperimentalnih istraživanja. Isto tako nisu razjašnjena ni aktuelna oksidaciona stanja prelaznog metala u katalitičkim centrima različitih katalitičkih sistema /50/. I dalje su ostali nejasni odgovori na veliki broj pitanja /1,50,51/ koja su često nastala iz eksperimentalnih rezultata:

- a. Koje je zapravo oksidaciono stanje aktivnog centra?**
- b. Da li postoji samo jedan tip ili više tipova aktivnih centara?**
- c. Koja je stvarna uloga nosača?**
- d. Zašto se zadovoljavajuća aktivnost polimerizacije postiže jedino pri velikim odnosima nosač/prelazni metal?**
- e. Koja je uloga elektron-donora, vodonika, MAO i drugih komponenata?**
- f. Zašto je širina raspodela molekulskih masa (M_w/M_n) ponekad 2, a zašto je ponekad daleko veća od 2?**
- g. Zašto molekulaska masa u zavisnosti od vremena odvijanja polimerizacije može da raste, opada, ili bude konstantna u jednom vremenskom periodu?**

Takođe, postoje mnoge protivrečnosti između postojećeg tumačenja mehanizma polimerizacije i strukture polimera.

Nije jasan ni uticaj tipa metalocenskog kompleksa iz IV grupe metala na njihovo ponašanje pri polimerizaciji olefina. Grupa naučnika /52/ koja je sintetizovala preko 650 tipova metalocenskih prekursora u nameri da ispita njihov katalitički potencijal i prouči uticaje različitih katalitičkih parametara na svojstva gotovog polimera, nakon dugog rada je zaklju-

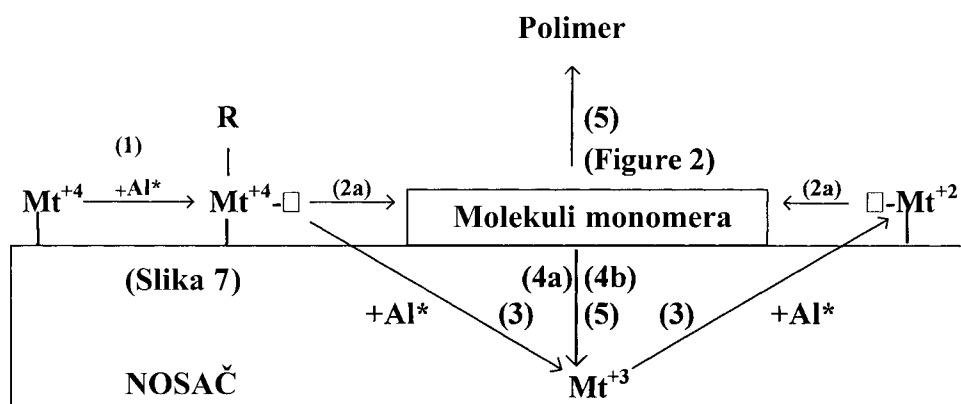
čila: »Šta smo naučili? Moramo da priznamo da i dalje ne razumemo sve detalje kako bi mogli predvideti određena svojstva dizajniranih metalocenskih katalizatora. Previše je mnogo parametara koji određuju kinetiku polimerizacije. Male promene metalocenskog kompleksa mogu imati drastične uticaje na aktivnost katalizatora i svojstva gotovog polimera. Čak ni molekulsko modelovanje ne može dati odgovore na sva pitanja: može samo da potvrdi trendove.«

I pored značajnog napretka u tehnologiji katalizatora, postoji još mnogo toga što treba naučiti o osnovnim principima polimerizacije olefina /53/.

Boor je izjavio da je »svaki naučnik istražio jedan deo problema i dao svoje mišljenje o tome šta se dešava tokom polimerizacije«. Boor smatra da su ova saznanja »samo deo slagalice koju je potrebno složiti da bi se dobila cela slika, samo što pojedini delovi slagalice još uvek nedostaju« /1/.

2. Nova teorija mehanizma Ziegler-Natta polimerizacije perkolacijom naelektrisanja

Nova teorija mehanizma polimerizacije perkolacijom naelektrisanja, postavljena je kao rezultat proučavanja gore navedenih eksperimentalnih dostignuća koji su složeni u jednu celinu i prikazani na slici 19.



Slika 19. Opisani procesi Ziegler-Natta polimerizacije (Reakcija 1 odgovara reakciji 3 u tekstu; reakcija 2a i 2b odgovaraju reakcijama sa slike 10; reakcija 3 odgovara reakciji 15 iz teksta; reakcije 4a i 4b odgovaraju reakcijama 16a i 16b iz teksta; a reakcija 5 odgovara reakcijama 17a i 17b iz teksta.)

Slika 19 predstavlja složenu slagalicu koju je pominjao Boor. Samo i ovde još uvek nedostaju njeni kritični delovi. Da bi se i oni razjasnili neophodno je potpuno rastumačiti i povezati procese koordinacije, reakcije oksido-redukcije prelaznih metala i aktivnih centara te reakcije (2a), (4) i (5) sa slike 19 u prisustvu monomera.

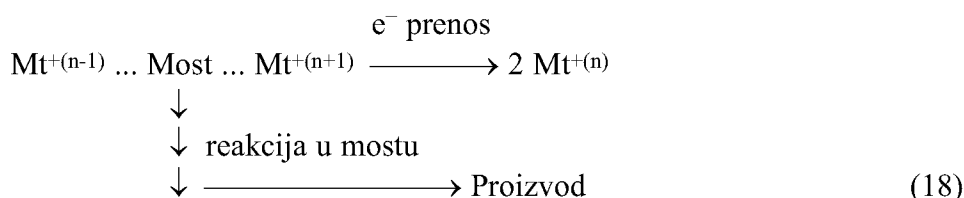
2.1 Postavka mehanizma polimerizacije olefina perkolacijom naelektrisanja između jedinjenja prelaznih metala

U svim slučajevima Ziegler-Natta polimerizacije, prelazni metal (Mt) se javlja u nekoliko oksidacionih stanja (Mt^{+2} , Mt^{+3} , Mt^{+4} itd.) na površini nosača. Usled nehomogenosti oksidacionih stanja postoji težnja za njihovim izjednačavanjem. Homogenizaciju oksidacionih stanja je moguće izvesti prenosom elektrona sa Mt^{+2} (donor) na Mt^{+4} (akceptor) jer bi u tom slučaju oba prelazna metala prešla u Mt^{+3} što bi dovelo do izjednačavanja svih oksidacionih stanja prelaznih Mt na nosaču. Međutim, ovo nije moguće izvesti, s obzirom da su donori i akseptori pričvršćeni na nosaču i nalaze se na velikoj udaljenosti jedan od drugog. Rastojanje između prelaznih metala (Mt) moguće je premostiti pomoću monomera. Monomer se adsorbuje na nosač i stvara grozd sa konjugovanim π -vezama (slika 20a). Ukoliko su oblik i dimenzije molekula monomera usaglašene sa šupljinom orbitale na prelaznom metalu (Mt), krajnji molekuli monomera koji se nalaze neposredno pored akceptora (A) i donora (D), se umeću u njihove šupljine i stvaraju sa njima π -komplekse. Na taj način, molekuli monomera stvaraju most od π -elektronskog oblaka između donora i akceptora. Celokupan π -elektronski oblak će biti privučen prema akceptoru koji ima veće pozitivno naelektrisanje od donora. (Elektronegativnost za Ti^{+4} je 1.6, za Ti^{+2} je 1.1 /55/). Prema tome, grozd monomera se nalazi u pobuđenom stanju, π -elektronski oblak koji se sada nalazi bliže akceptoru, stvara delimično negativno naelektrisanje na grozdu monomera na strani akceptora i delimično pozitivno naelektrisanje na grozdu monomera na strani donora. Ovo pomeranje π -elektrona uzrokuje privlačenje protona sa alkil grupe akceptora na krajnji molekul monomera, ostavljajući slobodan elektronski par na alkil grupi. Istovremeno, stvara se delimično pozitivno naelektrisanje na krajnjem monomeru grozda sa strane donora, te dolazi do odbijanja protona i prelaska na donor. Elektronski par koji ostaje na krajnjem molekulu monomera, omogućuje istovremenu polimerizaciju svih molekula monomera koji se nalaze u grozdu između akceptora i donora. Elektronski par koji je ostao na alkil grupi prelazi u praznu orbitalu akceptora. (To je dobro poznati agostik efekat čiji je značaj u polimerizaciji olefina detaljno opisan u /56/). Polimerizacijom monomera, donor i akceptor istovremeno izjednačavaju svoja oksidaciona stanja (slika 20b). Polimerni lanac se odvaja sa površine nosača i oslobađa prostor na nosaču za sledeću adsorpciju monomera.

Nehomogenost oksidacionih stanja prelaznih metala tj. nehomogenost raspodele naelektrisanja na površini nosača je pogonska sila za polimerizaciju. Adsorpcija monomera omogućuje perkolaciju (prenos) naelektrisanja, a polimerizacija je posledica prenosa naelektrisanja, a oba procesa zajedno dovode do izjednačavanja oksidacionih stanja prelaznih metala.

U toku polimerizacije se odvijaju oksido-reduktivne reakcije koje deaktiviraju donore i akseptore. Polimerizacija se ne može odvijati bez gore navedene deaktivacije aktivnih centara, a sa druge strane ovakva vrsta deaktivacije nemoguća je bez polimerizacije monomera.

Slične reakcije prenosa naelektrisanja između dva jona prelaznih metala pomoću mosta od liganada, koje uključuju reakcije oksido-redukcije prelaznih metala i hemijske transformacije mosta liganda poznate su u neorganskoj hemiji /57/ kao dva međusobno zavisna događaja koji ne mogu biti izvedeni jedan bez drugog. Sposobnost da »provodi« prenosni elektron je moguće usled polarizabilnosti grupe u mostu.



Preos elektronu i reakcija u mostu su: međusobno dva zavisna događaja, ne mogu se odvijati jedan bez drugog. Sposobnost da »provodi« elektron je povezana sa polarizibilnošću grupe u mostu. Kada atom metala obrazuje katjone u dva oksidaciona stanja, jedan katjon obrazuje nestabilan kompleks, a drugi katjon obrazuje inertni kompleks, reakcija se može ubrzati u prisustvu veoma male količine nestabilnog kompleksa.

U slučaju polimerizacije olefina, most predstavlja grozd monomera između dva jona prelaznih metala. Obe komponente prelazni metal i monomer se hemijski menjaju. Obe komponente su reaktanti. Ni jedna od njih nije katalizator.

Uloga nosača pri odvijanju ovih procesa je veoma velika. On obezbeđuje mesto za pričvršćivanje prelaznih metala i adsorpciju monomera. Zahvaljujući nosaču omogućeno je da se ove dve reakcije (oksidoredukcija Mt i polimerizacija monomera) spoje i izvode na istom mestu, istovremeno u jedinstvenom procesu. U isto vreme, kao rezultat ovih reakcija, sam nosač nije pretrpeo nikakve hemijske izmene. Nadalje, kada se obe reakcije završe, nosač postaje slobodan za sledeće pričvršćivanje prelaznih metala i adsorpciju monomera. Nosač je katalizator za oba gore navedena procesa.

Za uspešnu polimerizaciju neophodno je da se zadovolje sledeći uslovi /58/:

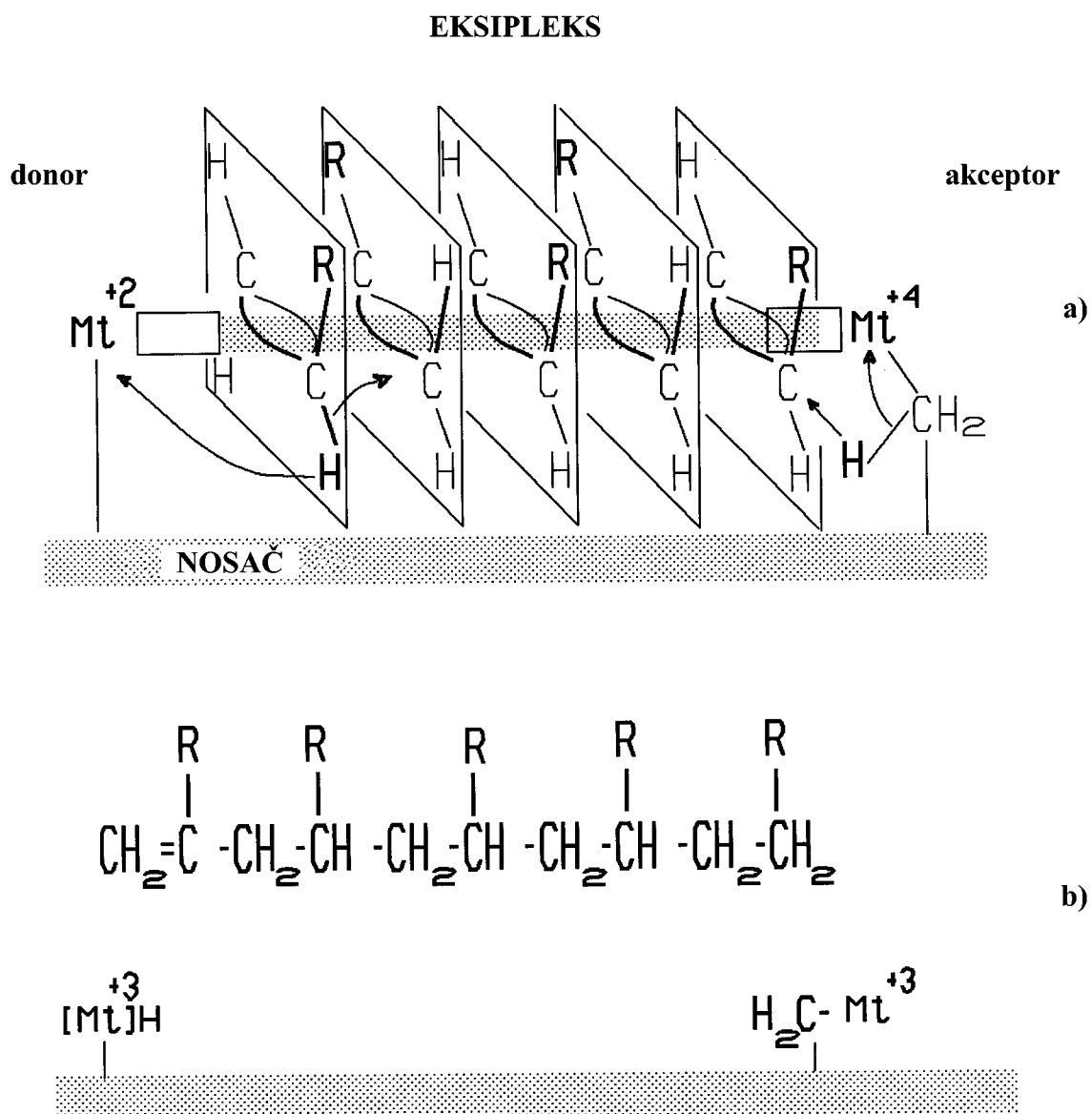
1. Postojanje alkilovanog prelaznog metala u višem (akceptor A) i nižem (donor D) oksidacionom stanju, oba pričvršćena na nosaču. Ovo se postiže oksidacijom ili redukcijom prelaznih metala u toku pripreme i/ili u toku procesa aktivacije.
2. Monomer koji je sposoban da se adsorbuje za nosač, umetne (insertuje) u šupljine akceptora i donora i premosti njihovu razdaljinu pomoću π -elektronskog oblaka.
3. Nosač sposoban da prčvrsti donore i akceptore, da adsorbuje monomere i da omogućiti istovremeno odvijanje oksidoredukcije donora i akceptora i polimerizaciju monomera.

2.2 Saglasnost mehanizma polimerizacije olefina perkolacijom naelektrisanja sa savremenim tumačenjima i empirijskim činjenicama

Mehanizam polimerizacije perkolacijom naelektrisanja u velikoj meri je saglasan sa sadašnjim tumačenjem i empirijskim činjenicama. Pojedini eksperimentalni podaci koji nisu mogli biti objašnjeni na osnovu mehanizma insertacije, uspešno se mogu objasniti perkolacionim modelom.

2.2.1 Alkilovanje prelaznog metala i nastajanje prazne orbitale

Alkilovanje prelaznog metala i nastajanje slobodne orbitale (reakcija 3) je proces koji je veoma mnogo opisivani u literaturi /1/. Novi mehanizam polimerizacije perkolacijom naelektrisanja je u saglasnosti sa ovom činjenicom i takođe je uključuje u svoj mehanizam. Slobodna orbitala je neophodna za koordinaciju molekula monomera na krajevima grozda sa akceptorom (Mt^{+4}) i donorom (Mt^{+2}) (slika 20). Alkilna grupa je neophodna da obezbedi proton koji se premešta na krajnji molekul monomera kao i da obezbedi elektron za redukciju akceptora.



Slika 20. Prikaz istovremenog odvijanja reakcije oksido-redukcije prelaznih metala i polimerizacije monomera (a: most monomera i perkolacioni prenos naelektrisanja, b: odvajanje polimera)

2.2.2 Nehomogenost oksidacionih stanja prelaznih metala u odsustvu monomera

Prelazni metali mogu da postoje u nekoliko oksidacionih stanja koji mogu da se poređaju od najnižeg preko srednjeg do visokog pozitivnog nivoa. U zavisnosti od početnog oksidacionog nivoa (valentnog stanja), nehomogenost oksidacionih stanja nastaje redukcijom ili oksidacijom metalnog prekursora u toku pripreme ili procesa aktivacije.

Redukcija $TiCl_4$ u $TiCl_3$ sa alkilaluminijumom (reakcija 15) je detaljno opisana u literaturi (1, 25, 32, 74-81/. Nehomogenost oksidacionih stanja ne nastaje samo pomoću redukcionog agensa, već i pod uticajem mlevenja /82/, npr. Ti^{+2} se istovremeno redukuje do Ti^0 i oksiduje do Ti^{+3} .

Redukcija VCl_4 do VCl_3 i VCl_2 pomoću alkilaluminijuma je takođe opisana u literaturi /1, 80/. Takođe je i starenje povezano sa redukcijom vanadijuma sve do +2 oksidacionog stanja, npr. $VOCl_3$ se naglo redukuje do valentnog stanja ispod +3 /83/.

Titanoceni se redukuju od Ti^{+4} do Ti^{+3} i Ti^{+2} uglavnom pomoću trietilaluminijuma koji je prisutan u MAO /84-88/. Eksperimentalni podaci /88/ su ukazali da su aktivne čestice dobijene reakcijom $CpTiX_3$ sa MAO organotitanijum katjoni, npr. kompleks Ti^{+2} . Polarografskim izučavanjem /69/ sistema $CpTiCl_2(OC_6H_4X-p)/MAO$ pokazano je da se u smeši javljaju Ti^{+4} , Ti^{+3} i Ti^{+2} joni u količinama koje zavise od tipa substituenta X (NO_2 , Cl, H, CH_3 , $C(CH_3)_3$, OCH_3). Ako je X = NO_2 , količina Ti^{+4} je 65%, Ti^{+3} je 20% i Ti^{+2} je 15%, a ako je X = Cl, količina Ti^{+4} je 35%, Ti^{+3} je 55% i Ti^{+2} je 10%.

Cirkonoceni se redukuju od Zr^{+4} do Zr^{+3} tokom aktivacije, ali Zr^{+2} ukoliko je prisutan ne može se detektovati EPR metodom /86-89/. Jedna od glavnih nedoumica je postojanje Zr^{+2} jona. Kompleksi Cp_2Zr^{+2} i hidridi Zr^{+2} su dobro poznata jedinjenja /90/. U radu Dmitrii. P. Krutko sa sardnicima /153/ je opisao neoubičajeno termički stabilan cirkonocen ($h_5,hl-C_5Me_4CH_2CH_2PMe_2$) $_2Zr$ sa Zr^{+2} centrom koji je stabilizovan koordinacijom sa dve Me_2P -grupe. Bilo je predloženo da veoma reaktivni 16-elektron (olefin)bis(η -ciklopentadienil)cirkonijum (+2) kompleksi mogu imati vitalnu ulogu u katalitičkoj konverziji kao što je oligomerizacija alkena /91/. Prema tome $CpTi^{+2}$ i $CpZr^{+2}$ kompleksi se smatraju kao katalitički aktivne čestice u polimerizaciji /88/.

Katalizatori na bazi molibdenaluminijumtrioksida se prvo kalciniraju na temperaturama oko 500°C, a potom redukuju u prisustvu CO ili H_2 na 450°C. Molibden se redukcijom parcijalno prevodi u valentna stanja ispod (+6) /1, 92/.

Velika količina MAO uzrokuje redukciju hromacetilacetonata $Cr(acac)_3$ verovatno do Cr^{+1} , Cr^0 proizvodeći nerastvorne čestice /93/.

CrO_2Cl_2 i $CrO_2(OR)_2$ pokazuju srednju aktivnost bez prisustva SiO_2 i alkilaluminijuma. Nakon dodatka SiO_2 i alkilaluminijuma, došlo je do redukcije jedinjenja Cr do valentnih stanja ispod +6 i do značajnog povećanja aktivnosti /1/. Međutim, u prisustvu alkilaluminijuma i hromata, a bez prisustva SiO_2 , došlo je samo do veoma slabe polimerizacije etilena /1/.

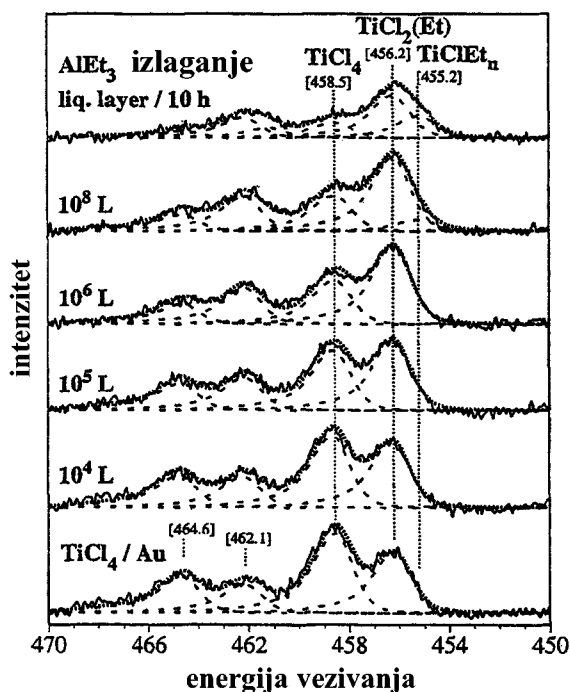
Cr_2O_3 se aktivira pomoću kiseonika i parcijalno oksiduje od Cr^{+3} do Cr^{+6} /4/. Cr^{+6} se stabilizuje na silika nosaču obrazujući hromate. Aktivni centar nastaje redukcijom heksavalentnog hroma (koji je vezan za nosač) proizvodeći na nosaču nezasićena jedinjenja Cr^{+2} .

Katalizator hroma nanešen na silika nosač se sastoji od više valentnih stanja /94, 95/ +2, +3, +4, +5 i +6 /1, 94, 95/. Jedno od najspornijih pitanja Phillips-ovih Cr/silika katalizatora za polimerizaciju olefina, od njihovog otkrića u ranim pedesetim godinama prošlog veka do danas, je to da je svako valentno stanje od +2 do +6 predloženo kao aktivni centar. Neki autori smatraju da bi katalizator hroma bio aktivan neophodno je da se Cr javlja u dva valentna stanja i da mora da ima barem malu količinu Cr^{+6} /1/. Takođe je predloženo /4/ da aktivne centre predstavlja skup od tri atoma hroma $\text{Cr}^{+3} - \text{Cr}^{+6} - \text{Cr}^{+3}$, koji se nalaze na ivicama hromoksida koji je rspoređen na površini nosača.

Nakon interakcije između WCl_6 i $\text{Al}(\text{iBu})_3$ ili ciklopentena (monomer) valenca prelaznog metala se redukuje do nižih stanja W^{+5} , W^{+4} i W^{+3} /96/. Činjenica da se W^{+3} javlja u sistemu polimerizacije i činjenica da se njegova količina smanjuje sa vremenom polimerizacije, ukazuju da su W^{+3} aktivni centri pri polimerizaciji. Svi eksperimentalni podaci dokazuju da je nastajanje čestica W u nižim valentnim stanjima (najverovatnije W^{+3}) veoma važno i ima odlučujuću ulogu pri nastajanju aktivnih centara /96/ .

Chen i Marks /14/ su primetili da je redukcija IV grupe metala (Mt^{+4}) pomoću MAO ili trialkilaluminijumom u niža valentna stanja uobičajena pojava, naročito za komplekse Ti, mada se javlja i kod kompleksa Zr. Smatra se da ovi reduktivni procesi nisu procesi deaktivacije nego deo procesa stvaranja aktivnih čestica za polimerizaciju /14/. Kod mnogih značajnih prelaznih metala npr. Ti, V i Cr, više od jednog oksidacionog stanja dovodi do aktivnog katalizatora /1/. Aktivna oksidaciona stanja za Ti^{+2} , Ti^{+3} , i Ti^{+4} se navode za rastvorene /1/ kao i za nerastvorne Ziegler-Natta komplekse /97/ uključujući i titanocene.

Takođe je primećeno /1, 33, 78/ da nedovoljna redukcija, kao i prekomerna redukcija Ti^{+4} dovode do male aktivnosti za polimerizaciju.



Slika 21. XPS spektar filma titanijum hlorida na Au foliji nakon izlaganja struji AlEt_3

E. Magni i G.A. Somorjai /107/ su napravili veoma tanki film od $MgCl_2$ i $TiCl_4$ taloženjem gasne faze na polikristalnu foliju zlata u uslovima ultra-visokog vakuuma koji je karakterisan pomoću rendgenske fotoelektronske spektroskopije. Uočili su da se nastali film sastoji od višeslojnog filma $MgCl_2$ i monosloja $TiCl_4$ hemisorbovanog na površini. Izlaganje ovakvog filma parama $AlEt_3$, dovelo je do redukcije monosloja $TiCl_4$, alkilovanju i stvaranju jedinjenja $TiCl_2Et$ i $TiClEt_n$ na površini filma. Nije bilo dokaza o stvaranju jedinjenja $TiCl_3$. Ustanovljeno je i da je za redukciju $TiCl_4$ potreban višak $AlEt_3$, nakon izlaganja filma $TiCl_4$ struji $AlEt_3$ od 108L, oko 50% početno prisutnog $TiCl_4$ nije reagovao sa $AlEt_3$. Autori smatraju da je upravo ovaj model aktivni katalizator u Ziegler-Natta polimerizaciji etilena i propilena. Polipropilen dobijen pomoću ovog modela katalizatora imao je izotaktni indeks od 95%. Na slici 21, prikazan je sadržaj redukovano $TiCl_4$ kao i frakcija ukupnog Ti^{+2} . Opadajući intenzitet pika $TiCl_4$ u skladu je sa porastom intenziteta pika na 456.2 eV nastalog od $TiCl_2$.

Može se uopšteno reći da u svim slučajevima, tokom pripreme i aktivacije prekursora metala nastaje nehomogenost oksidacionih stanja prelaznog metala. Nova perkolaciona teorija je u saglasnosti sa gore navedenim činjenicama i uključuje ih u svojim postavkama.

2.2.3 Promena oksidacionog stanja prelaznog metala u prisustvu monomera

Prema mehanizmu polimerizacije perkolacijom naelektrisanja, deaktivacija aktivnih centara i polimerizacija monomera nisu više dva odvojena procesa. Oni se odvijaju istovremeno u jednom procesu (slika 19 i 20). Takođe, prema perkolacionoj teoriji, mogu se očekivati sledeće posledice:

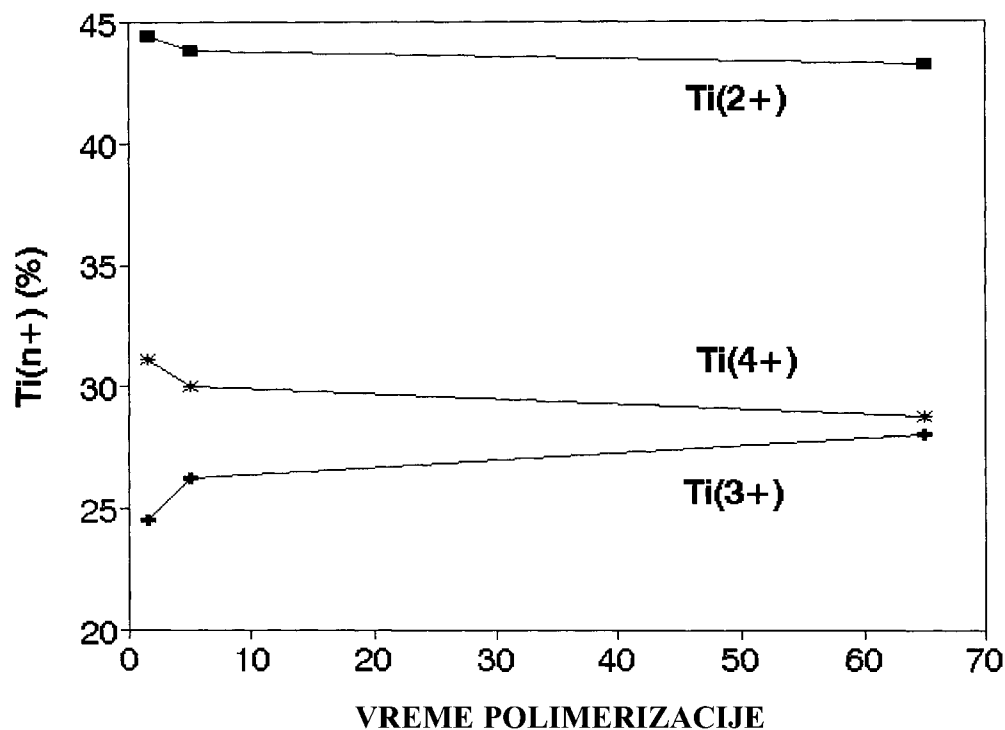
- a. Deaktivacija aktivnog centra treba biti drugog reda u odnosu na koncentraciju prelaznog metala
- b. Deaktivacija treba da se odvija uz pomoć monomera
- c. Koncentracija akceptora (Mt^{+4}) i donora (Mt^{+2}) treba da opada, dok koncentracija (Mt^{+3}) treba da raste sa vremenom polimerizacije
- d. Koncentracija Mt^{+3} treba da je u korelaciji sa prinosom polimera.

U daljem tekstu navedeni su empirijski rezultati koji potvrđuju očekivane posledice na osnovu perkolacionog modela.

a. Postoji mnogo eksperimentalnih podataka koja ukazuju da je deaktivacija drugog reda kod metalocena, ali isto tako i kod sistema $TiCl_4/MgCl_2$ /8, 14, 23, 25, 98-103/. Predložena je, istovremena deaktivacija dva bliska aktivna centra na površini nosača /102/. Neki autori smatraju da je deaktivacija drugog reda u odnosu na aktivni centar prihvatljivija od deaktivacije prvog reda /101/.

b. Potvrđeno je da se deaktivacija odvija uz prisustvo monomera /75, 89, 98, 103, 104/ koji obrazuje most između dva aktivna centra, ali je predložen most sa jednim molekulom monomera. Brzina deaktivacije raste sa porastom brzine polimerizacije; brzina insercije monomera sama po sebi je kritični korak, proizvodeći deaktivirane aktivne centre po statističkom principu /101/.

Dodatak monomera u aktivni sistem često puta iznenađujuće povećavaju količinu Ti^{+3} ili Zr^{+3} /14, 8, 23, 24, 75, 89, 102/. Postoji snažna redukcija Ti^{+4} jona do nižeg neaktivnog valentnog stanja /39,105/. Isto tako proces alkilovanja Ti^{+2} jona sa monomerima etilena se definiše kao oksidativna adicija sa povećanjem oksidacionog broja titanijuma do Ti^{+3} /106/.



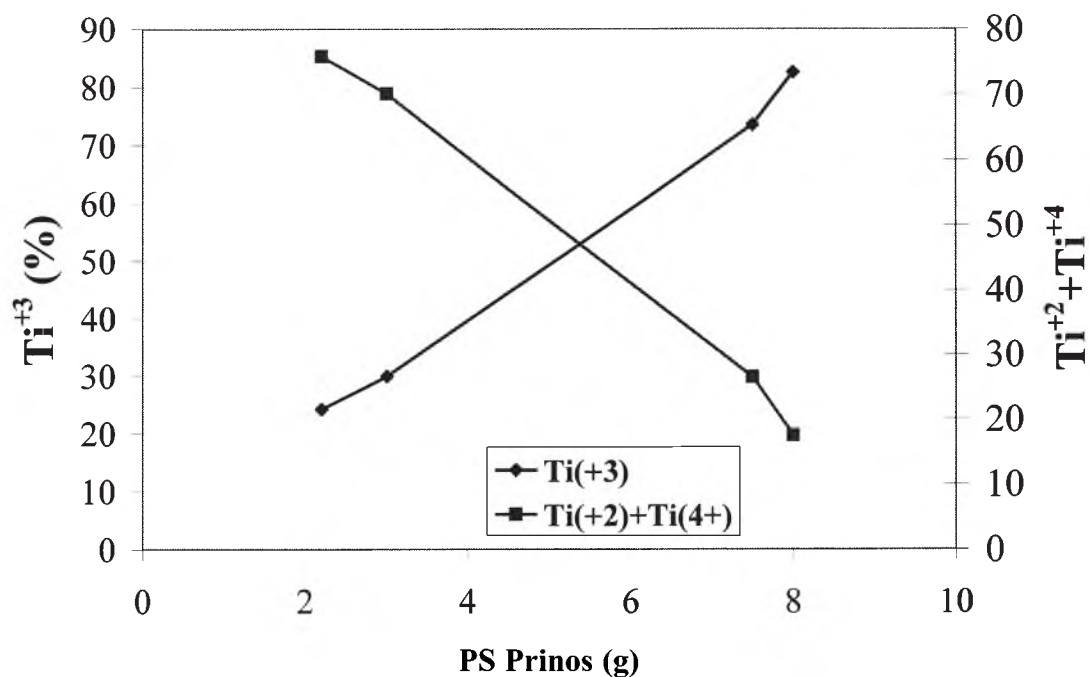
Slika 22. Promena oksidacionih stanja titanijuma tokom polimerizacije dekena pomoću $TiCl_4/MgCl_2$ (Grafik urađen na osnovu tabele II i III u lit. /75/)

c. Eksperimentalne podatke o promeni oksidacionih stanja prelaznog metala tokom polimerizacije dekena objavili su Chien, Weber i Hu /75/ koji su koristili $TiCl_4/MgCl_2$ kao katalitički prekursor. Nakon pripreme katalitički prekursor se sastojao od smeše tri oksidaciona stanja titanijuma u odnosima prikazanim u tabeli 5 (red 1). Ovakav sistem nije bio prikladan za polimerizaciju s obzirom na veoma malu količinu donora (Ti^{+2}) i veliku količinu akceptora (Ti^{+4}). Nakon aktivacije katalitičkog prekursora postignuta je veća heterogenizacija oksidacionih stanja Ti (red 2). Dodatna količina redukcionog agensa ($AlEt_3$), dovodi do dalje redukcije Ti^{+4} do Ti^{+3} i Ti^{+2} , nakon čega je u sistem dodat monomer (deken) (red 3). Nakon dodatka monomera započinje polimerizacija. Chien sa saradnicima je primetio da je za vreme polimerizacije dekena došlo do malog opadanja Ti^{+2} i Ti^{+4} jona i povećanja Ti^{+3} jona (slika 22) što je u skladu sa očekivanjem na osnovu perkolacionog modela. Ovakva mala promena se desila usled male konverzije monomera u polimer. Da bi se obezbedila potpuna rastvorljivost polimera zbog toga što je koncentracija Ti određivana titracijom. Oni su takođe zaključili da je deaktivacija izvršena uz pomoć monomera.

Tabela 5. Promena oksidacionih stanja titanijuma tokom pripreme, aktivacije i polimerizacije dekena /75/.

Red		Ti ⁺² (%)	Ti ⁺³ (%)	Ti ⁺⁴ (%)
1	Katalitički prekursor TiCl ₄ /MgCl ₂ nakon pripreme (mlevenje sa etilbenzoatom i tretiranje sa p-krezolom i AlEt ₃)	4,2	6,2	89,6
2	Aktivacija sa AlEt ₃ /metil-p-toluat na 50°C, 65 min, Al/Ti=167	39,7	22,7	37,7
3	Daljnji dodatak AlEt ₃ (Al/Ti=1), 1,5 min nakon dodatka monomera (dekena)	44,4	24,5	31,1

d. Prema perkolacionom modelu polimerizacije (Slika 19 i 20), veći prinosi polimera treba da su u korelaciji sa povećanjem udela Ti⁺³ i sa smanjenjem udela Ti⁺² i Ti⁺⁴ jer dolazi do deaktivacije donora i akceptora. Ovo je potvrđeno /87/ kod polimerizacije stirena sa četiri različita sistema titanocen/MAO (slika 23).

**Slika 23.** Korelacija prinosa polistirena sa Ti⁺³ i Ti⁺², Ti⁺⁴ frakcijama za četiri sistema titanocen/MAO (Grafik urađen na osnovu podataka iz tabele I i III u lit. /87/)

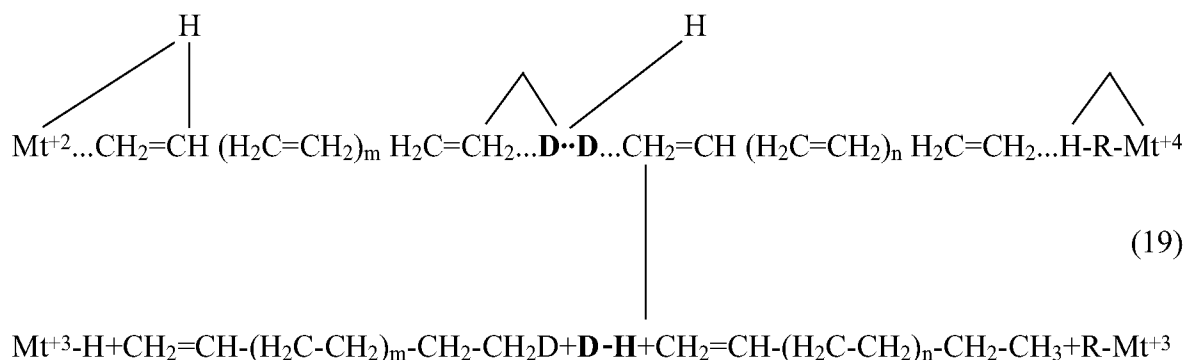
2.2.4 Rast polimernog lanca

Prema mehanizmu insertacije, rast polimernog lanca se odvija koordinacijom jednog po jednog molekula monomera u šupljinu aktivnog centra, a zatim umetanjem molekula monomera između prelaznog metala i rastućeg lanca (Mt-R) (slika 10). Veruje se da su koordinacija i insertacija presudan korak za kinetiku polimerizacije, strukturu polimera, a naročito za stereoregularnost polimernog lanca. U teoriji Ziegler-Natta polimerizacije, koncept mehanizma insertacije se uzima kao centralni deo slagalice, prema kome se ostali delovi slagalice prilagođavaju. Svi pokušaji da se ovaj koncept dokaže, u poslednjih pedeset godina, su propali.

Umesto mehanizma insertacije predložen je mehanizam polimerizacije perkolacijom naelektrisanja koji se odvija preko mosta sačinjenog od grozda monomera. Prvi korak prema klasičnom tumačenju jeste koordinacija monomera sa prelaznim metalom (slika 10) koji je takođe, uključen u novi mehanizam. Krajnji molekuli monomera iz mosta moraju biti insertovani u šupljinu slobodne orbitale donora i akceptora, kao utičnica u utikač (ili ključ u bravu). U protivnom prenos naelektrisanja nije moguć. Mora da postoji usaglašenost između oblika i veličine krajnjeg molekula monomera sa oblikom i veličinom šupljine slobodne orbitale aktivnog centra. Aktivacija prelaznog metala ne uključuje samo alkilovanje i nastajanje slobodne orbitale, kao što je to predloženo u mehanizmu insertacije, već uključuje i heterogenizaciju oksidacionih stanja prelaznih metala i koordinaciju sa molekulima monomera. Joni prelaznih metala, bilo da su u nižem oksidacionom stanju (donori) ili u višem oksidacionom stanju (akceptori), su neaktivni, nalaze se u tzv. uspavanom stanju (dormant state) čak i za vreme koordinacije monomera i obrazovanja mosta. Oni postaju aktivni samo u onom trenutku kada se poslednji monomer uključi u grozd i završi obrazovanje mosta monomera. U tom trenutku ne samo da se izvrši perkolacija naelektrisanja preko mosta, nego se i molekuli monomera trenutno ispolimerizuju. (U tom trenutku dolazi do prenosa naelektrisanja preko mosta i istovremene polimerizacije monomera.) Pri tome, celokupno premošćenje sačinjeno od grozdova monomera se ponaša kao jedna hemijska jedinica (hemijski entitet). U momentu perkolacije nema rasta lanca dodavanjem jednog po jednog monomera. Isto tako, po perkolacionom modelu polimerizacije, ne postoje ni reakcije inicijacije i terminacije koje su dobro poznate u ostalim mehanizmima polimerizacije. Nastajanje polimernog lanca perkolacijom naelektrisanja nije postepeni proces, već trenutni proces.

Prema mehanizmu polimerizacije perkolacijom naelektrisanja, može se pretpostaviti da jedan polimerni lanac nastaje po jednom A – D paru, tj. jedan polimer na dva prelazna metala. Ova pretpostavka je eksperimentalno potvrđena: polimerizacija propilena pomoću $TiCl_3/AlEt_2Cl$ u odsustvu vodonika ukazuje da postoji izvesno ograničenje po kojem ne nastaje više od jednog polimernog lanca na dva atoma Ti /108/. Međutim u prisustvu vodonika ili nekih drugih jedinjenja, broj nastalih lanaca po atomu prelaznog metala raste, ali opada molekulska masa polimera. Vodonik i ta druga jedinjenja nazivaju se »prenosioci aktivnosti«, a reakcije »reakcije prenosa aktivnosti«. Prema mehanizmu insertacije veruje se da se molekul prenosilac aktivnosti umeće između rastućeg lanca i jona prelaznog metala aktivnog centra. Molekul prenosioca aktivnosti se razdvaja na dva dela tako da jedan deo ostaje na aktivnom centru, a drugi deo ostaje na polimernom lancu. Prema perkolacionom mo-

delu može se predložiti slično, samo što se molekul prenosioca aktivnosti (npr. deuterijum D_2) ugrađuje u grozd monomera između akceptora i donora (reakcija 19). U momentu perkolacije, prenos naelektrisanja se izvodi istovremenim prenosom protona. Kao proizvodi reakcije očekuju se deuterisani polimerni lanac manje molekulske mase i jedinjenje HD. Ovo je potvrđeno eksperimentalno /47/. Veoma je važno napomenuti da u ovom slučaju vodonik nije »prenosilac aktivnosti lanca«, već prenosilac naelektrisanja. On se ne troši u ovom procesu i može ostati »zaglavljen« na nosaču. Može se ponovo uključiti u drugom perkolacionom koraku kada može nastati H_2 , kao što je eksperimentalno potvrđeno /47/. (Vodonik, isto tako može izazvati redukciju prelaznog metala slično reakciji 15. Koncentracija akceptora i donora se menja što dovodi do promene brzine polimerizacije, što je potvrđeno eksperimentalno /25, 36, 52-54, 109, 110/).



Osnovna razlika u tumačenju rasta lanca između mehanizma insertacije i perkolacionog modela polimerizacije je ta da po mehanizmu insertacije LANAC RASTE NORMALNO U ODNOSU NA POVRŠINU NOSAČA (ili pod nekim uglom), ali u svakom slučaju lanac je jednim krajem vezan za aktivni centar na nosaču, a drugi kraj je slobodan, dok po perkolacionom modelu, LANAC RASTE PARALELNO SA POVRŠINOM NOSAČA.

Eksperimentalni rezultati Somorjai /152/ ukazuju da lanci polimera leže paralelno sa površinom nosača. On ukazuje da pri polimerizaciji propilena na $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$ kod ataktnog polipropilena, ugljovodonični lanac leži paralelno sa površinom sa vertikalno okrenutim metil grupama. Metil grupe na površini nastoje da se okrenu vertikalno, dok ugljovodonični lanac polimera leži ravno na površini kako bi optimizovao interakcije sa lancima koji leže ispod. Za izotaktni polipropilen dobijeni rezultati se objašnjavaju tako što helical lanac polimera sa heličnom strukturom više ili manje leži paralelno sa površinom. Prosečna konfiguracija tri CH_3 grupe u svakoj heličnoj strukturi je da dve metil grupe stoje vertikalno, a jedna se nalazi na površini.

I pored fundamentalne razlike između mehanizma perkolacije i mehanizma insertacije, koordinacija akceptora i donora sa krajnjim molekulima u most monomera je od velikog značaja i za mehanizam perkolacije. Prema tome veliki broj istraživanja i radova o usaglašenosti šupljine prazne orbitale prelaznog metala i molekula monomera takođe pružaju veliki doprinos mehanizmu polimerizacije perkolacijom naelektrisanja.

2.3 Perkolacioni procesi u Ziegler-Natta polimerizaciji

2.3.1 Osnovni perkolacioni korak /111-113/

Stvaranje grozda monomera i premošćenje (mosta) između akceptora i donora ne nastaje odjednom, već postepeno, adsorpcijom jednog po jednog molekula. S obzirom da se na nosaču nalazi veliki broj adsorpcionih mesta, u cilju što boljeg razumevanja, prvo je predstavljen pojednostavljeni model tj. samo jedan mali deo adsorpcionih mesta sa nasumično raspoređenim donorima i akceptorima (slika 24a). Dodatkom monomera u reaktor, pojedini molekuli monomera se adsorbuju na prazna mesta na nosaču (slika 24b). Neki molekuli se adsorbuju u blizini akceptora, te se udružuju sa akceptorom (padaju pod uticaj akceptora), a neki molekuli monomera se adsorbuju u blizini donora, te se udružuju sa donatorom. Sa povećanjem vremena, sve više monomera se adsorbuje na prazna mesta na nosaču (slika 24c). Nakon nekog vremena, između akceptora i donora ostaje samo jedno prazno mesto (slika 24d), ali prenos naelektrisanja između akceptora i donora kao i polimerizacija monomera još uvek nije moguća, zbog toga što nije uspostavljeno celokupno premošćenje tj. nije došlo do obrazovanja neprekidnog π -oblaka iznad grozdova monomera. Neprekidni π -oblak iznad adsorbovanih monomera postaje završen (sposoban da prenese naelektrisanje) u onom trenutku kada se adsorbuje monomer na poslednje prazno adsorpciono mesto između akceptora i donora. Tada dolazi do perkolacije naelektrisanja između akceptora i donora i istovremene polimerizacije monomera, te deaktivacije donora i akceptora (slika 24e).



Slika 24. Faze osnovnog perkolacionog koraka (redosled dodavanja komponenata: nosač + prelazni metal + monomer) /donor (D), akseptor (A), prazna mesta na nosaču (•), adsorbovani (m) i polimerizovani (p) monomer, perkolacija naelektrisanja (→)/

Ukoliko se oksidovani donor i redukovani akceptor mogu ugraditi u nosač, npr. oba su Ti^{3+} kompatibilna sa $TiCl_3$ i $MgCl_2$ nosačem, oni dobijaju status adsorpcionog mesta. Ukoliko redukovani akceptor i oksidovani donor nisu kompatibilni sa nosačem, oni će ostati kao defekti na nosaču. Nakon odvajanja polimernog lanca, površina nosača postaje slobodna za dalju adsorpciju monomera i perkolaciju koja uključuje druge akceptore i donore (slika 24f).

Kritični moment pri stvaranju polimernog lanca je adsorpcija poslednjeg molekula monomera i ostvarivanja premošćenja između akceptora i donora. Perkolacije naelektrisanja nema sve dok se i poslednji monomer ne adsorbuje. Kada se to desi, deaktivacija akceptora i donora, te polimerizacija monomera se javljaju odjednom (u istom trenutku). Slični događaji su poznati i proučavaju se u fizici kritičnih pojava /114/ koji se odlikuju kritičnom tačkom u kojoj dolazi do nagle promene nekog svojstva sistema.

Opisani perkolacioni procesi (slika 24) se dešavaju nasumično na celokupnoj površini nosača sve dok se jedna od komponenata (donor, akceptor ili monomer) potpuno ne potroše.

Glavna nemogućnost interpretacije velikog broja eksperimentalnih podataka u Ziegler–Natta polimerizaciji kao i protivrečnosti koje se javljaju između empirijskih činjenica i teorijskog objašnjenja potiču od toga što nisu uzeti u obzir perkolacioni aspekti kao i uloga nosača. Zato će u sledećim odeljcima biti objašnjene najvažnije osobenosti perkolacionih procesa u polimerizaciji olefina pomoću kompleksa prelaznih metala.

2.3.2 Osnovni učesnici i događaji u procesu perkolacije

Na osnovu predloženog mehanizma polimerizacije olefina perkolacijom naelektrisanja, moguće je izdvojiti osnovne učesnike u perkolacionom procesu i osnovne događaje (proces) koji se odvijaju na nosaču u perkolacionom procesu.

Osnovni učesnici u perkolacionom procesu neophodni za odvijanje polimerizacije su:

- nosač,
- aktivni centri, tj. akceptori i donori,
- monomer.

Osnovni događaji u perkolacionom procesu na nosaču su:

- nastajanje aktivnih centara,
- adsorpcija monomera,
- nastajanje grozda monomera,
- stvaranje premošćenja između akceptora i donora,
- perkolacija (deaktivacija aktivnih centara i istovremena polimerizacija)
- odvajanje polimera sa nosača.

Uslovi polimerizacije (vrste i koncentracije hemijskih komponenti, redosled njihovog dodavanja u reaktor, vrste nosača, temperatura, pritisak itd) utiču na koncentracije, brzine stvaranja i raspodelu osnovnih učesnika perkolacije na površini nosača. Saglasno tome odvijanje perkolacionog procesa utiče na kinetiku polimerizacije i strukturu polimera.

2.3.3 Tipovi perkolacionih rešetki nosača /111-116 /

U sistemu $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_3$ nalazi se manje od 1% aktivnog Ti. Preostali TiCl_3 se ponaša kao nosač /1/. Modifikacija $\alpha\text{-TiCl}_3$ koja nastaje redukcijom TiCl_4 ima kristalnu strukturu sličnu heksagonalnim pločicama. Kada se podvrgne silama mlevenja, $\alpha\text{-TiCl}_3$ se lagano raslojava na male listiće /1/. Sa druge strane, kod sitno dispergovanog TiCl_3 javlja se suprotan proces, mali kristali nastoje da se spoje /117/. Step en raslojavanja kristala TiCl_3 jako utiče na brzinu polimerizacije, naročito, na brzinu inicijacije. Najveća brzina polimerizacije je postignuta pomoću $\delta\text{-TiCl}_3$ kristala koji se najviše raslojavaju /118/.

Atomi titanija su u sloju $\gamma\text{-TiCl}_3$ tako raspoređeni da čine međusobno prožimajuće heksagonalne oblike sa šupljinama u centru svakog heksagonalnog dela. Postoje i prazne oktaedarske šupljine (slika 1 u /108/).

Kristalni MgCl_2 obrazuje heksagonalnu slojevit u rešetku. Veličina kristalnih čestica opada za vreme mlevenja većim delom u pravcu vertikalnom u odnosu na (001) ravan nego na (110) ravan. Mlevenje više od jednog časa, doprinosi asocijaciji čestica velikih specifičnih površina /119/.

Veoma je dobro poznato da SiO_2 i Al_2O_3 imaju nepravilnu heksagonalnu strukturu, dok grafit ima pravilnu slojevit u heksagonalnu strukturu.

Pri alkilovanju TiCl_3 sa AlEt_3 ($\text{Al}/\text{Ti} = 1.0$) je pokazano da na površini ima $2 \cdot 10^{19}$ etil grupa na 1 m^2 , što 4 puta premašuje debljinu monosloja /151, str. 185/. Slično se može zaključiti iz rezultata Somorjai-a /107, 152/ koji je titanhloridni film nanet na 10 slojeva MgCl_2 alkilovao sa AlEt_3 . XPS spektri pokazuju da površina okupirana atomima ugljenika (koji potiče od Et grupe) premašuje površinu koju zauzimaju atomi hlora.

Nameće se zaključak da su površine TiCl_3 i MgCl_2 u potpunosti pokrivene alkil grupama. Može se pretpostaviti da se adsorpcija monomera ostvaruje na alkilnom sloju, a ne na sloju atoma hlora.

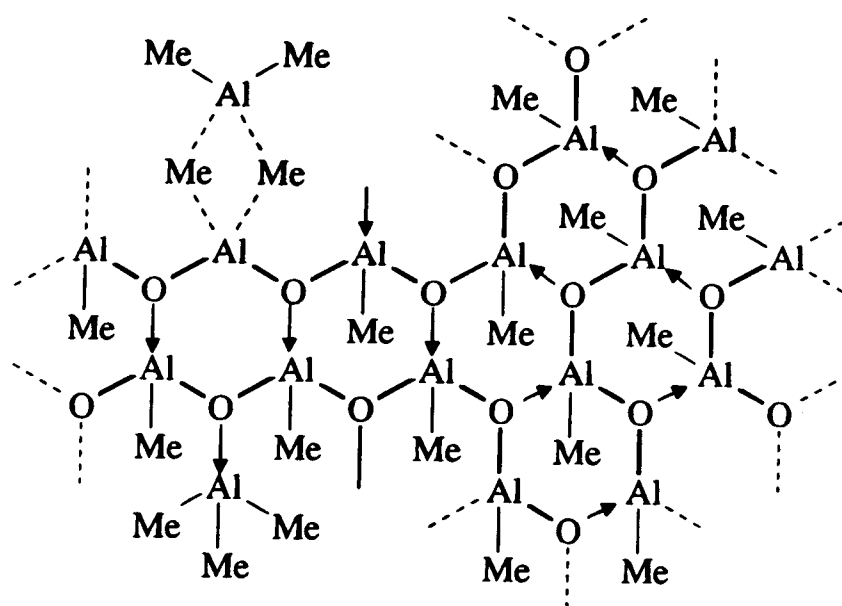
Sve navedene površine su čvrste. Polimerizacija u prisustvu čvrstih nosača obično se naziva »heterogena« polimerizacija.

Suprotno, polimerizacija pomoću sistema metalocen/MAO se naziva »homogena« polimerizacija jer je metalocenski prekursor rastvoren u reakcionoj sredini.

Vlada opšte mišljenje da je struktura MAO veoma složena i još uvek nepoznata /8,10,14,36,84,120,121/, što je prikazano u poglavlju 1.1.3. Analiziranje strukture MAO je otežano usled dinamičkog ponašanja MAO sa većim brojem ravnotežnih stanja. MAO ne prestano menja veličinu i strukturu i sa temperaturom i sa promenom rastvarača /122/. Termin »crna kutija« se upotrebljava kao termin za opisivanje stalnih poteškoća u rasvetljavanju strukture MAO /122/. Prikazano je da MAO može imati linearnu, cikličnu i umreženu strukturu sa okosoaluminijским centrima kao mikrofaze u kojima nema metil grupe, tj. Al_xO_y /8,10,84/ Međutim, postoji mišljenje /123/ da je nerealna ideja da je MAO ansambl linearnih oligomera $-\text{Al}(\text{CH}_3)\text{O}-$. Lanci MAO mogu da se udružuju (povezuju) jedan sa drugim, što je eksperimentalno potvrđeno, najviše pomoću NMR-a. Predložena je planarna šestočlana struktura MAO /123-126/ (slika 25).

U toku proizvodnje MAO, uvek nastaju **nerastvorna** jedinjenja čak i kada su uslovi hidrolize TMA veoma brižljivo kontrolišu /37/. Rastvorljivost MAO zavisi od koncentracije TMA i vremena. Rastvor MAO u toluenu očigledno »stari« sa vremenom (to je izraženo ka-

da se posuda otvara više puta u sredini inertnog gasa, tako da TMA ispari) i stvara se **gel** što dovodi do promene (obično povećanja) kokatalitičke aktivnosti pri polimerizaciji olefina. U nekim eksperimentima, komercijalni rastvori MAO u toluenu se suše u vakuumu; ovaj proces otklanja deo TMA i **kondenzuje** MAO lance u duže /127/. Zaključeno je da **MAO rastvori uvek sadrže gel**, ostavljajući utisak da u rastvoru pre bubre nego se rastvaraju /84, 128/. Metallocen i aluminoksan obrazuju kompleks koji je gotovo **koloidne** strukture /129/. Isto tako u drugim rastvornim katalitičkim sistemima, pronađeno je obrazovanje malih količina **čvrstih** katalizatora /130,131/.



Slika 25. Planarna šestočlana struktura MAO /123-126/

Imajući u vidu sve ove empirijske činjenice, neophodno je postaviti pitanje da li su tzv. »homogeni sistemi« zaista homogeni? Metallocenski prekursor jeste rastvorljiv, ali on sam nije aktivan pri polimerizaciji olefina. On postaje aktivan tek nakon aktivacije i imobilizacije na MAO kao nosaču koji može biti sličan gelu ili čvrst. Mnogo je preciznije ove sisteme definisati kao »mikro-heterogene sisteme« nego »homogene«.

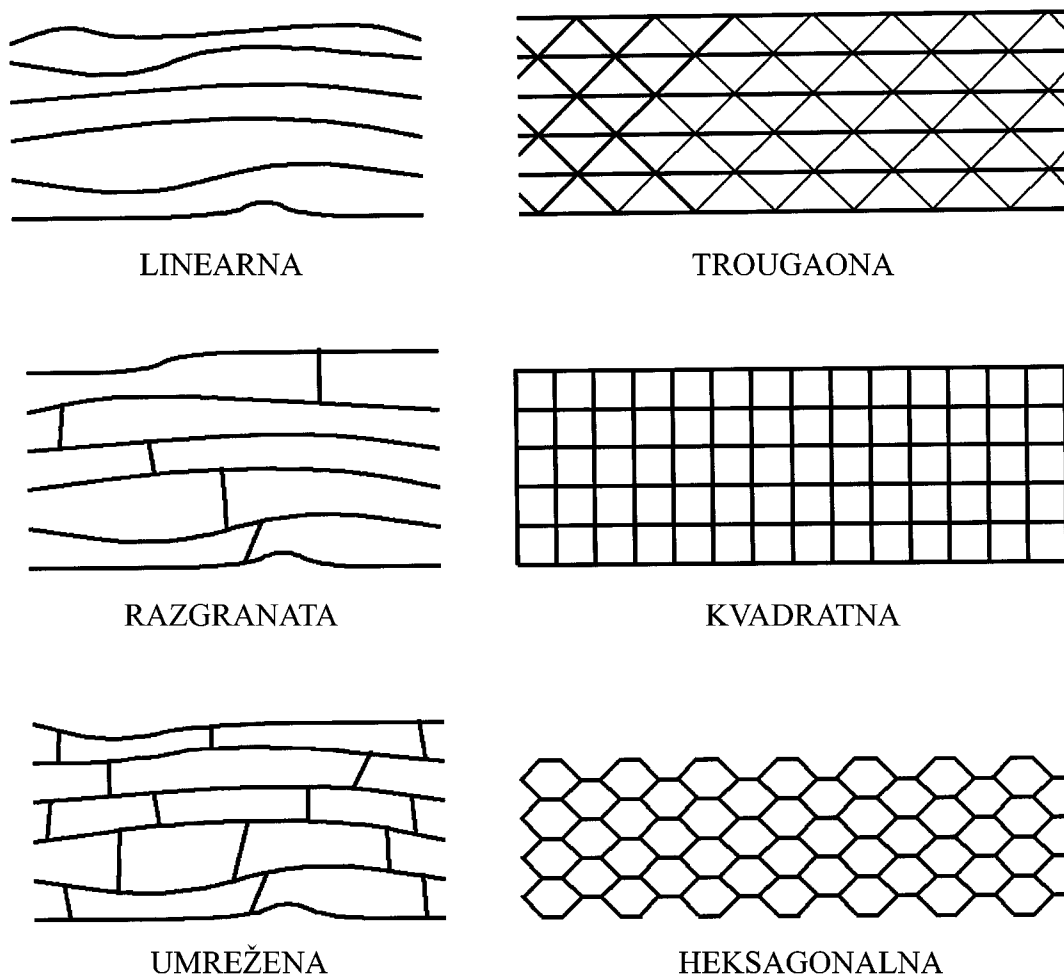
Još je Natta u svom radu 1959 /117/ ukazao na značaj slojevite rešetke nosača:

»Ustanovljeno je da proizvodnja visoko izotaktnog polimera zavisi od katalizatora i kristalne strukture substrata (koji ima slojevitom rešetku). Katalitički kompleksi koji sadrže prelazne metale i organo-metalne grupe, koji samostalno ne mogu da polimerizuju α -olefine, nisu stereospecifični katalizatori kada se adsorbuju na amorfne substrate (nosače), ali postaju visoko stereospecifični kada se adsorbuju na veoma kristalne nosače. Nadalje, postoje nerastvorna kristalna jedinjenja (sa slojevitom rešetkom) koja sama ili u prisustvu aluminijumalkila nisu u stanju da polimerizuju olefine, ali kada se dodaju rastvornim kompleksima (koji isto tako sami nisu aktivni) postaju stereospecifični polimerizacioni sistemi. **Struktura kristalnog nosača je veoma značajna**«. I pored navedenih činjenica i tvrdjenja, Natta je predložio mehanizam insertacije za polimerizaciju olefina koja se odvija na izolo-

vanim mestima na ivicama sloja rešetke. Na kraju istog teksta /117/, Gilchrist daje primedbu na mehanizam insertacije: »Natta je naglasio da veoma kristalni katalizatori daju regularne polimere. Korozija površine, prvobitno visoko kristalnog katalizatora, smanjuje stereospecifičnost. Nije potpuno jasno zašto se to dešava, ako se polimerizacija javlja na *izolovanim* mestima na ivicama osnovnih ravni kristalnih rešetki. Sa druge strane, ovakvo zapažanje odmah proističe iz bilo koje teorije po kojoj se centri polimerizacije pomeraju duž površine sloja kristalnog katalizatora. Što je manje defekata i dislokacija na površini, polimer duže može neometano, regularno rasti.«

U svakom slučaju, važnost nosača je velika. Treba naglasiti, da su površine nosača koje se upotrebljavaju u Ziegler-Natta polimerizaciji u opsegu od nekoliko m^2/g do $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, što predstavlja izuzetno velike specifične površine.

Bez obzira da li su adsorpciona mesta na površini nosača atomi ili šupljine između njih, postoji nekoliko načina njihovog raspoređivanja. Adsorpciona mesta mogu biti raspoređeni kao linearna, razgranata, umrežena, trougaona, kvadratna i heksagonalna perkolaciona rešetka (slika 26). U našim istraživanjima, razmatrani su svi tipovi perkolacionih rešetki, budući da je to uobičajena praksa u perkolacionoj teoriji /114/.



Slika 26. Tipovi perkolacionih rešetki

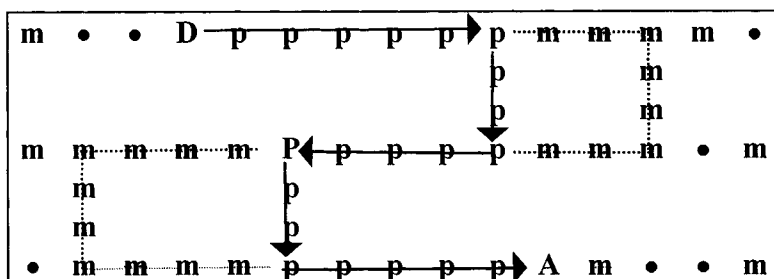
2.3.4 Dvodimenziona perkolacija naelektrisanja (Princip najkraće perkolacione staze /115,116,132/)

Proces predstavljen na slici 24 jeste jednodimenziona perkolacija. Ona se dešava u slučajevima kada su adsorpciona mesta raspoređena na linearnoj rešetki (slika 26). Isto se dešava ako je perkolaciona staza (npr. most monomera) isključivo između akceptora i donora smeštenih na istom adsorpcionom linearnom redu bilo kog tipa rešetke.

U slučaju razgranate, umrežene, trougaone, kvadratne i heksagonalne rešetke, perkolaciona staza je sastavljena od delova koji pripadaju različitim adsorpcionim redovima (slika 27). To je dvodimenziona perkolacija.

Most se ne obrazuje sve dok se ne adsorbuje poslednji monomer i ne uspostavi kontakt između akceptora i donora. Predpostavimo da se to dešava na mestu P (slika 27). Postoji nekoliko mogućnosti za obrazovanje mosta monomera. Neophodan je samo jedan most za prenos naelektrisanja. Ali, koji most je najpogodniji? Razumno je prihvatiti da je to most sa minimalnim otporom prenosu naelektrisanja. To je most koji se sastoji od najmanjeg broja molekula monomera tj. najkraći. Taj most je prikazan na slici 27.

Princip najkraće perkolacione staze glasi: između svih mogućih perkolacionih staza u dvodimenzionalnoj perkolaciji, najverovatnija je ona najkraća. Ovaj princip ne odnosi se samo na izbor perkolacione staze. On ima izuzetno važne posledice na kinetiku polimerizacije, molekulsku masu, raspodelu molekulskih masa i stereoregularnost polimernih lanaca.



Slika 27. Dvodimenzionalna perkolacija na razgranatoj rešetki /Akceptor (A), donor (D), adsorbovani (m) i polimerizovani (p) monomer, Perkolaciono mesto (P), prazno mesto (•), najkraća (→) i najduža (-----) perkolaciona staza

2.3.5 Redosled nastajanja osnovnih učesnika polimerizacije u perkolacionom procesu

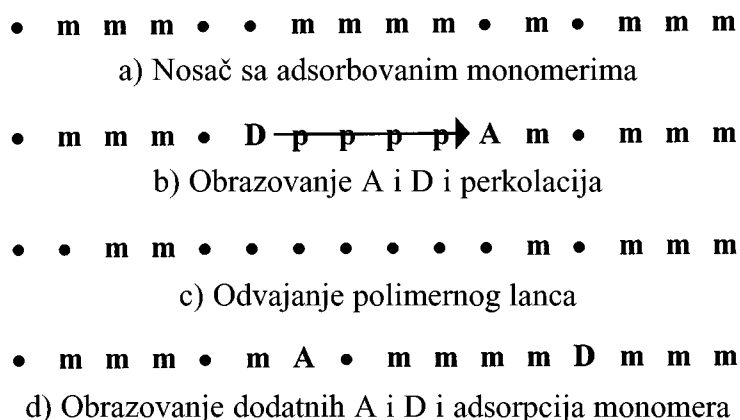
Veoma je dobro poznato /51,53,133,134/ da redosled dodavanja komponenti ima veliki uticaj na kinetiku polimerizacije (pojava i trajanje indukcionog perioda, oblik krive prinos-vreme polimerizacije, profil krive brzine polimerizacije-vreme, ukupni prinos polimera itd.) kao i na strukturu polimernog lanca. Ovi uticaji ne mogu biti objašnjeni primenom mehanizma insertacije, ali se mogu veoma dobro objasniti pomoću perkolacionih procesa na površini nosača. Od redosleda dodavanja hemijskih komponenti u reaktor zavisi kojim re-

dosledom će doći do nastajanja učesnika perkolacije i odvijanje osnovnih događaja perkolacije. Može se reći da ono što je u realnim eksperimentima redosled dodavanja komponenti u reaktor, to je u perkolacionim procesima redosled nastajanja učesnika perkolacije.

Ukoliko je obrazovanje donora i akceptora (reakcije 3 i 5, slika 19) na nosaču završeno pre dodatka monomera (kao što je to predpostavljeno na slici 24), redosled nastajanja učesnika perkolacije se može prikazati kao: Nosač + aktivni centri (akceptor + donor) + monomer; kraće **SAM-redosled** (support + active centres + monomer).

Ukoliko se prvo nosač više ili manje zasiti monomerom (slika 28a), a zatim sledi dodavanje ostalih komponenti, npr. prekursor od prelaznog metala i redukcionog agens, koji obrazuju akceptore i donore koji se pričvršćuju na praznim mestima između grozdova monomera (slika 28b) – redosled nastajanja učesnika perkolacije može se prikazati kao: nosač + monomer + aktivni centri (akceptor + donor); kraće **SMA-redosled** (support + monomer + active centres). Prenos naelektrisanja i polimerizacija monomera počinju gotovo u istom momentu, kada se obrazuju aktivni centri, ukoliko je početna koncentracija monomera velika. Nakon odvajanja polimera (slika 28c), deo površine postaje slobodan. S obzirom da se akceptori i donori neprestano (kontinualno) obrazuju (pomoću reakcija 3 i 15, na slici 19) oni će biti pričvršćeni na tom oslobođenom delu površine istovremeno sa daljom adsorpcijom monomera (slika 28d).

Početna površinska koncentracija monomera, brzina adsorpcije monomera, brzina obrazovanja akceptora i donora kao i njihova površinska koncentracija koja je vremenski zavisna, imaju jak uticaj na perkolacione procese i naročito na kinetiku polimerizacije i strukturu polimera /92/.



Slika 28. Koraci perkolacije ukoliko je redosled učesnika perkolacije: nosač + monomer + aktivni centar (simboli isti kao u slici 24).

3. Simulacija polimerizacije primenom perkolacionog modela

Da bi se potpuno razumeo perkolacioni model mehanizma polimerizacije pomoću jedinjenja od prelaznih metala, neophodno je promeniti ustaljeni način razmišljanja o hemijskim procesima polimerizacije, a to je ono što je najteže. (Perkolaciona teorija je veoma mlada matematička i fizička disciplina koja se bavi izučavanjem kritičnih fenomena. Kritične fenomene odlikuje kritična tačka u kojoj neko svojstvo sistema doživljava nagle promene.)

Sam perkolacioni model je vrlo jednostavan i kada se prihvati novi način razmišljanja o polimerizaciji primenom perkolacionih principa, eksperimentalne činjenice koje su bile neobjašnjive mehanizmom insercije postaju objašnjive.

U prihvatanju novog načina razmišljanja veliku ulogu ima kompjuterski program »Lattice«, koji je upravo svojom mogućnošću vizuelnog praćenja toka polimerizacije omogućio da se neki problemi razjasne, pa je u narednom poglavlju dat detaljniji opis ovog programa koji je urađen na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu u saradnji sa Tehničkim fakultetom /132/.

3.1 Opis kompjuterskog programa »Lattice«

Poslednjih godina računari se sve više koriste za simulaciju raznih fizičkih i hemijskih procesa. Predloženi perkolacioni model polimerizacije olefina i oksido-redukcije prelaznih metala koji se odvijaju na Ziegler-Natta sistemima može se vrlo jednostavno simulirati pomoću računara. Primenom Monte-Carlo simulacionih principa, napravljen je novi specifični program »Lattice« /132/ namenjen za računarsku simulaciju polimerizacije pomoću jedinjenja od prelaznih metala primenom perkolacionog modela.

Ovaj program omogućuje simulaciju polimerizacije u širokom opsegu radnih uslova. Postoji veliki broj parametara simulacije koji se mogu zadati i menjati da bi se proučavali uticaji različitih uslova polimerizacije iz realnih eksperimenata.

Osnovni parametri simulacije koji moraju biti zadati pri svakom izvođenju simulacije definisani su na osnovu osnovnih učesnika (nosač, aktivni centri, monomer) i događaja (nastajanje aktivnih centara, adsorpcija monomera, nastajanje grozda monomera, stvaranje pre-

mošćenja između akceptora i donora, perkolacija, deaktivacija aktivnih centara i simultana polimerizacija, odvajanje polimera sa nosača) u perkolacionom procesu, a to su:

- tip i dimenzije nosača tj. broj adsorpcionih mesta
- broj aktivnih centara (akceptori i donori) na nosaču
- redosled nastajanja osnovnih učesnika u perkolacionom procesu (SAM ili SMA)

U slučaju zadatog redosleda SMA (nosač + monomer + aktivni centar) neophodno je definisati sledeće:

- stepen pokrivenosti površine pre dodatka aktivnih centara,
- brzinu obrazovanja aktivnih centara.

Neophodno je naglasiti da je polimerizacija vremenski zavisna proces, a da se realno vreme polimerizacije izražava u sekundama, minutima ili satima. Proces simulacije je takođe vremenski zavisna proces, ali se vreme simulacije izražava kao Monte-Carlo vreme tzv. MCST (Monte-Carlo Step Time). **Jedinično vreme simulacije** odgovara broju pokušaja adsorpcije monomera koji je jednak broju adsorpcionih mesta na površini nosača.

Kao što je već napomenuto prema perkolacionom modelu polimerizacije, mesto odvijanja polimerizacije je površina nosača. Zato, pre početka izvođenja simulacije prvo je neophodno definisati **tip i dimenzije nosača**. U programu je površina nosača predstavljena kao ravan na kojoj su prema nekom geometrijskom redosledu raspoređene tačke rešetke. Program pruža mogućnost izbora šest tipova rasporeda tačaka na nosaču (slika 26): heksagonalni raspored (hexagonal), kvadratni raspored (square), trougani raspored (triangular), linijski raspored (linear), razgranati raspored (branched), nasumično umreženi raspored (crosslinked). Nakon toga se definiše veličina nosača tj. broj tačaka po dužini i širini nosača, što u simulaciji polimerizacije predstavlja broj adsorpcionih mesta (tj. mesta na kojima dolazi do adsorpcije monomera odnosno obrazovanja aktivnih centara). Najveća moguća dimenzija nosača zavisi od konfiguracije računara. Do sada je simulacija polimerizacije uspešno izvedena sa 36 miliona tačaka.

Broj aktivnih centara (akceptora i donora) se definiše preko odnosa zadatih aktivnih centara i broja adsorpcionih mesta. U programu je moguće definisati da li će obrazovanje aktivnih centara biti završeno pre adsorpcije monomera ili nakon početne adsorpcije monomera ili će se istovremeno dešavati obrazovanje aktivnih centara i adsorpcija monomera. Ovo je u programu definisano kao **brzina aktivacije prelaznog metala** koja može biti zadata kao linearna ili eksponencijalna funkcija vremena. Brzina aktivacije prelaznog metala u stvari predstavlja vrednost jediničnog vremena za koje će doći do aktivacije 50% zadate količine prelaznog metala i raspoređivanja aktivnih centara po nosaču.

Simulacija ponašanja monomera obuhvata adsorpciju monomera na nosač, tako da monomeri prilaze nosaču na slučajno odabranim mestima. Ako je mesto prazno, tada može doći do adsorpcije monomera na nosač. Ukoliko je mesto zauzeto, monomer se vraća na početnu poziciju i drugi monomer traži slobodno mesto. Adsorpcijom monomera, na nosaču se stvaraju grozdovi monomera koji mogu biti nalelektrisani (akceptorski ili donorski) ili neutralni. Naelektrisani grozdovi (donorski ili akceptorski) nastaju ako se monomer adsorbuje pored donora ili akceptora ili pored nekog drugog grozda monomera (koji je spojen sa akceptorom ili donorom). Ukoliko se monomer adsorbuje pored grozda monomera koji nije spojen sa akceptorom ili donorom nastaje neutralni grozd. Na taj način grozdovi

monomera rastu. U jednom trenutku akceptorski i donorski grozdovi se približe jedan drugom na nekom mestu na nosaču i adsorpcijom jednog monomera dolazi do povezivanja grozdova tj. akceptora i donora, pri čemu dolazi do deaktivacije dva različita aktivna centra i obrazovanja polimernog lanca i njegovog odvajanja. Taj trenutak se naziva **momenat perkolacije**. Pri tome potrebno je naglasiti da se povezivanje aktivnih centara odvija najkraćim mogućim putem što se naziva **perkolationa staza**. Program se zaustavlja kada se neutrališe unapred proizvoljno zadati broj aktivnih centara.

Ukoliko je zadat redosled dodavanja komponenti SMA tj. adsorpcija monomera predhodi nastajanju aktivnih centara na nosaču, tada se zadaje **vreme adsorpcije monomera** od koga zavisi stepen pokrivenosti nosača monomerom pre dodataka aktivnih centara. Vreme adsorpcije monomera predstavlja vrednost jediničnog vremena u kojem će doći do adsorpcije monomera pre početka stvaranja aktivnih centara.

Pored ovih osnovnih parametara polimerizacije, program omogućuje i simulaciju niza drugih parametara sa namerom da se što više postignu realni uslovi u reaktoru od kojih su najvažniji:

- verovatnoća adsorpcije i desorpcije monomera
- koncentracija prenosioca aktivnosti
- odvijanje ili zadržavanje deaktiviranih aktivnih centara na nosaču
- koncentracija prepreka na nosaču
- odnos broja akceptorskih i donorskih aktivnih centara
- vreme za koje polimer ostaje vezan na nosaču

Program Lattice omogućuje simulaciju uticaja temperature i pritiska posredno preko dejstva koji ove promene uzrokuju na reagujuće komponente i ponašanje sistema. (npr. pri simulaciji uticaja temperature polazi se od pretpostavke da će biti brže stvaranje aktivnih centara odnosno vezivanja metalocena i aktiacija sa MAO, a pri simulaciji pritiska polazi se od pretpostavke da će se pri višim pritiscima vezati više monomera za nosač itd.)

Program omogućuje vizuelno praćenje toka polimerizacije na ekranu, te izdavanje i čuvanje rezultata simulacije. Rezultati simulacije kao što su prinos polimera (P), brzina polimerizacija (Rp), srednji brojni (Xn) i maseni stepen polimerizacije (Xw), raspodela molekulskih masa (Xw/Xn), broj stvorenih lanaca (n), stepen deaktivacije prelaznih metala itd, prikazuju se tabelarno (tabela 6) i grafički pomoću nekog aplikacionog programa za obradu podataka (Excel ili QuattroPro), što omogućuje upoređivanje rezultata simulacije sa stvarnim eksperimentima (tabela 6).

Brzina polimerizacije se prikazuje kao priraštaj prinosa (broj polimerizovanih molekula monomera) po početnom broju aktivnih centara i priraštaju vremena:

$$R_{pol} = \Delta P / [(AC^+ + AC^-) \times \Delta \tau] \quad (22)$$

R_{pol} – brzina polimerizacije (molekula monomera/molekulaMt/MCTS)

ΔP – priraštaj prinosa, priraštaj broja polimerizovanih molekula monomer

AC^+ i AC^- – početni broj akceptorskih i donorskih aktivnih centara

$\Delta \tau$ – priraštaj vremena, MCST

Tabela 6. Tabela prikaz uslova i rezultata polimerizacije na kompjuteru

Date:	March/14/2004
Lattice type:	Hexagonal
Surface:	25000000
Time scale:	1
AC+[%Al]:	1600
AC-[%Al]:	1600
Supp-Mon-Cat	
Mon. adsorption time:	1.2
AC approach is exponential.	
Half AC approach time:	0.1
Mon. absorption prob.[%]:	100
Mon. desorption prob.[%]:	0
Monomer conc.[%]:	100
AT absorption prob.[%]:	100
Segment length:	5

t	P	Rpol	Xn	Xw	u	n	AC ⁺	AC ⁻	
1.20E+00		5225	0,14	5225	5225	1	1	15625	15625
	1.3	1073885	343.64	252.03	825.32	3.27	4261	11360	11360
	1.4	1579362	161.75	208.28	640.25	3.07	7583	8034	8034
	1.5	2010830	138.07	199.15	561.12	2.82	10097	5516	5516
	1.6	2397994	123.89	200.89	523.77	2.61	11937	3675	3675
	1.7	2751303	113.06	207.85	511.23	2.46	13237	2375	2375
	1.8	3049393	95.39	217.05	520.56	2.4	14049	1563	1563
	1.9	3299299	79.97	226.58	542.05	2.39	14561	1051	1051
1.97E+00		3494773	89.6	235.66	584.48	2.48	14830	782	782

3.2 Povezivanje eksperimentalnih parametara polimerizacije sa osnovnim parametrima u programu »Lattice«

Da bi se u potpunosti razmeo mehanizam polimerizacije perkolacijom naelektrisanja, neophodno je poznavati fizički smisao osnovnih parametara polimerizacije u programu »Lattice tj. povezati ih sa realnim eksperimentalnim parametrima.

Definišući tip i dimenzije nosača definiše se u stvari polje odigravanja reakcije tj. broj adsorpcionih mesta na kojima će doći do vezivanja monomera i aktivnih centara te način raspoređivanja, što zavisi od izabranog geometrijskog modela. Od načina raspoređivanja monomera i aktivnih centara zavisice izgled perkolacione staze. Predloženi geometrijski rasporedi potekli su od kristalnih struktura nosača iz realnih sistema, površina kristala TiCl₃

(klasični ZN sistemi) ili $MgCl_2$ (noviji ZN sistemi), odnosno MAO (kod metalocenskih sistema) kao i iz struktura nekih drugih nosača silicijumdioksida, aluminijumoksida, grafita.

Kao što je već pomenuto, prelazni metal predstavlja samo katalitički prekursor koji postaje aktivni centar posle reakcije sa kokatalizatorom, kada dolazi do alkilovanja prelaznog metala (slika 19) i njegovog vezivanja za nosač. Takođe je pomenuto, da se pored reakcije alkilovanja dešavaju i reakcije redukcije prelaznog metala što dovodi do toga da se atomi prelaznog metala nalaze istovremeno u više oksidacionih stanja i da su razdvojeni na nosaču. Kod klasičnih Ziegler-Natta sistema u prisustvu jedinjenja aluminijuma dolazi do redukcije Ti^{+4} do nižeg oksidacionog stanja. Poznato je da kod metalocenskih sistema sam metalocen nije aktivan i da se aktivni centri obrazuju tek u reakciji sa MAO kada dolazi do redukcije Zr^{+4} do Zr^{+3} i Zr^{+2} . To u stvari znači da je predhodno potrebno da dođe do nastanka aktivnih centara da bi polimerizacija uopšte mogla da počne. Ovo stvaranje aktivnih centara može da bude brže ili sporije i može da se odvija pre dodatka monomera ili posle.

Veoma bitna opcija je i vreme adsorpcije monomera. Sa ovom opcijom se definiše stepen popunjenosti površine nosača monomerom pre početka polimerizacije koji može biti veći ili manji. Stepem popunjenosti nosača monomerom definiše veličinu grozdova monomera koji nastaju na nosaču. Sa aspekta perkolacione teorije veoma je bitno znati stepen popunjenosti nosača monomerom tj veličinu grozdova jer je on u tesnoj vezi sa pragom perkolacije (termin proističe iz samih osnova perkolacione teorije) /114/. Brzina nastajanja aktivnih centara i vreme adsorpcije monomera definišu način odvijanja osnovnih događaja perkolacije u programu »Lattice« što u realnim eksperimentima opet zavisi od redosleda doziranja komponenata u reaktor. **Prag perkolacije** predstavlja najniži stepen popunjenosti nosača monomerom koji omogućuje uspostavljanje perkolacije tj. perkolacione staze. Prag perkolacije je različit za različite tipove nosača (tj geometrijskog rasporeda adsorpcionih mesta) i iznosi 50% za trougaoni raspored, 59% sa kvadratni raspored, 70% za heksagonalni raspored /114/.

3.3 Prenošnje redosleda doziranja komponenti iz realnih eksperimenata u program »Lattice«

Za razumevanje perkolacionog modela polimerizacije, redosled doziranja komponenti tj. redosled nastajanja učesnika perkolacije je od ključnog značaja. U zavisnosti od redosleda doziranja reagujućih komponenti, u reaktoru će postojati različiti uslovi na početku reakcije (da li reakcija započinje ispod ili iznad perkolacionog praga sa većim ili manjim brojem aktivnih centara itd) i sa aspekta perkolacione teorije ima veliki značaj na dalji tok polimerizacije kao i na rezultate polimerizacije (prinos, brzinu polimerizacije, raspodelu molekulskih masa, maseni i brojni stepen polimerizacije itd). Do sada je već pomenuto da sa aspekta perkolacionih procesa postoje dva redosleda nastajanja učesnika u perkolacionom procesu: SAM (nosač + aktivni centar + monomer) i SMA (nosač + monomer + aktivni centar). U daljem tekstu je prikazano na koji način se redosled nastajanja učesnika perkolacionog procesa povezuje sa realnim eksperimentima tj. redosled doziranja komponenti tumači sa aspekta perkolacionog mehanizma.

Kod klasičnih ZN sistema gde se na površini nosača već nalaze vezani atomi prelaznog metala, kao što je to slučaj kada sam kristal $TiCl_3$ predstavlja nosač, ili kod novijih generacija ZN sistema gde je nosač magnezijumhlorid na koji je predhodno nanešen titanij (ovaj sistem se naziva katalizator), pružavanjem realnih eksperimenata, uočeno je da redosledi doziranja komponenti mogu biti sledeći:

I Realni eksperiment: (nosač + prelazni metal + trietilaluminijum) + monomer
Perkolacioni model: SAM

U ovom slučaju trietilaluminijum se dodaje zajedno sa prelaznim metalom i nakon nekog vremena uvodi se monomer koji može biti dodat odjednom ili se uvodi pod konstantnim pritiskom u toku reakcije. Kao početak polimerizacije smatra se dodatak poslednje komponente koja učestvuje u reakciji. U ovom slučaju je to monomer. Sa aspekta perkolacionog koncepta, to znači da je trietilaluminijum stupio u reakciju sa prelaznim metalom i izvršio redukciju Ti do nižih oksidacionih stanja. Znači došlo je do stvaranja aktivnih centara i njihovog raspoređivanja na nosaču pre dodavanja monomera. Adsorpcija monomera na nosač, može biti brža ili sporija što zavisi od načina uvođenja (celokupna količina odjednom ili postepeno pod konstantnim pritiskom), od pritiska, temperature, tipa monomera i niz drugih parametara (ove parametre takođe je moguće definisati u programu).

II Realni eksperiment: (nosač + prelazni metal + monomer) + trietilaluminijum
Perkolacioni model: SMA

Pri ovakvom redosledu doziranja u reaktor se uvodi nosač na koji je već nanešen prelazni metal zajedno sa monomerom, a nakon izvesnog vremena dodaje se trietilaluminijum. Ovde se pod početkom polimerizacije smatra dodatak trietilaluminijuma koji vrši aktivaciju prelaznog metala. Sa aspekta perkolacionog mehanizma, to znači da se na nosaču već nalaze adsorbovani monomeri, tj. da je nosač zasićen sa monomerom i da je stepen popunjenosti nosača monomerom velik pre početka polimerizacije (iznad perkolacionog praga). (Stepen popunjenosti nosača monomerom se u programu definiše opcijom vreme adsorpcije monomera.) Do polimerizacije doćiće tek nakon stvaranja aktivnih centara tj. nakon dodavanja TEA. U ovakvom slučaju, moguće je da brzina stvaranja aktivnih centara bude veća ili manja što opet zavisi od niza drugih parametara.

Međutim, uobičajeno je da se u reaktor monomer uvodi pod konstantnim pritiskom u toku reakcije, te je redosled doziranja komponenti sledeći:

III Realni eksperiment: (nosač + prelazni metal) + trietilaluminijum + monomer
Perkolacioni model: SMA

U reaktor se uvodi nosač sa prelaznim metalom, zatim trietilaluminijum, a potom monomer. Ovde se za početak polimerizacije smatra početak uvođenja monomera. Glavna razlika u odnosu na redosled doziranja II je u stepenu popunjenosti nosača monomerom pre po-

četka polimerizacije. Sa aspekta perkolacionog mehanizma pri ovakvom redosledu doziranja se istovremeno dešava adsorpcija monomera na nosač i stvaranje aktivnih centara. Brzina stvaranja aktivnih centara može biti veća ili manja, ali se početak polimerizacije odvija pri malom stepenu popunjenosti nosača monomera (ispod perkolacionog praga).

Kod metalocenskih sistema proučavanjem realnih eksperimenata uočena su dva redosleda doziranja reagujućih komponenti u reaktor u koji je predhodno dodat rastvarač:

IV Realni eksperiment: MAO + metalocen + monomer

Perkolacioni model: SAM

U ovom redosledu doziranja se u reaktor sa rastvaračem prvo dodaje MAO, pa metalocen. Metalocen se prvo absorbuje na MAO, a zatim stupa u reakciju sa MAO i dolazi do stvaranja aktivnih centara. U zavisnosti od brzine aktivacije metalocena tj. reakcije metalocena i MAO, na MAO kao nosaču biće raspoređen veći ili manji broj aktivnih centara pre dodatka monomera. U ovom slučaju reakcija započinje dodatkom monomera koji se absorbuje na prazna mesta MAO nosača. Ovaj redosled doziranja je veoma sličan redosledu doziranja kod Ziegler-Natta sistema pod brojem I.

V Realni eksperiment: MAO + monomer + metalocen

Perkolacioni model: SMA

U ovom redosledu doziranja u reaktor sa rastvaračem dodaje se MAO, pa monomer. Monomer se absorbuje na MAO. Kod metalocenskih sistema uočeno je da se monomer uvođi u reaktor pod konstantnim pritiskom u toku odvijanja reakcije. To znači da stepen popunjenosti MAO pre dodatka metalocena može biti različit (veći ili manji). Reakcija započinje dodatkom metalocena koji se prvo absorbuje na prazna mesta MAO, a potom stupa u reakciju sa MAO. Brzina nastajanja aktivnih centara može biti različita (manja ili veća i zavisiti od niza drugih parametara, temperature, pritiska, tipa metalocena). Ovaj redosled doziranja veoma je sličan redosledu doziranja III kod klasičnih Ziegler-Natta sistema.

4. Produktivnost prelaznog metala (P_{Mt}) i produktivnost nosača (P_S)

Uobičajeno je da se aktivnost katalizatora prikazuje kao prinos polimera po jediničnoj masi prelaznog metala tj kao produktivnost prelaznog metala $P_{Mt} = (\text{molovi polimerizovanog monomera})/(\text{mol Mt})$ ili kao prinos polimera po jediničnoj masi nosača tj. kao produktivnost nosača $P_S = (\text{molovi polimerizovanog monomera})/(\text{molovi nosača})$. Eksperimentalni rezultati pokazuju da sa smanjivanjem početne površinske koncentracije prelaznog metala na nosaču P_{Mt} ima veće vrednosti, a P_S manje vrednosti.

Već je ranije objašnjeno da /43/ je uloga nosača da pričvrsti i razdvoji jone prelaznih metala (slika 7) i tako spreči njihovu deaktivaciju bimolekulskim procesima (reakcija 17). Što je veća razdaljina prelaznih metala na površini – to je sporija deaktivacija. Prema tome, moguće je pretpostaviti da će smanjivanje površinske koncentracije Mt dovesti do porasta P_{Mt} . Isto tako, moguće je pretpostaviti da će razdvajanje Mt na površini nosača za nekoliko adsorpcionih mesta biti sasvim dovoljno da spreči potpunu deaktivaciju, ako se ona ostvaruje po reakciji 17.

Međutim empirijska je činjenica da su dobijene najveće vrednosti za P_{Mt} ako su Mt joni razdvojeni sa nekoliko stotina ili čak nekoliko hiljada adsorpcionih mesta npr. optimalni odnos Al/Zr kod metalocen/MAO sistema je između 5000 i 10000 /40/. Objavljeno je da je maksimalna produktivnost postignuta kod ekstremno visokih odnosa Al:Zr od 150 000:1 ili čak 500 000:1 sa veoma malim koncentracijama metalocena od 10^{-7} i 10^{-9} M. Ove empirijske činjenice ne mogu biti razjašnjene po klasičnoj teoriji Ziegler-Natta polimerizacije koja se zasniva na Arlaman-Cossee-ovom mehanizmu insertacije.

Međutim, ove empirijske činjenice se mogu veoma jednostavno predvideti pomoću mehanizma polimerizacije perkolacijom naelektrisanja.

U nameri da se prikažu osnovni principi perkolacionog modela, prvo je urađen proračun prinosa polimerizacije za pojednostavljen model koji predviđa osnovne trendove rezultata i uticaje površinske koncentracije aktivnih centara na P_{Mt} i P_S . Nakon toga, biće dato predviđanje trendova rezultata produktivnosti pomoću kompjuterske simulacije. Zatim su prikazani empirijski rezultati koji potvrđuju navedena predviđanja, te su data teoretska i praktična tumačenja produktivnosti.

Neophodno je naglasiti da se proračun i kompjuterska simulacija zasnivaju na teoriji aktivnih katalitičkih ansambala koju je razvio Kobozev 1939. godine /135,136/. Kobozev je kao aktivne centre katalize posmatrao ansamble sastavljene od atoma katalitički aktivnih

metala. Po njemu je ukupna površina nosača podeljena na pojedine oblasti koje su odvojene energetskim barijerama, a u tim oblastima se grupišu aktivni ansambli tj. katalitički aktivni centri. Ukupna aktivnost katalizatora je funkcija stepena pokrivenosti površine metalom i raspodele aktivnih centara po oblastima.

Razlika između teorije Kobozeva i perkolacionog modela je upravo u definisanju aktivnih centara. Po teoriji Kobozova svi aktivni centri su istovetni, a po perkolacionom modelu kao aktivne centre razlikujemo akceptore i donore, a aktivni ansambl predstavlja par prelaznih metala: akceptor (A) i donor (D). Primenjujući teoriju Kobozev-a na perkolacioni model kao aktivni ansambli može se predstaviti par akceptor-donor koji se raspoređuju po pojedinih oblastima površine nosača. Iz tog razloga nemoguće je direktno primeniti jednačine izvedene u teoriji aktivnih ansambala već je aktivnost katalizatora izvedena na osnovu predviđanja trendova rezultata pomoću proračuna i kompjuterske simulacije.

4.1 Predviđanje trendova produktivnosti prelaznog metala (P_{Mt}) i produktivnosti nosača (P_S) pomoću matematičkog proračuna

Oznake koje su upotrebljene za tumačenje proračuna su:

n_A – broj akceptora

n_D – broj donora

n_{Mt} – broj aktivnih centara, $n_{Mt} = n_A + n_D$

n_p – broj parova akceptora i donora na istoj adsorpcionoj osi

n_r – broj adsorpcionih osa u jednoj oblasti

n_l – broj adsorpcionih mesta na jednoj osi

n_S – broj adsorpcionih mesta u jednoj oblasti, $n_S = n_r \times n_l$

Proračun je izveden za niz zamišljenih opita za pojednostavljen perkolacioni model koji se bazira na sledećim pretpostavkama:

- polimerizacija se odvija duž kristalnih osa koje se nalaze u nekoj oblasti nosača
- u jednoj oblasti može biti više osa, ali se na svakoj osi odvija perkolacioni proces (polimerizacija) nezavisno od druge, tj. razmatra se jednodimenziona perkolacija
- broj kristalnih osa se menja u svakom koraku, što znači da se menja količina nosača
- broj adsorpcionih mesta (n_l) po jednoj osi je 24000
- broj aktivnih centara n_{Mt} je konstantan u svim opitima i iznosi 24 i uvek ima 12 akceptora (n_A) i 12 donora (n_D)
- akceptori se mogu adsorbovati samo sa leve strane, a donori samo sa desne strane kristalne ose
- proračun je izveden za nekoliko odnosa prelazni metal/nosač npr. $n_{Mt}/n_S = 1/1000, 1/2000, 1/3000 \dots 1/48000$
- predpostavljen je jednodimenzionalan perkolacioni proces, most monomera nastaje između A i D koji su imobilisani na istoj adsorpcionoj osi
- redosled nastajanja učesnika perkolacije je SAM, tj. svi aktivni centri su pričvršćeni i aktivirani pre dodatka monomera

1. opit ($n_M/n_S = 1/1000$)

Predpostavimo da se u jednoj oblasti nalazi jedna kristalna osa (slika 29) po kojoj je raspoređeno 24 aktivna centra i to 12 akceptora sa leve strane (A12, A11, A10, A9...A1) i 12 donora sa desne strane (D1, D2, D3.....D12) i to tako da je rastojanje između susednih akceptora i donora 1000 adsorpcionih mesta. Jedino između akceptora A1 i D1 rastojanje iznosi 2000 adsorpcionih mesta. Prema mehanizmu perkolacije, prvo će doći do prenosa naelektrisanja između najbližih akceptora i donora tj. do neutralizacije akceptora A1 i donora D1 pri čemu nastaje polimer od 2000 monomera. Nakon toga, neutrališe se akceptor A2 i donor D2 i nastaje polimer od 4000 monomera. Neutralizacija aktivnih centara se nastavlja dok se ne potroši poslednji akceptor A12 i donor D12 kada nastaje najduži polimerni lanac od 24000 monomera. Ukupno dobijeni prinos polimera iznosi 156000. U ovom slučaju je $P_{Mf}=156000/24$, a $P_S=156000/24000=6.5$; za ovaj opit i sve naredne rezultati su prikazani u tabeli 7.

2. opit ($n_M/n_S = 1/2000$)

U jednoj oblasti nalaze se dve ose. Sada je na svakoj osi raspoređeno po 12 aktivnih centara ($n_{Mt} = 12$) tj. po 6 parova akceptora i donora ($n_p = 6$). Rastojanje između susednih akceptora i donora 2000 adsorpcionih mesta, a između akceptora A1 i D1 je 4000 adsorpcionih mesta. Ukupan prinos polimera iznosi 168000.

3. opit ($n_M/n_S = 1/3000$)

U jednoj oblasti nalazi se 3 ose. Na svakoj osi raspoređeno je 8 aktivnih centara ($n_{Mt} = 8$) tj. 4 para akceptora i donora ($n_p = 4$). Rastojanje između susednih akceptora i donora je 3000 adsorpcionih mesta odnosno 6000 između A1 i D1. Ukupan prinos polimera iznosi 180000.

4. opit ($n_M/n_S = 1/4000$)

U jednoj oblasti nalazi se 4 ose. Na svakoj osi raspoređeno je 6 aktivnih centara ($n_{Mt} = 6$) tj. 3 para akceptora i donora ($n_p = 3$). Rastojanje između susednih akceptora i donora je 4000 adsorpcionih mesta, odnosno 8000 između A1 i D1. Ukupan prinos polimera iznosi 192000.

5. opit ($n_M/n_S = 1/6000$)

U jednoj oblasti nalazi se 6 osa. Na svakoj osi raspoređeno je po 4 aktivna centra ($n_{Mt} = 4$) tj. 2 para akceptora i donora ($n_p = 2$). Rastojanje između susednih akceptora i donora je 6000 adsorpcionih mesta, odnosno 12000 između A1 i D1. Ukupan prinos polimera iznosi 216000.

6. opit ($n_M/n_S = 1/8000$)

U jednoj oblasti nalazi se 8 osa. U ovom slučaju ne može više biti jednak broj parova aktivnih centara na svakoj osi. Predpostavljeno je da se na 4 ose nalaze po dva para ($n_p = 2$) i da je rastojanje između svih susednih akceptora i donora 8000 adsorpcionih mesta. Zatim je predpostavljeno da se na sledeće 4 ose nalazi po jedan par akceptora i donora ($n_p = 1$) i da se akceptor i donor nalaze na maksimalnim rastojanjima tj. na krajevima osa tako da broj adsorpcionih mesta između njih iznosi 24000. Ukupan prinos iznosi 224000.

7. opit ($n_M/n_S = 1/12000$)

U jednoj oblasti nalazi se 12 osa i predpostavljen je idealan slučaj da se na svakoj osi nalazi raspoređen po jedan par aktivnih centara ($n_p = 1$) na maksimalnom rastojanju tj. na krajevima osa, tako da broj adsorpcionih mesta je maksimalan i iznosi 24000. Ovo je kritični momenat jer je broj parova aktivnih centara jednak broju osa koji učestvuju u polimerizaciji. Ovde se dobija maksimalan ukupni prinos polimera 288000.

8. opit ($n_M/n_S = 1/16000$)

U jednoj oblasti nalazi se 16 osa. Predpostavljen je sledeći raspored aktivnih centara: na 8 osa nalazi se po 1 par ($n_p = 1$) na maksimalnom rastojanju, na drugih osam osa se nalazi samo jedan akceptor ili jedan donor tj. ne postoji par aktivnih centara, te na tim osama prema mehanizmu perkolacije ne dolazi do polimerizacije. Prinos iznosi 192000.

9. opit ($n_M/n_S = 1/24000$)

U jednoj oblasti nalazi se 24 ose. Postoji veoma veliki broj mogućih raspoređivanja aktivnih centara. Predpostavljena su dva moguća slučaja:

I slučaj: na 6 osa je raspoređen po jedan par ($n_p = 1$) i to na maksimalnom rastojanju, 12 osa ima samo po jedan akceptor ili donor, a 6 osa je bez aktivnih centara. Ukupan prinos iznosi 144000.

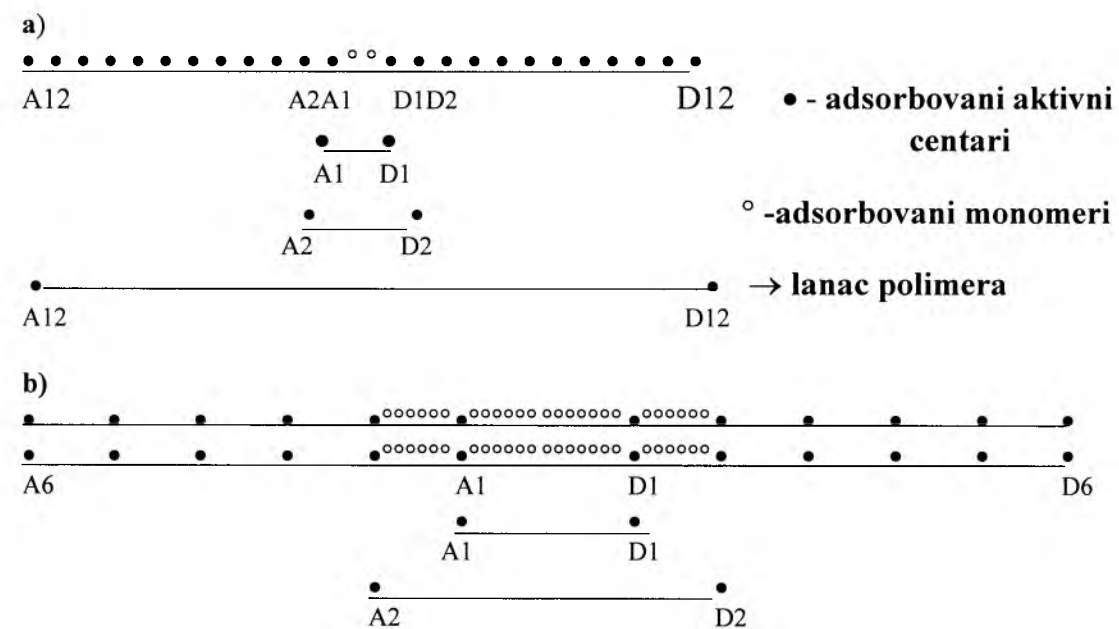
II slučaj: na 8 osa se nalazi po 1 par na maksimalnom rastojanju ($n_p = 1$), na sledećih 8 se nalazi samo akceptor ili donor i 8 osa je bez aktivnih centara. Ukupan prinos iznosi 192000.

10. opit ($n_M/n_S = 1/48000$)

Ukupan broj osa u jednoj oblasti je 48. I ovde postoji veoma veliki broj mogućih rasporeda aktivnih centara po osama. predpostavljena su sledeća dva moguća slučaja:

I slučaj: 4 ose imaju po 1 par aktivnih centara ($n_p = 1$) na maksimalnim rastojanjima, 16 osa imaju samo akceptor ili donor i 28 osa je bez aktivnih centara. Ukupan prinos iznosi 96000.

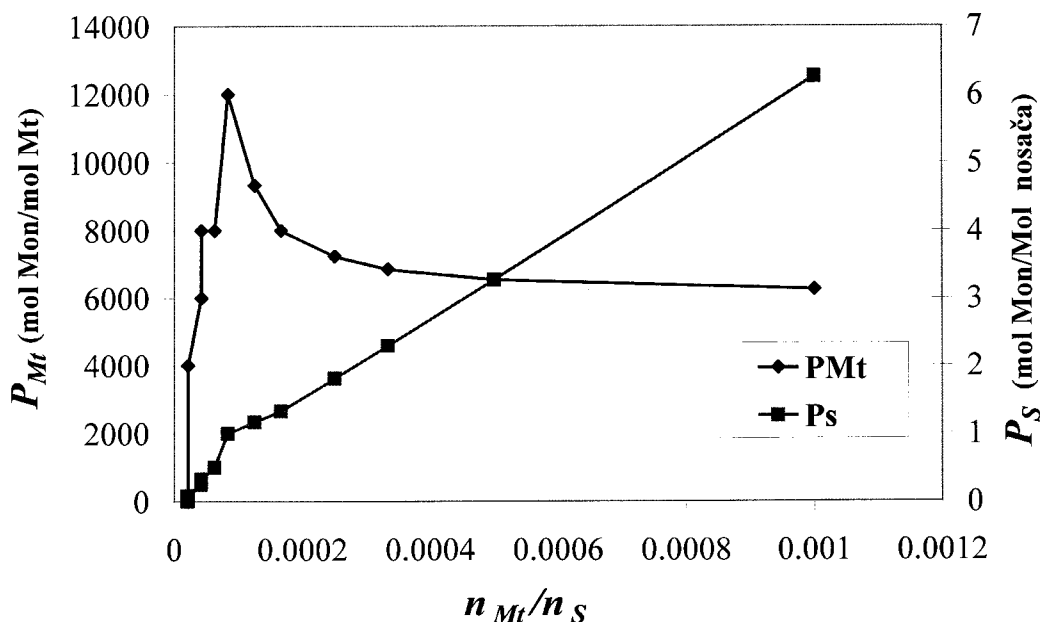
II slučaj: na 24 ose se nalazi po akceptor ili donor i 24 osa je bez aktivnih centara. U ovom slučaju je ukupan prinos jednak nuli jer se polimerizacija ne odvija niti na jednoj osi.



Slika 29. Šematski prikaz idealizovanog eksperimentalnog opita po perkolacionom konceptu

Tabela 7. Rezultati proračuna P_{Ml} i P_S

Br. opita.	Broj osa po oblasti n_r	Broj A-D parova po osi n_p	Dimenzije nosača $n_S = \sum n_r \cdot x n_l$	Prinos polimera Y (broj molekula)	Metal/ Nosač n_{Ml}/n_S (mol/mol)	P_{Ml} (molekuli monomera/atom metala)	P_S (molekul monomera/adsorpcionom mestu)
1	1	12	24000	156000	1/1000	6500	6.5
2	2	6	48000	168000	1/2000	7000	3.5
3	3	4	72000	180000	1/3000	7500	2.5
4	4	3	96000	192000	1/4000	8000	2
5	6	2	144000	216000	1/6000	9000	1.5
6	8	4 ose = 2 4 ose = 1	192000	224000	1/8000	9333	1.17
7	12	1	288000	288000	1/12000	12000	1.00
8	16	8 osa = 1 8 osa = 0	384000	192000	1/16000	8000	0.5
9	24	I slučaj 6 osa = 1	576000	192000	1/24000	8000	0.33
		II slučaj 8 osa = 1	576000	144000	1/24000	6000	0.25
10	48	I slučaj 4 ose = 1	11152000	96000	1/48000	4000	0.083
		II slučaj 0	11152000	0	1/48000	0	0



Slika 30. Uticaj površinske koncentracije aktivnih centara n_{Mt}/n_S na P_{Mt} i P_S (predviđanje trendova proračunom, podaci iz tabele 7)

Kada se rezultati proračuna navedeni u tabeli 7 prikažu grafički dobije se slika 30.

Na osnovu ovog proračuna može se zaključiti sledeće:

- Produktivnost prelaznog metala (P_{Mt}) sa povećanjem početne površinske koncentracije aktivnih centara n_{Mt}/n_S prvo raste, zatim opada (slika 30).
- Produktivnost nosača (P_S) sa povećanjem početne površinske koncentracije aktivnih centara n_{Mt}/n_S raste, ali se zapaža promena nagiba (prelom) krive pri istom odnosu n_{Mt}/n_S pri kojoj se javlja maksimum P_{Mt} .

4.2 Predviđanje trendova produktivnosti prelaznog metala (P_{Mt}) i produktivnosti nosača (P_S) pomoću kompjuterske simulacije

Predstavljeni proračun je izveden za veoma pojednostavljen i idealizovan perkolacioni model polimerizacije. U realnim sistemima je nemoguće da se akceptori i donori tako pravilno rasporede kao što je to predpostavljeno u proračunu. Veća je verovatnoća da se akceptori i donori nasumično raspoređuju duž osa.

Iz tog razloga izvedena je kompjuterska simulacija polimerizacije pomoću programa »Lattice«. Parametri simulacije su:

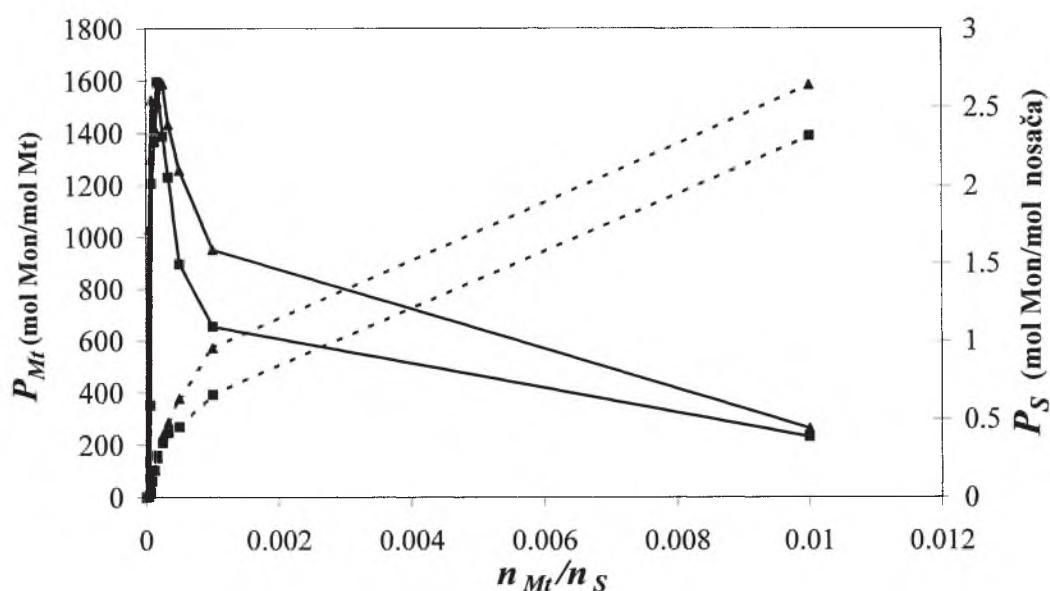
- dužina kristalne ose je 24000 adsorpcionih mesta, $n_l = 24000$
- broj kristalnih osa se menjao u svakom opitu $n_r = 3$ do 1440
- broj aktivnih centara u svakom opitu je 720 tj. broj parova n_p je 360
- raspored A i D je nasumičan

- odnos n_{Mt}/n_S se menjao od 1:100 do 1:48000 (isto kao u proračunu)
- izvedena je simulacija za dva redosleda dodavanja učesnika perkolacije (SAM = nosač-aktivni centar-monomer i za SMA = nosač-monomer-aktivni centar)

Rezultati simulacije su prikazani u tabeli 8 i grafički na slici 31. Očigledna je kvalitativna sličnost rezultata proračuna i simulacije.

Tabela 8. Rezultati kompjuterske simulacije za P_{Mt} i P_S

$n_l = 24000$			Redosled dodavanja učesnika perkolacije – SAM			Redosled dodavanja učesnika perkolacije – SMA		
$n_{Mt} = 720$								
$n_p = 360$								
Broj osa n_r	Površina $n_r \times n_l$	Odnos n_{Mt}/n_S	Prinos Y (mol)	P_{Mt} (mol/mol)	P_S (mol/mol)	Prinos Y (mol)	P_{Mt} (mol/mol)	P_S (mol/mol)
3	7200	1/100	166662	231.48	2.315	190122	264.06	2.641
30	720000	1/1000	471104	654.31	0.654	685068	951.48	0.951
60	1440000	1/2000	645229	896.15	0.448	905151	1257.15	0.628
90	2160000	1/3000	885779	1230.25	0.410	1030808	1431.68	0.477
120	2880000	1/4000	998891	1387.35	0.347	1143678	1588.44	0.397
180	4320000	1/6000	1147298	1593.47	0.266	1093674	1518.99	0.253
240	5760000	1/8000	983974	1366.63	0.171	1022880	1420.67	0.177
360	8640000	1/12000	869527	1207.68	0.100	1098723	1526.00	0.127
480	11520000	1/16000	252894	351.24	0.022	935038	1298.66	0.081
720	17280000	1/24000	971	1.35	0	741909	1030.43	0.043
1440	34560000	1/48000	0	0	0	0		0

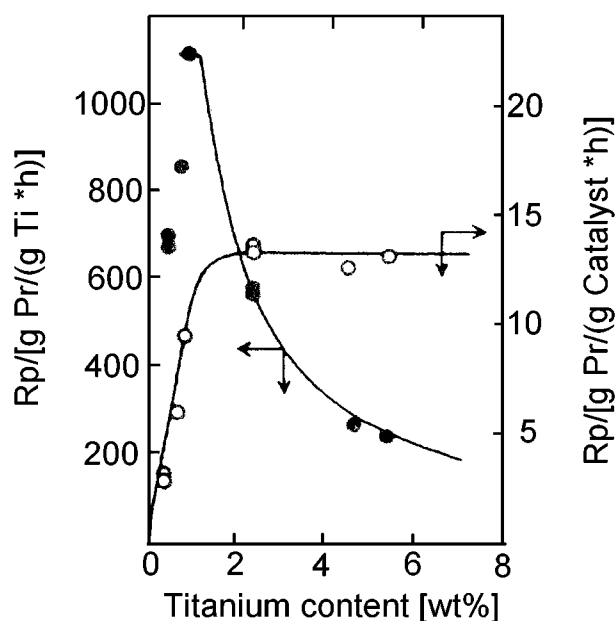


Slika 31. Uticaj površinske koncentracije aktivnih centara n_{Mt}/n_S na produktivnost metala P_{Mt} (puna linija) i produktivnost nosača P_S (isprekidana linija) za redosled dodavanja SAM (■) i SMA (▲) (rezultati predviđeni kompjuterskom simulacijom)

4.3 Eksperimentalni dokazi za predviđanje produktivnosti metala i nosača

Predviđeni trendovi produktivnosti potvrđeni su velikim brojem eksperimentalnih podataka. Ovde će biti predstavljeni samo neki objavljeni rezultati za tri tipa prekursora prelaznog metala. (U pojedinim eksperimentalnim podacima produktivnost je predstavljena po jedinici vremena polimerizacije i/ili po jediničnoj koncentraciji monomera. Međutim, budući da su eksperimenti izvođeni pri konstantnom vremenu polimerizacije i konstantnoj koncentraciji monomera, oni su uporedivi sa predviđenim rezultatima.)

Na slici 32 je predstavljena zavisnost produktivnosti od početne količine titanijuma na nosaču pri polimerizaciji propilena pomoću $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ sistema koji je bio aktiviran za $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. /137/. Slični trendovi produktivnosti su postignuti za polimerizaciju etilena pomoću sledećih sistema: $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$, $\text{TiCl}_3/\text{SiO}_2$ i $\text{VCl}_4/\text{MgCl}_2$ (Zakharov sa sar. u literaturi 51, 92), te $\text{TiCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ /45/; zatim pri polimerizaciji 1-butena pomoću sistema TiCl_4 /grafit aktivirani pomoću $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ i $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ /19/ i polimerizaciji butadiena pomoću sistema $\text{Ni}(\eta^3 - \text{C}_3\text{H}_5)_2/\text{SiO}_2$ i $[(\eta^3 - \text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}]_2/\text{SiO}_2$ /92/.

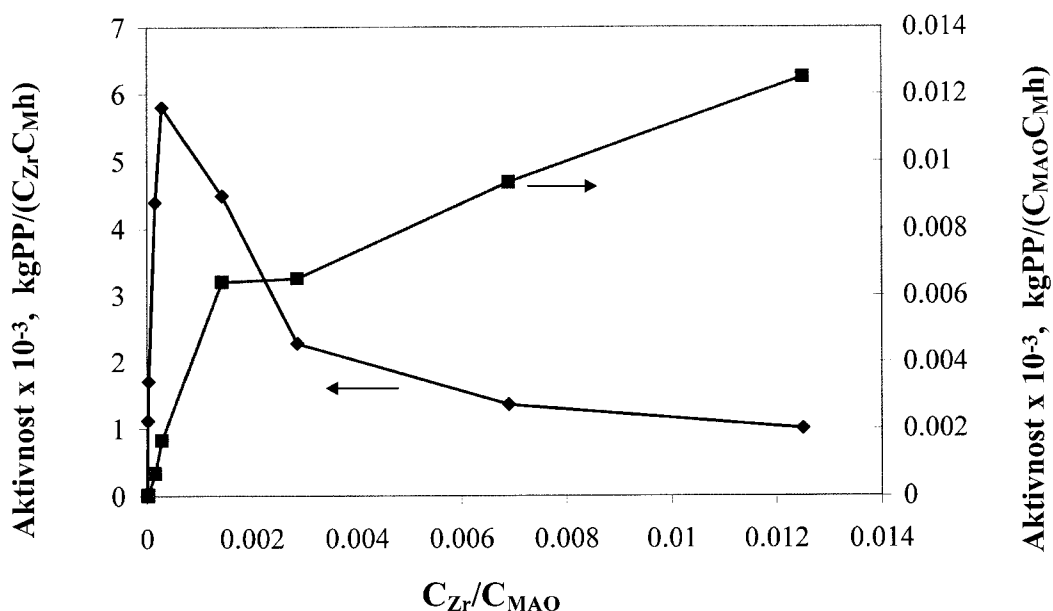


Slika 32. Produktivnost sistema $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ pri polimerizaciji propilena /137/

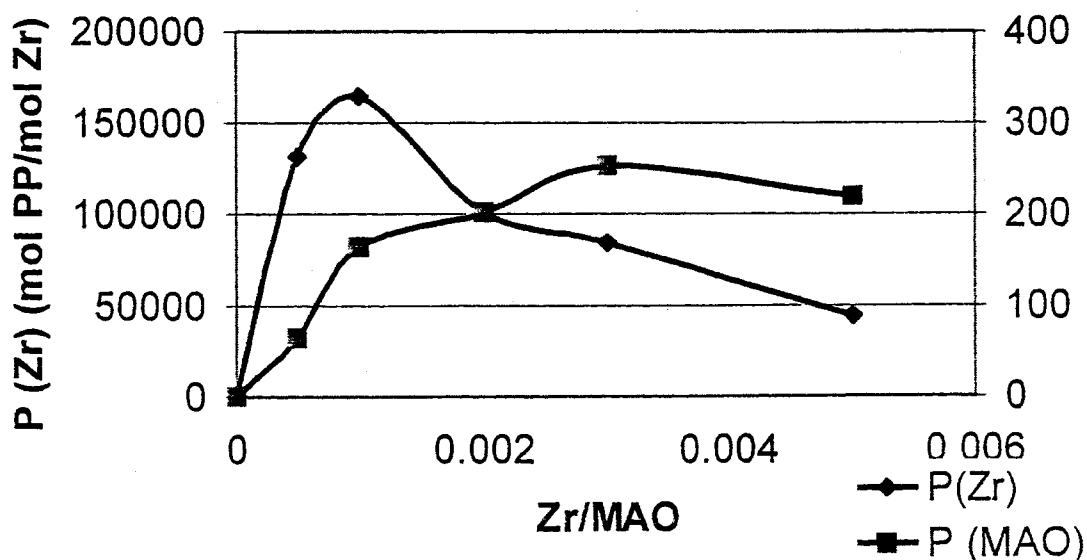
Pomoću numeričkih eksperimentalnih podataka /15/ izračunata je produktivnost metala (P_{Zr}) i nosača (P_S) pri polimerizaciji propilena pomoću sistema rac-eten bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)cirkonijumdihlorida/metilaluminoksana (slika 33). Gotovo isti trend rezultata produktivnosti, dobijen je upotrebom podataka polimerizacije propilena pomoću sistema $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (slika 34) /138/ i upotrebom podataka polimerizacije etilena istog sistema $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (slika 35) /84/.

Isto tako, isti trend rezultata dobija se i pri polimerizaciji stirena pomoću sistema $\text{CpTiCl}_2(\text{OiPr})/\text{MAO}$ (slika 36) /139/.

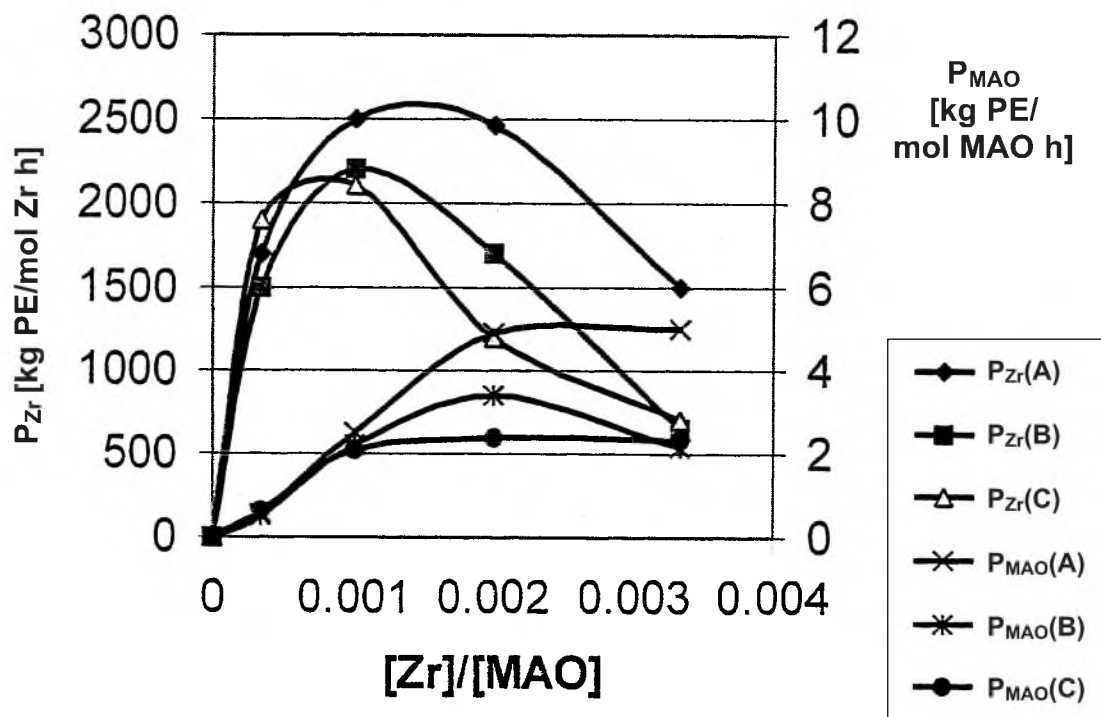
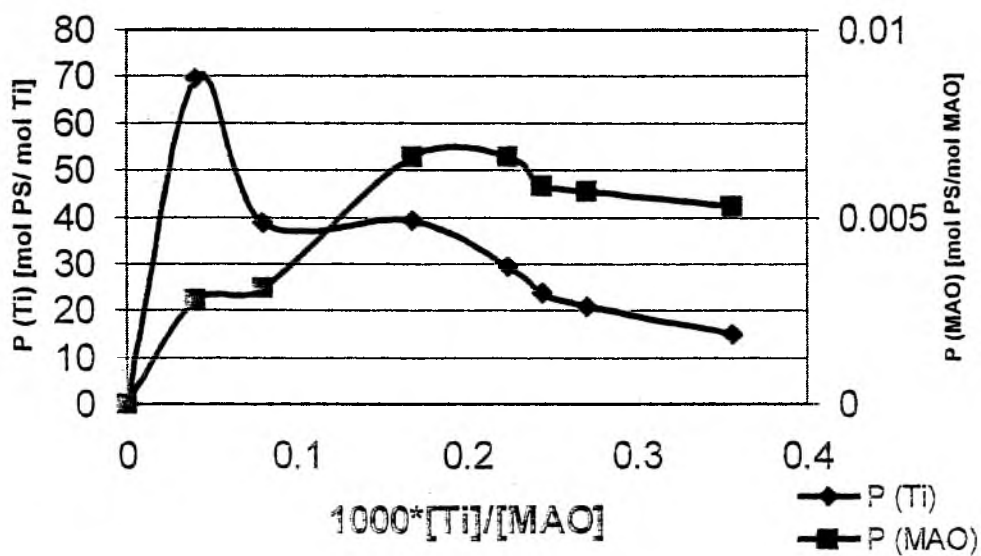
Na slici 37 predstavljen je uticaj sadržaja hroma na produktivnost metala i nosača pri polimerizaciji etilena /105/. (Krive su istog oblika kao i kod predhodnih primera, samo je ovde korišćena logaritamska podela koordinatnog sistema). Isti trend produktivnosti metala dobijen je pomoću eksperimentalnih podataka /4/ pri polimerizaciji propilena sa hromoksidnim sistemima.

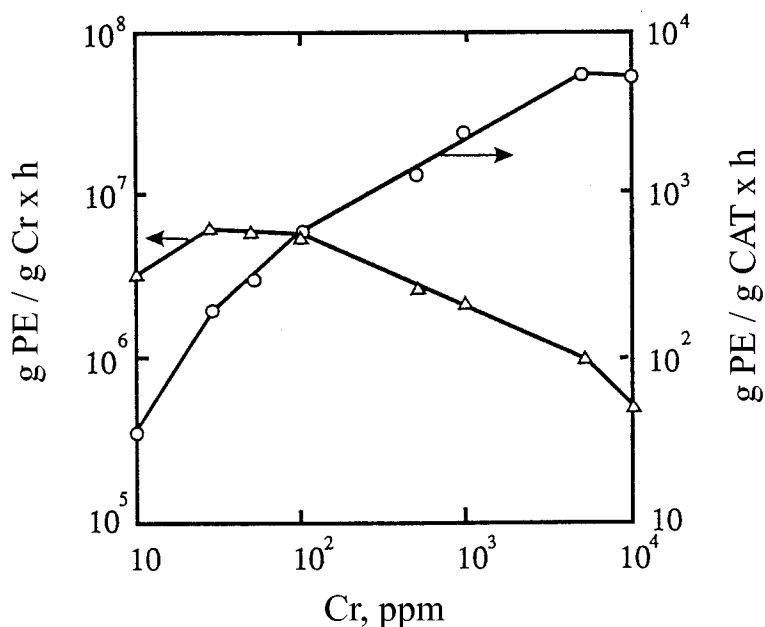


Slika 33. Aktivnost rac-eten bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)cirkonijumdihlorid/metilaluminoksana pri polimerizaciji propilena /15/ (C_{Zr} , C_{MAO} i C_M su koncentracije cirkonocena, MAO i monomera)



Slika 34. Produktivnost sistema $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ pri polimerizaciji propilena /138/

Slika 35. Produktivnost sistema $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ pri polimerizaciji etilena /84/Slika 36. Produktivnost sistema $\text{CpTiCl}_2(\text{OiPr})/\text{MAO}$ pri polimerizaciji stirena /139/



Slika 37. Uticaj sadržaja hroma na SiO₂ na produktivnost hroma i nosača SiO₂ /105/

Može se zaključiti da su za sve tipove prelaznih metala (Ti, V, Zr, Cr) eksperimentalni trendovi produktivnosti isti kao što su predviđeni pomoću proračuna (slika 30) i simulacije (slika 31).

4.4 Teoretska i praktična razmatranja produktivnosti

U daljem tekstu razmatrani su sa više detalja teoretski i praktični vidovi uticaja odnosa prelaznog metala i nosača (n_{Mt}/n_S) na produktivnost metala P_{Mt} i nosača P_S . Razmatrana je linearna i dvodimenziona perkolacija kao i redosled nastajanja učesnika perkolacije.

Pri veoma maloj koncentraciji prelaznog metala (prekursora Mt) u reaktoru, na nosaču se obrazuje mali broj aktivnih centara. Nastali aktivni centri se nasumično raspoređuju po oblastima nosača koji imaju veliki broj adsorpcionih osa. Ukoliko je broj A-D parova daleko manji od broja adsorpcionih osa, veći deo adsorpcionih osa je bez aktivnih centara, neke mogu da sadrže samo A ili samo D i verovatno samo mali broj osa sadrži A-D parove. S obzirom da se perkolacioni proces može odvijati jedino između A i D koji pripadaju istoj adsorpcionoj osi u slučaju jenodimenzionalne (linearne) perkolacije, veći broj adsorpcionih osa uopšte ne učestvuje u perkolaciji. Prema tome, za male (niske) odnose n_{Mt}/n_S , vrednosti P_{Mt} i P_S su blizu nule.

Pri većim odnosima n_{Mt}/n_S , veći broj adsorpcionih osa je popunjen sa A-D parovima i P_{Mt} i P_S imaju veće vrednosti. U hipotetičkim eksperimentima (proračun tabela 7) kritična vrednost n_{Mt}/n_S nastaje kada svaka adsorpciona osa sadrži jedan A-D par tj. kada je broj parova n_p jednak broju osa n_r : $n_p = n_r$. Pri kritičnoj vrednosti $n_p = n_{Mt}/2$, a pošto je $n_r = n_S/n_l$ kritična koncentracija aktivnih centara $(n_{Mt}/n_S)_c$ može se izraziti pomoću jednačine (23 a).

$$(n_{Mt}/n_S)_c = 2/n_l = 2n_r/n_S \quad (23a)$$

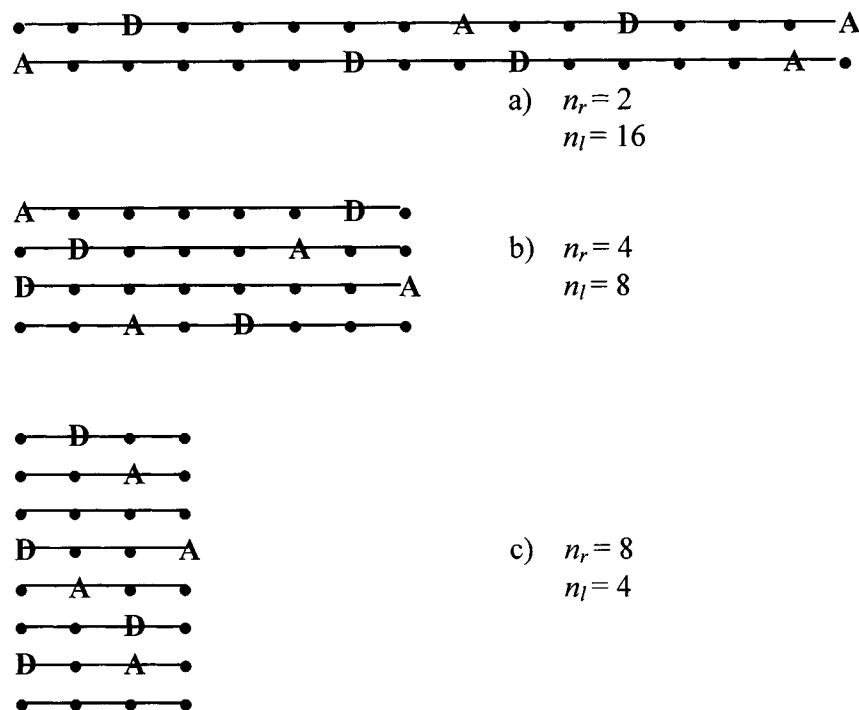
$$(P_{Mt})_c = n_l/2 = n_S/2n_r \quad (23b)$$

Prosečna udaljenost između A i D je velika. Svi parovi i sve adsorpcione ose mogu učestvovati u perkolaciji. U hipotetičkom eksperimentu (proračun), jedan A i jedan D su smešteni na suprotnim krajevima svake adsorpcione ose, tj. A i D se nalaze na maksimalnom rastojanju. U tom slučaju broj polimerizovanih monomera pomoću jednog A-D para na svakoj osi jednak je broju adsorpcionih mesta na osi n_l . P_{Mt} se može predstaviti pomoću jednačine 23b.

Sa povećanjem odnosa n_{Mt}/n_S iznad kritične vrednosti $(n_{Mt}/n_S)_c$, broj A-D parova na svakoj adsorpcionoj osi raste, ali prosečna razdaljina između A i D na adsorpcionoj osi se smanjuje, te se i perkolaciona staza svakog elementarnog opita smanjuje. Manji broj molekula monomera se polimerizuje deaktivacijom svakog A-D para. Posledica toga jeste da P_{Mt} opada sa povećanjem odnosa (n_{Mt}/n_S) iznad kritične vrednosti $(n_{Mt}/n_S)_c$.

$(P_{Mt})_c$ predstavlja maksimum produktivnosti metala u slučaju jednodimenzionalne perkolacije i redosleda dodavanja komponenti SAM. Vrednosti $(P_{Mt})_c$ postaju veće kada nosač ima duže adsorpcione ose (jednačina 23b). Što je veće n_l to je i veća vrednost za $(P_{Mt})_c$. U hipotetičkom eksperimentu, proračun je izveden za dužinu adsorpcione ose $n_l = 24000$, što znači da vrednost za $(P_{Mt})_c$ iznosi 12000 (mola Mon/mol Mt) (slika 30). Da je proračun izveden za dužinu ose $n_l = 240\ 000$, dobijena bi vrednost za $(P_{Mt})_c$ bila 120000. Ne samo vrednost za $(P_{Mt})_c$, nego i sve druge vrednosti P_{Mt} bile bi za deset puta veće. Za ove teoretski predviđene vrednosti postoje eksperimentalni dokazi. Veoma je dobro poznato da je aktivnost sistema metalocen/MAO direktno proporcionalna stepenu oligomerizacije MAO /36,37,103,140,141/.

Šta se događa ako su dužine adsorpcionih osa veoma kratke? Pronađeno je da je uspešna polimerizacija moguća, ukoliko je molekulaska masa MAO (stepen oligomerizacije) veća od kritičnog minimuma /79/ Zašto? Za određeni broj prelaznih metala n_{Mt} tj. A-D parova n_p i određeni broj adsorpcionih mesta n_S , može se postići isti odnos n_{Mt}/n_S pomoću nosača koji se sastoji od većeg broja n_r adsorpcionih osa kraćih dužina n_l (slika 38a). Na nekoj kritičnoj maloj vrednosti dužine adsorpcione ose n_{lc} , broj adsorpcionih osa n_{rc} jednak je broju A-D parova n_p tj. $n_{rc} = n_p$, (slika 38b). Upotreba nosača sa većim brojem adsorpcionih osa kraćih dužina od neke kritične dužine n_{lc} i kritičnog broja n_{rc} (slika 38c) uzrokuje naglo smanjenje vrednosti produktivnosti metala (P_{Mt}) (slika 30) iako je ukupan broj adsorpcionih mesta nepromenjen. Dužina adsorpcionih osa su u direktnoj vezi sa stepenom oligomerizacije MAO kao i sa dužinama osa $MgCl_2$ i $TiCl_3$ nosača. Način pripreme MAO /79/ kao i mlevenje nosača $MgCl_2$ (Zakharov sa sar. u /51/) i $TiCl_3$ imaju velik uticaj na dimenzije njihovih adsorpcionih osa.



Slika 38. Uticaj dimenzija adsorpcionih osa (linearna perkolacija) na raspodelu akceptora (A) i donora (D) (Broj adsorpcionih mesta $n_S = 32$, broj A i D $n_A = n_D = 4$)

Posmatrajmo sada produktivnost nosača P_S . Prema perkolacionom konceptu, vrednosti za produktivnost nosača P_S su izuzetno male za male odnose n_{Mt}/n_S , tj. kada je broj A-D parova manji od broja adsorpcionih osa. Tada, pojedine adsorpcione ose ne učestvuju u perkolacionom procesu. Pri kritičnim koncentracijama $(n_{Mt}/n_S)_c$, kada je broj parova jednak broju osa ($n_p = n_c$) svaka osa učestvuje u perkolacionom procesu. U hipotetičkom eksperimentu, pri kritičnim odnosima $(n_{Mt}/n_S)_c$ svako adsorpciono mesto je uključeno u perkolacioni proces, ali samo jednom, omogućujući polimerizaciju samo prvog obrazovanog sloja monomera. Pri odnosima n_{Mt}/n_S iznad kritičnih, svaka adsorpciona osa sadrži nekoliko A-D parova. Neka od adsorpcionih mesta se nekoliko puta uključuju u perkolacioni proces (npr. adsorpciona mesta između središnjih A-D parova, slika 29) omogućujući polimerizaciju više adsorbovanih slojeva monomera. Prema tome, produktivnost nosača P_S raste sa porastom odnosa n_{Mt}/n_S . Nosač sa nekoliko hiljada akceptora A i donora D na svakoj adsorpcionoj osi omogućuje ponavljanje perkolacionog procesa nekoliko hiljada puta preko istih adsorpcionih mesta i polimerizovaće nekoliko hiljada molekula monomera po svakom adsorpcionom mestu. To znači, empirijska činjenica da je produktivnost nosača većine Ziegler-Natta kompleksa izuzetno visoka veoma jednostavno se objašnjava pomoću modela perkolacije.

Za veće rezultate produktivnosti metala P_{Mt} neophodno je odnos n_{Mt}/n_S što niži, ali ipak iznad kritične vrednosti $(n_{Mt}/n_S)_c$. Što je niža površinska koncentracija prelaznih me-

tala – to su veće vrednosti produktivnosti metala P_{Mt} . Nasuprot tome, za više vrednosti produktivnosti nosača P_S neophodno je imati što veći odnos n_{Mt}/n_S . Što je veći broj prelaznih metala Mt na adsorpcionim osama – to je veća produktivnost nosača P_S . Na koji način prevazići ove suprotne zahteve i povećati oboje i P_{Mt} i P_S ? Jedna od mogućnosti je da se svi akseptori i donori rasporede na ivicama oblasti kao što je to slučaj kod sistema $TiCl_4/MgCl_2$ /41/. Druga mogućnost je različit redosled dodavanja komponenti tj. redosled obrazovanja učesnika perkolacije. Svi gore opisani primeri se zasnivaju na SAM redosledu doziranja gde su aktivni centri potpuno obrazovani pre dodatka monomera. U slučaju redosleda doziranja SMA, prvo se nosač u većoj ili manjoj meri zasiti sa monomerom, a nakon toga započinje formiranje aktivnih centara (slika 28). Prvo se duž adsorpcione ose obrazuje dugačak most polimera, ali bez A-D parova. Nakon toga se A-D parovi postepeno obrazuju na nosaču uz istovremenu adsorpciju monomera. Površinska koncentracija A-D parova je mala tokom celog odvijanja polimerizacije što omogućuje postizanje visokih vrednosti produktivnosti metala P_{Mt} . Broj obrazovanih A-D parova u toku odvijanja polimerizacije može biti veoma velik omogućujući da svaka adsorpciona osa učestvuje mnogo puta u perkolacionom procesu. Na taj način zadovoljena su oba zahteva i za P_{Mt} i za P_S : mala koncentracija A-D parova na nosaču tokom odvijanja polimerizacije čime se postižu velike vrednosti za P_{Mt} i veći broj obrazovanih A-D parova čime se postižu veće vrednosti za P_S . Ovo je teoretsko predviđanje. Rezultati simulacije prikazani su na slici 31 (gornja kriva). Sa slike se jasno vidi da su u slučaju P_{Mt} i P_S postignute veće vrednosti za SMA redosled dodavanja u odnosu SAM redosled.

Redosled dodavanja SMA je veoma dobro poznat u Ziegler-Natta polimerizaciji. Uobičajeno je da se prekursor prelaznog metala Mt priprema, mešanjem i mlevenjem $TiCl_4$ zajedno sa $MgCl_2$ (često i sa internim elektron-donorom čiji će uloga biti objašnjena nešto kasnije). Akseptor (Ti^{+4}) je već obrazovan dok donor (Ti^{+2}) tek treba da se obrazuje. Nakon toga se dodaje prekursor metala u reaktor koji je ispunjen sa nekom tečnošću (npr. heptan). Zatim se dodaju monomer i alkilacioni agens za redukciju (npr. $AlEt_3$) (nakon dodatka eksternog elektro donora čija će uloga takođe biti objašnjena nešto kasnije). Monomer se adsorbuje. Simultano se javlja redukcija Ti^{+4} do Ti^{+2} . Donor (Ti^{+2}) se postepeno obrazuje. Polimerizacija se odvija po SMA redosledu.

SMA redosled dodavanja komponenti je veoma čest i kod metalocen/MAO sistema. Prvo se u reaktor koji sadrži neku tečnost (npr. toluen) dodaje MAO kao nosač. Zatim se dodaje monomer do zasićenja rastvora i MAO nosača. Na MAO nosaču se obrazuje sloj od monomera, ali još uvek nema akseptora i donora. Nakon toga u rastvor se dodaje metalocen. Metalocen se postepeno aktivira (pričvršćuje, alkiluje i redukuje pomoću trimetilauminijuma prisutnog u MAO i koordinira sa absorbovanim molekulima monomera), tj. obrazuje se A-D par. Polimerizacija se odvija po SMA redosledu dodavanja komponenti.

Veoma je dobro poznato da se velika produktivnost metala P_{Mt} i nosača P_S postiže u oba slučaja tj. pomoću sistema $TiCl_4/MgCl_2$ i metalocen/MAO kao što je i predviđeno mehanizmom polimerizacije perkolacijom naelektrisanja za SMA redosled dodavanja komponenti.

Radi jednostavnosti, predhodna diskusija izvedena je za jednodimenzionalan perkolacioni proces. Osnovni element perkolacije na nosaču je jedna adsorpciona osa. Međutim, mnogo je verovatnije da se perkolacioni procesi dešavaju na dvodimenzionalnoj rešetki (sli-

ka 27) gde perkolaciona staza nije ograničena samo na jednu adsorpcionu osu, nego se perkolacioni proces odvija na celoj površini nosača u okviru jedne oblasti. Veličina perkolacione staze je ograničena dimenzijama jedne oblasti (broj adsorpcionih mesta), a osnovni element perkolacije na nosaču je jedna oblast kao što je predviđeno teorijom aktivnih katalitičkih ansambala koju je razvio Kobozev /135, 136/.

Isto tako, radi jednostavnosti, predhodna objašnjena su zasnovana na tome da su svi prelazni metali aktivirani. Međutim, dobro je poznato da se samo mali udeo (prelaznih metala prevede u aktivne centre tj. $n_A + n_D = \alpha \times n_{Mf}$. Predloženi trendovi i dalje važe, ali se vrednosti za P_{Mf} i P_S i n_{Mf}/n_S moraju korigovati za koeficijent α .

5. Predviđanje kompjuterskom simulacijom trendova zavisnosti brzine polimerizacije, molekulske mase i raspodele molekulskih masa od odnosa prelazni metal/nosač

Urađen je veoma veliki broj simulacija. Ove simulacije mogu se podeliti u dve grupe. Prva grupa simulacija odnosi se na uopštena ispitivanja uticaja različitih uslova polimerizacije (koncentracije, pritisak, temperatura, redosled doziranja komponenti itd) na perkolacione procese. Druga grupa obuhvata simulacije realnih eksperimenata. U svim optima, rezultati simulacije bili su u saglasnosti sa realnim eksperimentima. U ovom poglavlju će biti prikazane simulacije samo nekih eksperimenata u cilju potvrde perkolacionog modela polimerizacije i predočavanja mogućnosti programa »Lattice« da predskazuje ponašanje polimerizacionog sistema.

5.1 Predviđanje trenda zavisnost brzine polimerizacije od odnosa nosač/prelazni metal

Dok produktivnost (P) predstavlja ukupan prinos polimera na kraju polimerizacije, brzina polimerizacije (R_{pol}) predstavlja priraštaj prinosa polimera (dP) u određenom vremenskom intervalu ($d\tau$); $R_{pol} = dP/d\tau$. Isti činioci koji utiču na produktivost utičaće i na brzinu polimerizacije R_{pol} . U narednom delu teksta predstavljeni su trendovi zavisnosti brzine polimerizacije R_{pol} od vremena za različite odnose metal/nosač (n_{Mt}/n_S) koji se mogu očekivati na osnovu perkolacionog modela i dobijeni rezultati su upoređeni sa eksperimentalnim.

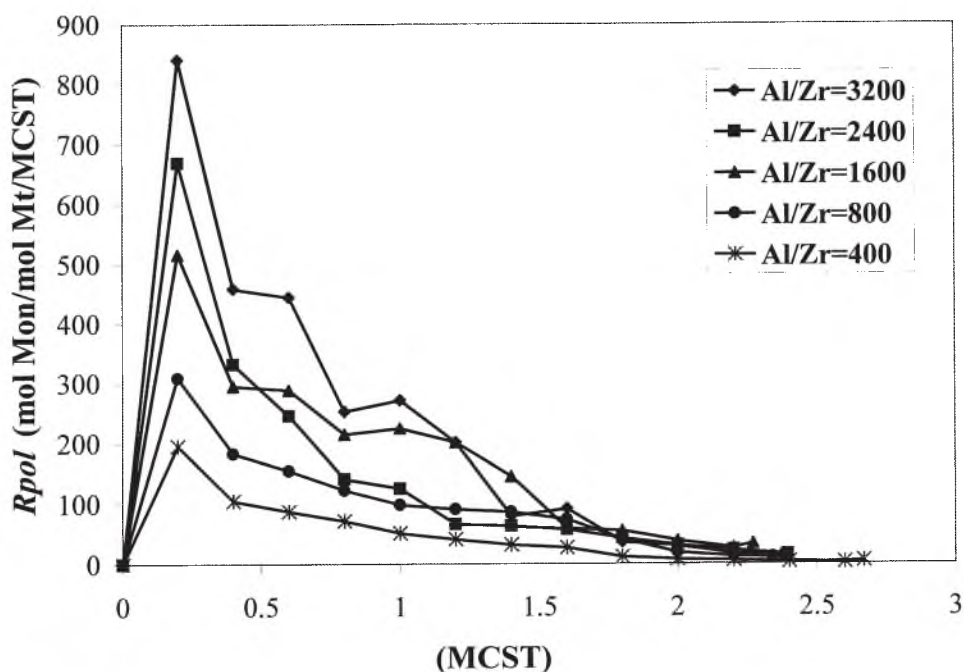
Pomoću programa »Lattice« izveden je niz simulacija polimerizacije, gde je početna koncentracija prelaznog metala konstanta $n_{Mt} = 7812$, a manjan je broj adsorpcionih mesta tj. odnos $n_S/n_{Mt} = 400, 800, 1600, 2400, 3200$ promenom veličine stranice L nosača oblika kvadrata. Za simulaciju je korišćena dvodimenziona perkolacija i to heksagonalna rešetka. Predpostavljen je redosled dodavanja komponenti SMA. Nosač je prvo zasićen sa monomerom u trajanju od 3 MCST, zatim je dodavan prekursor prelaznog metala. Predpostavljena je brza aktivacija prekursora prelaznog metala (zadato je da se 50% prelaznog metala aktivira za 0.5 MCST). To znači da će pola od ukupne količine prekursora biti aktivirano

za 0.5 MCST obrazujući jednaku količinu akceptora A i donora D. (Uslovi simulacije polimerizacije dati su u tabeli 9). Rezultati simulacije su prikazani na slici 39 sa koje se jasno vidi da brzina polimerizacije R_{pol} teži većim vrednostima pri većim odnosima n_S/n_{Mt} .

Pri adsorpciji i aktivaciji prekursora prelaznog metala odmah dolazi do polimerizacije. Nema inducionog perioda jer već postoje grozdovi monomera i putevi perkolacije se brzo stvaraju. Pri većim odnosima n_S/n_{Mt} manji je broj aktivnih centara, što znači da se oni nalaze na većim rastojanjima, putevi perkolacije su duži i brzo se stvaraju (jer postoje obrazovani grozdovi monomera) i reakcija je veoma brza. Stvaraju se duži lanci, jer se veći broj monomera polimerizuje u jednom perkolacionom ciklusu.

Tabela 9. Osnovni parametri simulacije uticaja odnosa n_S/n_{Mt} na R_{pol}

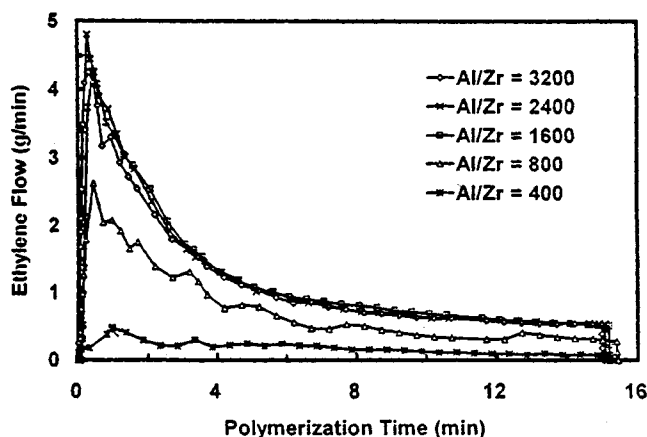
Tip rešetke	Heksagonalna				
Redosled doziranja	SMA				
Vreme adsorpcije monomera	3 MCST				
Brzina aktivacije prekursora prelaznog metala	0.5 MCST				
Nosač/Prelazni metal – n_S/n_{Mt}	400	800	1600	2400	3200
Broj adsorpcionih mesta L x L	1768 ²	2500 ²	3535 ²	4330 ²	5000 ²



Slika 39. Zavisnost brzine polimerizacije od vremena pri promeni odnosa $n_S/n_{Mt} = Al/Zr$ (predviđeni rezultati simulacijom)

Isti niz polimerizacija uradili su P. A. Charpentier, S. Zhu, A. E. Hamielec i M. A. Brook /122/ u nameri da istraže uticaj odnosa Al/Zr na aktivnost katalizatora. Izvodili su polimerizaciju etilena na 70°C pomocu sistema bis(ciklopentadienil)cirkonijumdihloridom (Cp_2ZrCl_2)/MAO varirajući odnos Al/Zr od 400 do 3200, menjajući sadržaj MAO uz konstantnu koncentraciju Zr. Reakcija je izvođena u toluenu u koji je prvo dodat MAO. Zatim je ceo sistem stavljen pod pritisak etilena. Nakon pet minuta reakcija je započeta dodatkom metalocena. Aktivnost metalocena tj brzina polimerizacije data je kao masa polimerizacionog etilena po jedinici vremena (g/min). Kriva brzine polimerizacije za različite odnose Al/Zr prikazana je na slici 40.

Upoređujući slike 39 i 40 uviđa se da predviđeni rezultati simulacije imaju isti trend kao i eksperimentalni rezultati.

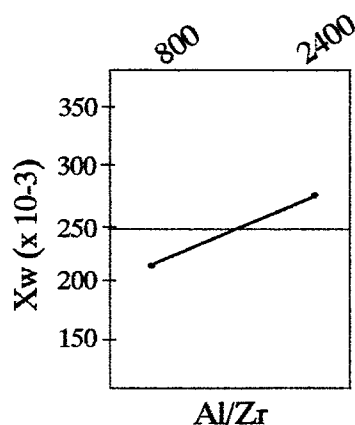


Slika 40. Zavisnost brzine polimerizacije od vremena za različite odnose Al/Zr pri polimerizaciji etilena pomoću sistema Cp_2ZrCl_2 /MAO /122/.

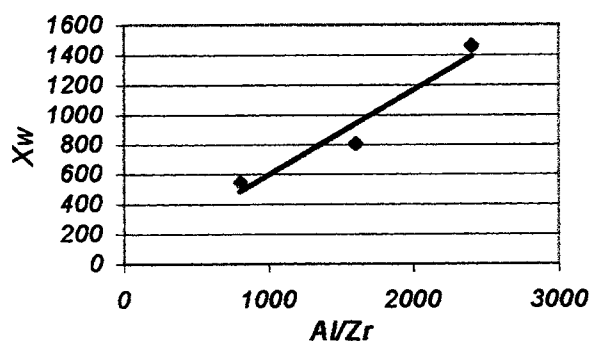
5.2 Predviđanje trendova rezultata promene molekulske mase i raspodele molekulskih masa sa promenom odnosa nosač/prelazni metal (S/Mt)

Na osnovu dobijenih rezultata simulacije (poglavlje 5.1) i eksperimentalnih podataka /122/, na slikama 41-44 dat je prikaz promene trendova rezultat molekulske mase i raspodele molekulske mase sa porastom odnosa Al/Zr.

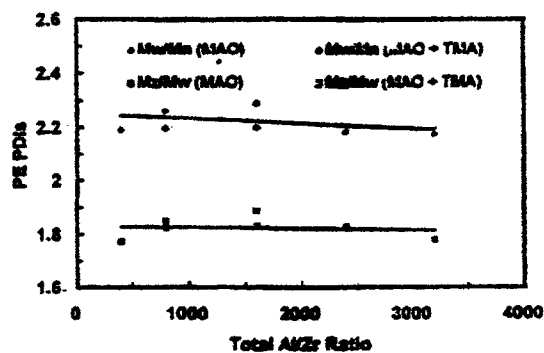
Upoređivanjem eksperimentalnih rezultata i rezultata simulacije, uviđa se da ove zavisnosti imaju identičan trend, što ide u prilog ispravnosti perkolacionog modela.



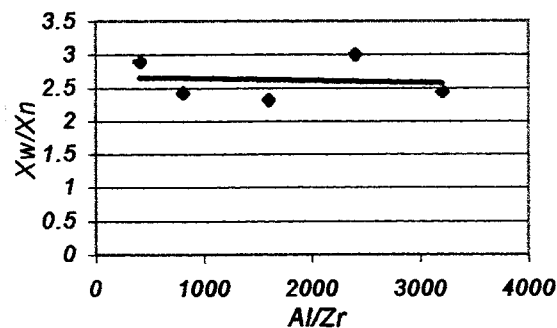
Slika 41. Promena masenog stepena polimerizacije sa povećanjem odnosa $n_S/n_{Mf} / 122/$



Slika 42. Uticaj promene odnosa Al/Zr na molekulsku masu (rezultati simulacije)



Slika 43. Raspodela molekulskih masa u zavisnosti $n_S/n_{Mf} / 122/$



Slika 44. Uticaj promene odnosa Al/Zr na X_w/X_n (rezultati simulacije)

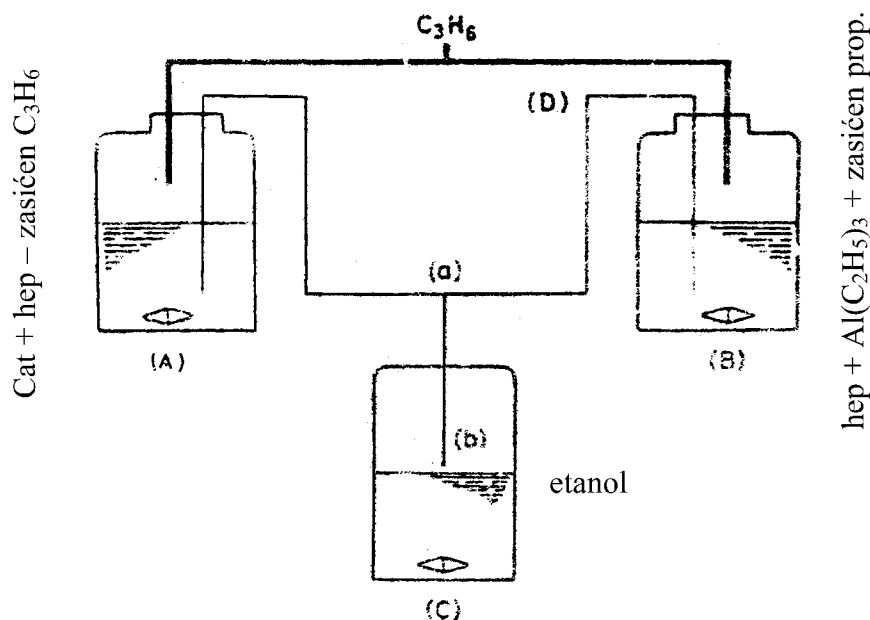
5.3 Predviđanje trenda promene molekulske mase i raspodele molekulskih masa sa vremenom za realne eksperimentalne podatke

U nameri da se potvrdi perkolacioni model, urađena je simulacija realnog eksperimenta /143/ polimerizacije propilena pomoću katalitičkog sistema MgCl_2 /etilbenzoat/ TiCl_4 / $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ u kojem je ispitivana promena molekulske mase (M_n) i raspodele molekulskih masa (M_w/M_n) sa vremenom.

Opis eksperimenta

Da bi ispitali zavisnost molekulske mase i raspodele molekulskih masa sa vremenom pri polimerizaciji propilena pomoću katalitičkog sistema, Kei i Terano sa saradnicima /143/ izradili su specijalni protočni reaktor (slika 45). Rastvor u posudi A je suspenzija $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ u heptanu zasićena sa propilenom, dok je u posudi B rastvor heptana i $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zasićen sa propilenom. Posuda C je rezervoar sa etanolom koji služi za prekid polimerizacije. Polimerizacija se izvodi u teflonskoj cevi a prečnika 2 mm u koji se ubacuju sadržaji posuda A i B pod pritiskom propilena. Polimerizacija je izvođena na 90°C . To znači da je nosač MgCl_2 prvo zasićen sa monomerom u posudi A, a polimerizacija započinje sa aktivacijom prekursora prelaznog metala, pri spajanju tokova iz posude A i posude B na ulazu u cev a. Trajanje polimerizacije je jednako vremenu zadržavanja reagujućih komponenti u cevi a, a menja se podešavanjem brzine proticanja.

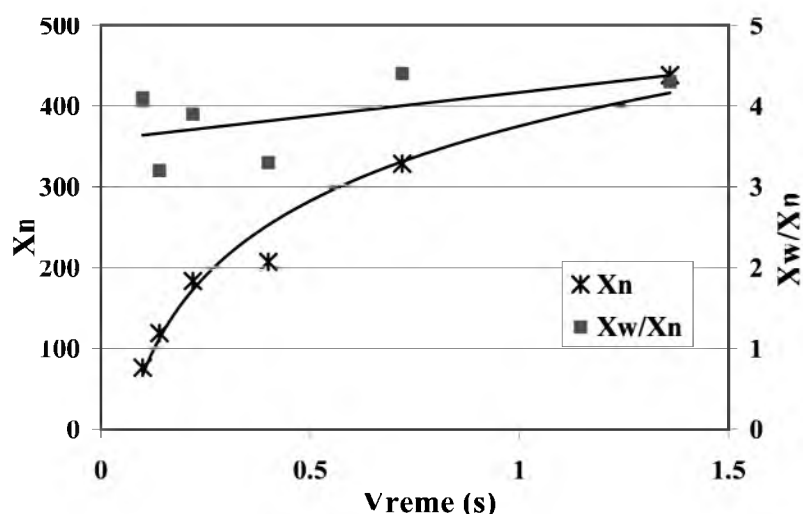
Eksperimentalni rezultati promene molekulske mase i raspodele molekulskih masa prikazani su tabeli 10 i na slici 46. Molekulska masa (M_n) raste sa vremenom polimerizacije, dok je raspodela molekulskih masa (M_w/M_n) približno konstantna.



Slika 45. Protočni reaktor

Tabela 10. Osnovni parametri polimerizacije propilena pomoću $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (realni eksperiment /143/)

Trealno (s)	Mn	Srednji stepen polimerizacije X_n	X_w/X_n
0.10	3200	76.2	4.1
0.14	5000	119.0	3.2
0.22	7700	183.3	3.9
0.40	8700	207.1	3.3
0.72	13800	328.6	4.4
1.36	18400	438.1	4.3



Slika 46. Promena molekulske mase i raspodele molekulskih masa polipropilena sa vremenom polimerizacije (eksperimentalni rezultati /143/)

Opis simulacije

Posmatrajući redosled doziranja komponenti u gore navedenom eksperimentu sa aspekta perkolacionog modela, redosled nastajanja učesnika perkolacije je SMA, sa velikim početnim stepenom popunjenosti nosača MgCl_2 monomerom u posudi A i brzom aktivacijom prekursora prelaznog metala na ulazu u cev a . Zato je pretpostavljeno da je vreme adsorpcije monomera jednako 5 MCST, a vreme poluaktivacije 0.5 MCST.

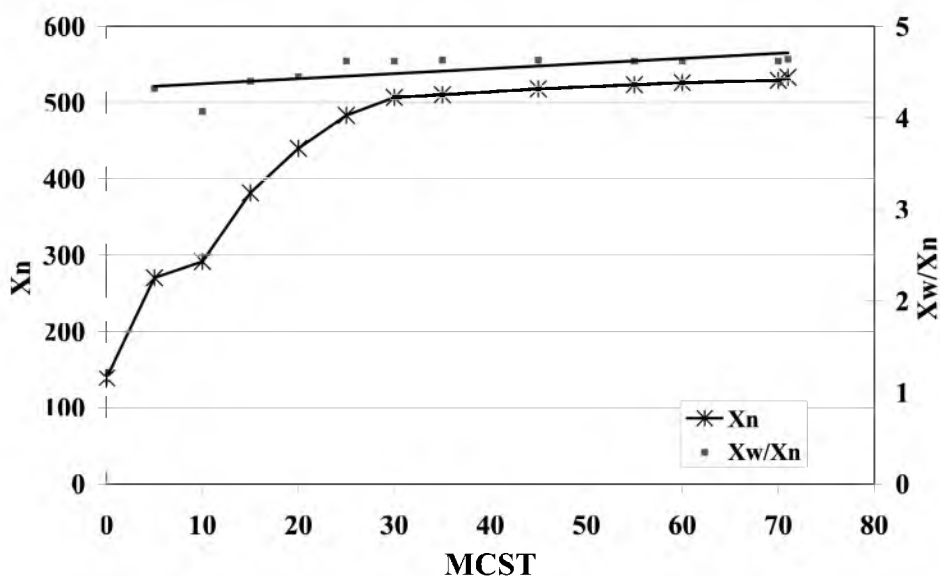
Predpostavljena je jednodimenziona perkolacija koja se odvijala na 100 osa, a svaka je imala 8000 adsorpcionih mesta. Ukupan broj adsorpcionih mesta bio je 80000 (tabela 11).

Rezultati simulacije prikazani su na slici 47, sa koje se vidi gotovo identičan trend rezultata kao i u realnom eksperimentu. Molekulska masa raste sa vremenom, dok je raspodele molekulskih masa gotovo konstantna.

Na samom početku polimerizacije je površina zasićena sa monomerom i to iznad perkolacionog praga, a ujedno je prisutna velika koncentracija i brza aktivacija prekursora, stvarajući se kraći polimerni lanci. Sa vremenom odvijanja polimerizacije dolazi do potrošnje međusobno udaljenih aktivnih centara, ali je i dalje velika zasićenost monomerom (monomer se stalno adsorbuje), te polimerni lanci postaju duži.

Tabela 11. Osnovni parametri simulacije promene molekulske mase i raspodele molekulske mase sa vremenom

Tip rešetke	Jednodimenziona
Dužina osa	8000
Broj osa	100
Broj adsorpcionih mesta L x L	80000
Redosled doziranja	SMA
Vreme adsorpcije monomera pre početka polimerizacije	5 MCST
Brzina aktivacije prekursora prelaznog metala	0.5 MCST
Odnos Mg/Ti	500



Slika 47. Promena molekulske mase i raspodele molekulskih masa sa vremenom – rezultati simulacije

6. Inverzne tačke i perkolacioni prostori

Proučavanjem perkolacionih procesa, ustanovljeno je da određene promene osnovnih učesnika perkolacije uzrokuju nagle promene trendova produktivnosti, brzine polimerizacije, prinosa itd. Mesta na kojima se javljaju ove promene nazvane su inverzne tačke, a prostor u kojem se odvijaju perkolacioni procesi nazvan je perkolacioni prostor. Na osnovu pojedinih inverznih tačaka, napravljena je segmentacija perkolacionog prostora. U ovm poglavlju definisane su neke inverzne tačke.

Proučavajući inverzne tačke dobija se odgovor, zašto male promene u strukturi jedinjenja prelaznih metala i uslova polimerizacije dovode do drastičnih promena na aktivnost katalizatora i svojstava gotovih polimera.

U predhodnim poglavljima je objašnjeno da su osnovni učesnici u perkolacionom procesu Ziegler-Natta polimerizacije:

– nosač, aktivni centri i monomer.

Osnovni elementi na nosaču su:

– adsorpciona osa u jednodimenzionalnoj perkolaciji ili jedna oblast u dvodimenzionalnoj perkolaciji.

Osnovni elementi aktivnih centara su:

– akceptor i donor.

Osnovni element monomera je:

– jedan molekul.

Veći broj elemenata svakog učesnika u perkolaciji je istovremeno prisutan tokom polimerizacije (adsorpciona osa ili oblast, aktivni centri, molekuli monomera) i učestvuje simultano u polimerizaciji.

I inverzna tačka

U predhodnom poglavlju, objašnjeno je da kvantitativni odnos jednog elementa – broj A-D parova n_p , prema drugom elementu – broj adsorpcionih osa, n_r određuje ponašanje perkolacionog procesa. Čak je ustanovljeno je da postoji kritična tačka u ovim odnosima. Na toj kritičnoj tački javlja se maksimum vrednosti produktivnosti metala P_M i tačka preгиба (savijanja) kod produktivnosti nosača P_S . **Ova inverzna tačka zavisi od kvantitativnog odnosa elemenata dva učesnika perkolacije: aktivnih centara i nosača.**

Može se očekivati da postoje i druge inverzne tačke koje su u vezi sa kvantitativnim odnosima drugih učesnika npr. odnosi akceptora prema donoru (n_A/n_D) i monomera prema nosaču (n_M/n_S gde je n_M broj adsorbovanih monomera, a n_S broj adsorpcionih mesta).

II inverzna tačka

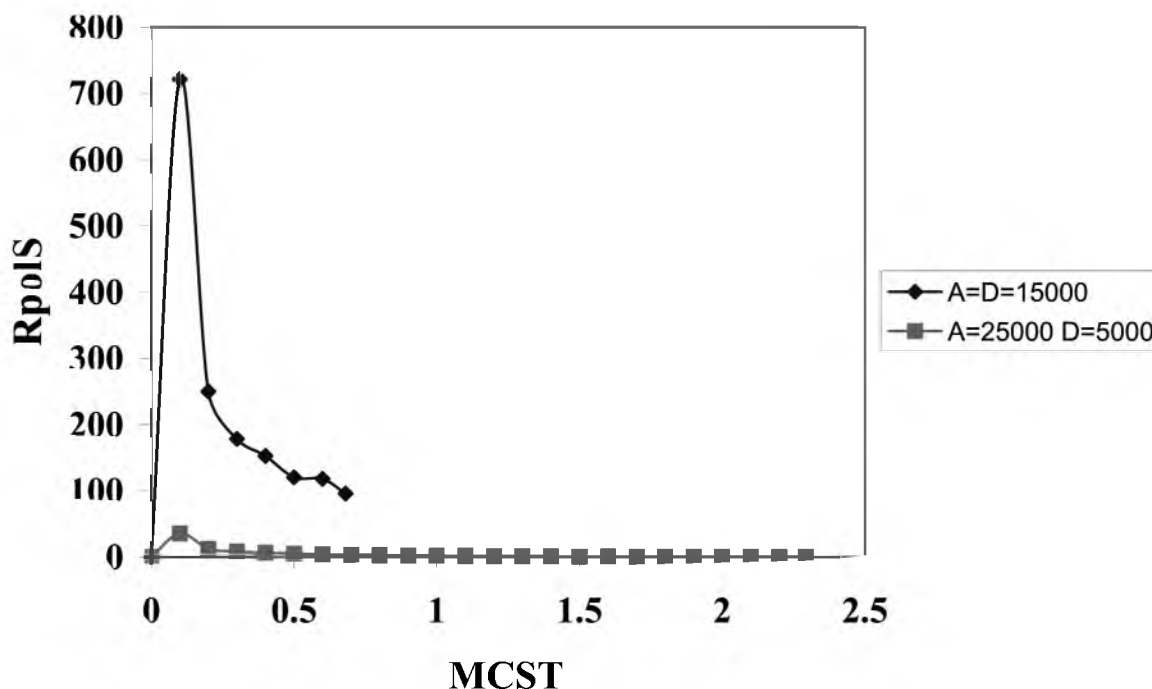
U dosadašnjim primerima perkolacije bilo je pretpostavljeno da je broj akceptora i donora jednak tj $n_A = n_D$. Međutim, u realnim uslovima ne mora biti, n_A i n_D zavisi od količine prekursora prelaznog metala Mt, ali isto tako i od odnosa svih opita aktivacije: alkilovanja, različitih oksidacionih i redukcionih procesa koji se izvode na prekursorima prelaznih metala, pričvršćavanja i koordinacije jona prelaznog metala Mt sa grozdovima monomera. Zatim, deaktivacija akceptora A i donora D kao i reakcije sa drugim hemijskim komponentama koje imaju uticaj na odnos n_A/n_D . Simulacijom je prikazano [142] da odnos n_A/n_D ima značajan uticaj na perkolacione procese, odnosno na kinetiku polimerizacije (slika 48) i strukturu polimera.

Inverzne tačke su:

$(N_A)_c = (N_D)_c = 0.5$, gde je

$N_A = n_A/(n_A + n_D)$.

Ova inverzna tačka je u vezi sa odnosom dva učesnika: akceptorima i donorima (slika 48)

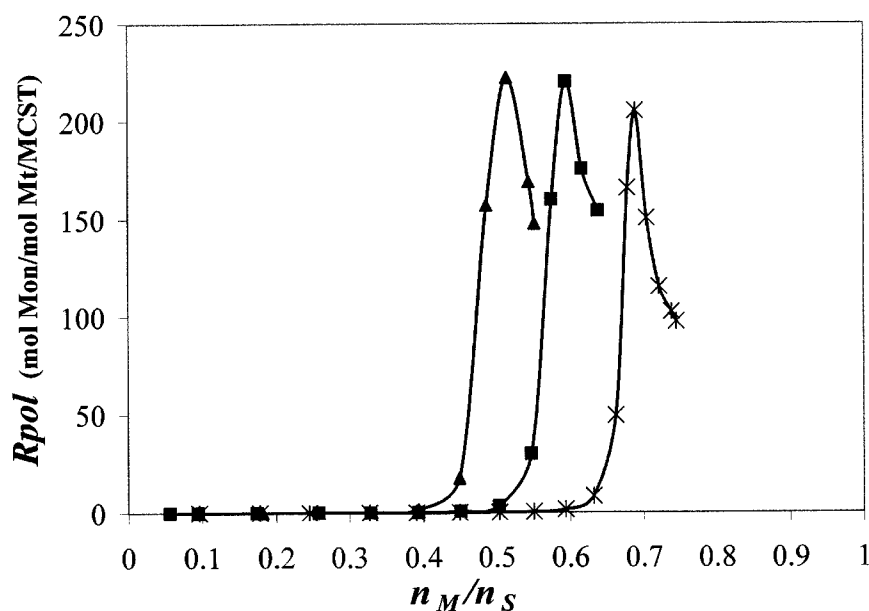


Slika 48. Zavisnost Rpol od vremena za jednak i različit udeo akceptora A i donora D; broj adsorpcionih mesta: 25000000; tip rešetke: heksagonalna; redosled doziranja: SMA; vreme početne adsorpcije monomera: 2 MCST; brzina aktivacije prekursora prelaznog metala: 0.1 MCST; (♦) broj akceptora A = broj donora D = 15000; (■) broj akceptora A = 25000, broj donora D = 5000 (II inverzna tačka)

Vrednost N_A zavisi od reakcija redukcije ili oksidacije prekursora prelaznih metala Mt. Zatim, zavisi od internog i eksternog donora. Ukoliko je katalitički prekursor $TiCl_4/MgCl_2$ (početno oksidaciono stanje: $Ti^{+4} = 89.6\%$, $Ti^{+3} = 6.2\%$, $Ti^{+2} = 4.2\%$, red 1 u tabeli 5) je aktiviran sa $AlEt_3$ bez dodatka elektrondonora /75/, doćiće do potpune redukcije jona Ti^{+4} za manje od 5 minuta, tj. dobija se $Ti^{+4} = 0\%$, $Ti^{+3} = 29\%$ i $Ti^{+2} = 71\%$. Ovakav sistem nema mogućnosti da polimerizuje monomer s obzirom da je koncentracija akceptora Ti^{+4} jednaka nuli. Kada je isti katalitički prekursor aktiviran u prisustvu elektrondonora (npr. metil-p-toluata), prisutna je dovoljna količina akceptora i donora (red 2 u tabeli 5) i polimerizacija je uspešna. To znači, da je uloga elektrondonora da spreči potpunu redukciju sprečavajući određenu količinu Mt^{+4} da reaguje sa $AlEt_3$. Vrednosti prve (n_p/n_r) i druge perkolacione koordinate (N_A) zavise od upotrebe elektrondonora.

III inverzna tačka

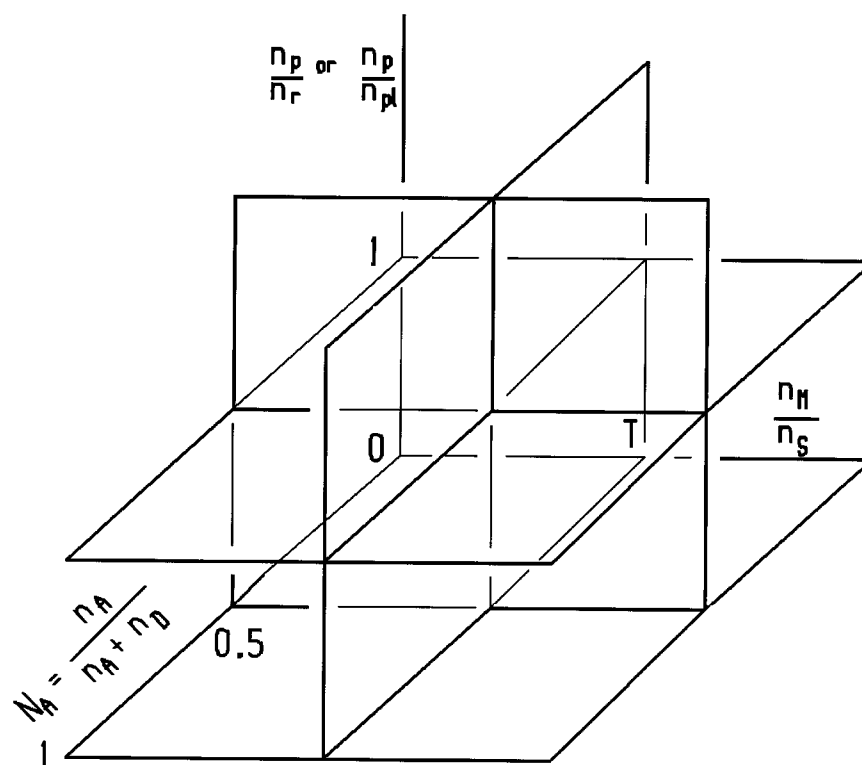
Treća inverzna tačka je u vezi sa stepenom pokrivenosti nosača monomerom tj. sa odnosom broja adsorbovanih molekula monomera i broja adsorpcionih mesta n_M/n_S . Na početku adsorpcije, kada je mali broj adsorbovanih molekula monomera, nastaju mali grozdovi monomera. Oni sadrže samo nekoliko molekula. Daljom adsorpcijom monomera grozdovi rastu. Takođe dolazi do agregacije grozdova monomera i oni postaju veći, ali su oni još uvek razdvojeni sa praznim adsorpcionim mestima. Ne postoji perkolaciona staza koja spaja suprotne strane rešetke. Ali sa daljim povećanjem površinske koncentracije monomera, u jed-



Slika 49. Uticaj stepena pokrivenosti površine monomerom n_M/n_S na R_{pol} za trougaonu (▲), kvadratnu (■) i heksagonalnu (x) rešetku; broj adsorpcionih mesta: 25000000; tip rešetke: heksagonalna; redosled doziranja: SMA; vreme početne adsorpcije monomera: 2 MCST; brzina aktivacije prekursora prelaznog metala: 0.1 MCST.

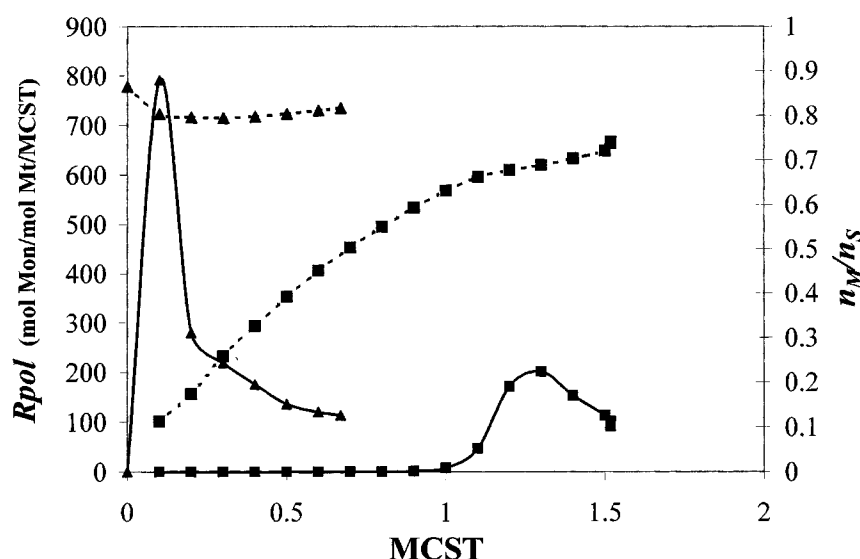
nom momentu, dolazi do spajanja grozdova. Momenat kada nastaje beskonačan grozd u teoriji perkolacije naziva se prag peroklacije /114/ (percolation threshold T). U teoriji perkolacije je veoma dobro poznato da je udeo zauzetih mesta na pragu perkolacije tačno određena vrednost koja zavisi od tipa rešetke, $T = (n_M/n_S)_T = 0.5, 0.59$ i 0.70 za trougaonu, kvadratnu i heksagonalnu rešetku redom /114/. Ispod praga perkolacije T , grozdovi monomera su odvojeni kao ostrva u moru. Iznad praga perkolacije T , prazna mesta su kao reke i jezera na kopnu. Na pragu perkolacije T postoji inverzija od diskontinualne faze monomera do kontinualne faze monomera na površini nosača. Kompjuterskom simulacijom je prikazno da se maksimum na krivoj brzine polimerizacije $(R_{pol})_{max}$ javlja na onim vrednostima n_M/n_S koje odgovaraju pragovima perkolacije za svaki tip rešetke (slika 49). Prag perkolacije $T = (n_M/n_S)_t$ je treća inverzna tačka perkolacionom procesu. **Ova inverzna tačka je u vezi sa kvantitativnim odnosom dva učesnika perkolacije: monomer i nosač.**

Uslovi polimerizacije mogu se predstaviti pomoću tri koordinate perkolacije. Prva koordinata predstavlja odnos broja A-D parova i broja adsorpcionih osa – n_p/n_r , za jednodimenzionalnu rešetku ili odnos broja parova i oblasti – n_p/n_{pl} za dvodimenzionalnu rešetku. Druga koordinata je odnos broja akceptora prema broju donora $N_A = n_A/(n_A + n_D) = 1 - N_D$ i treća koordinata predstavlja stepen pokrivenosti nosača monomerom – n_M/n_S . Postoji inverzna tačka na svakoj koordinati. Perkolacioni prostor je podeljen na osam segmenata pomoću inverznih ravni (slika 50). (Slična segmentacija uslova polimerizacije, ali mnogo jednostavnija, postoji kod slobodno-radikalne polimerizacije etilena pri visokom pritisku, tj. α -faza, δ -faza, γ -faza kompresovanog gasa etilena sa inverznim tačkama α - δ i δ - γ fazne promene /144-148/).



Slika 50. Segmentacija perkolacionog prostora

Početne koordinate perkolacije nekog sistema zavise od početnih uslova polimerizacije i mogu se zadesiti u bilo kom segmentu perkolacije. Usled toga, dobijaju se različiti tipovi krivih R_{pol} -vreme, što je dokazano i simulacijom (slika 51) i eksperimentalno [27]. Nadalje, koordinate perkolacije sistema polimerizacije se menjaju tokom polimerizacije. Monomeri kontinualno zauzimaju adsorpciona mesta, ali se ona i kontinualno prazne usled odvajanja lanaca polimera. Aktivni centri se kontinualno deaktiviraju tokom polimerizacije, ali se isto tako mogu stvarati novi centri aktivacijom prekursora prelaznog metala Mt. Udeli akceptora i donora mogu se kontinualno menjati tokom polimerizacije. Znači, početni uslovi polimerizacije mogu pripadati jednom segmentu perkolacionog prostora, ali se tokom polimerizacije menjaju perkolacione koordinate sistema, pomerajući sistem iz jednog segmenta perkolacije u drugi. Svaki put kada sistem prolazi kroz neku inverznu ravan, to se odražava na krive prinos-vreme i brzina polimerizacije-vreme kao i na strukuru polimera.



Slika 51. Zavisnost R_{pol} (puna linija) i n_M/n_S (isprekidana linija) od vremena za dva niza simulacija pri različitim početnim površinskim koncentracijama monomera ($n_M/n_S)_0$: (■) vreme početne adsorpcije monomera od 0.1 MCST, ($n_M/n_S)_0 = 10\%$ i (▲) vreme početne adsorpcije monomera od 2 MCST, ($n_M/n_S)_0 = 85\%$; broj adsorpcionih mesta: 25000000; tip rešetke: heksagonalna; redosled doziranja: SMA; brzina aktivacije prekursora prelaznog metala: 0.1 MCST;

Postoji dodatna koordinata perkolacije koja je vezana za kvantitativni odnos adsorbovanih monomera i aktivnih centara, $n_M/(n_A + n_D)$. Ovaj odnos zavisi od redosleda dodavanja komponenti (SAM ili SMA) kao i odnos brzine adsorpcije monomera i brzine aktivacije prelaznog metala Mt. Ovaj odnos takođe zavisi od brzine odvajanja polimera sa nosača.

U slučaju razgranate i umrežene rešetke postoje specijalne koordinate perkolacije koje su povezane sa odnosom broja aktivnih centara ($n_A + n_D$) i broja čvorova mreže (n_b). Ako je $(n_A + n_D) \gg n_b$, perkolacija je skoro jednodimenziona. Veći deo perkolacionih staza su linear-

ne i pripadaju individualnim segmentima između tačaka grananja. Ako je $(n_A + n_D) \ll n_b$, tada je perkolacija dvodimenziona. Veći deo perkolacionih staza su razgranate i sastoje se od različitih adsorpcionih osa (slika 27). Inverzna tačka je $(n_A + n_D) = n_b$. Chien sa saradnicama /23,24/ je eksperimentalno ispitivao uticaj umreženja MAO lanaca na deaktivaciju aktivnih centara. Sasvim slučajno (intuitivno), oni su svoje eksperimentalne podatke diskutovali potpuno u skladu sa perkolacionom teorijom.

Da bi se razumeli eksperimentalni rezultati, neophodno je prevesti i transformisati uslove polimerizacije u perkolacione koordinate. U predhodnim poglavljima transformisani su uticaji koncentracije prelaznog metala M_t , tipova prekursora prelaznog metala M_t (naročito u slučaju metalocena), odnosa metal/nosač, temperature i pritska u koordinate perkolacije. Zatim su rezultati polimerizacije predviđeni kompjuterskom simulacijom koji su upoređivani sa objavljenim eksperimentalnim rezultatima. Uvek su postignuti isti trendovi /115/.

7. Perkolacioni model polimerizacije i odgovori na probleme koji su ostali nerazjašnjeni na osnovu postojećeg tumačenja mehanizma polimerizacije

U poglavlju 1.10 navedena su neka pitanja nastala iz eksperimentalnih rezultata koja se nisu mogla objasniti pomoću postojećeg tumačenja mehanizma polimerizacije. Primenom novog mehanizma polimerizacije perkolacijom naelektrisanja dobijaju se odgovori na nerazjašnjena pitanja:

a. Koje je zapravo oksidaciono stanje aktivnog centra?

Prema novom tumačenju mehanizma polimerizacije kao aktivne centre razlikujemo akceptore i donore, tj. par prelaznih metala koji predstavljaju aktivni ansambl. Akceptor (A) je prelazni metal višeg oksidacionog stanja, a donor (D) je prelazni metal nižeg oksidacionog stanja. Neophodno je da se oksidaciona stanja akceptora i donora međusobno razlikuju za dva (poglavljje 2.1) Kod klasičnih Ziegler-Natta sistema je to obično Ti^{+2} i Ti^{+4} , a kod metalocenskih sistema je Zr^{+2} i Zr^{+4} . (U poglavlju 2.2.2. navedeni su i drugi primeri.)

b. Da li postoji samo jedan tip ili više tipova aktivnih centara?

Postojeće tumačenje mehanizma polimerizacije razlikuje aktivne centre koji daju izotaktni polimer i aktivne centre koji daju ataktnu polimere. Ponekad se kao argument da postoje različiti aktivni centri uzima činjenica da u nekim opitima nastaje polimer široke, a u nekim opitima uske raspodele molekulskih masa. Takva podela aktivnih centara nije potrebna za novo tumačenje mehanizma polimerizacije perkolacijom naelektrisanja. Po perkolacionom mehanizmu, stereoregularnost polimera zavisi od načina i promene načina organizovanja molekula monomera na nosaču, kao i potpunosti i dinamike popunjavanja površine nosača monomerom i aktivnim centrima (A i D) pre i u toku polimerizacije. Osnove ovog tumačenja prikazali smo u saopštenju »Prediction of Ziegler-Natta Polymerization Kinetics and Polymer Structure Tailoring by Charge Percolation Mechanism« /150/, međutim detaljnija razrada ovog pitanja prevazilazi okvire ovog rada.

c. Koja je stvarna uloga nosača?

Stvarna uloga nosača je da omogući pričvršćivanje i razdvajanje atoma prelaznih metala različitih oksidacionih stanja, adsorpciju monomera, perkolaciju naelektrisanja i polimerizaciju monomera (poglavljje 2.3.1; 2.3.4; 2.3.5). Nosač je mesto odigravanja svih reakcija u procesu polimerizacije i kao takav ima ulogu katalizatora.

d. Zašto se zadovoljavajuća aktivnost polimerizacije postiže jedino pri velikim odnosima nosač/prelazni metal?

Pri velikim odnosima nosač/prelazni metal, atomi akceptora i donora se nalaze na velikim međusobnim udaljenostima. Da bi došlo do perkolacije naelektrisanja i polimerizacije, neophodno je da se između njih adsorbuje dugačak niz molekula monomera, te se dobijaju veći prinosi polimera (poglavlje 4 i 5).

e. Koja je uloga MAO, vodonika i elektron-donora?

MAO ima ulogu nosača u metalocenskim sistemima (poglavlje 2.3.3), tj. omogućava adsorpciju monomera i nastajanje aktivnih centara (tj. pričvršćivanje, redukciju i alkilovanje prelaznog metala, kao i njihovu koordinaciju sa adsorbovanim molekulima monomera).

Vodonik ima ulogu prenosioca naelektrisanja (poglavlje 2.2.4), a moguće i redukciju viših u niža oksidaciona stanja prelaznog metala, čime se od akceptora pretvara u donore. Pored toga, poznato je da pri koadsorpciji vodonika i monomera, vodonik istiskuje adsorbovane molekule monomera i zauzima njihova mesta, čime takođe utiče na polimerizaciju.

Uloga elektron-donora je da spreči potpunu redukciju sprečavajući određenu količinu Mt^{+4} da reaguje sa $AlEt_3$ (poglavlje 6).

f. Zašto je raspodela molekulskih masa (M_w/M_n) ponekad 2, a zašto je ponekad daleko veća od 2?

Ponekad se kao argument da postoje različiti aktivni centri uzima činjenica da u nekim opitima nastaje polimer široke, a u nekim opitima uske raspodele molekulskih masa. Takva podela aktivnih centara nije potrebna za novo tumačenje mehanizma polimerizacije perkolacijom naelektrisanja. Po perkolacionom mehanizmu, širina raspodele molekulskih masa polimera zavise od popunjenosti i dinamike popunjavanja površine nosača monomerom i aktivnim centrima (A i D) pre i u toku polimerizacije. Eksperimentalni rezultati i rezultati simulacije po perkolacionom mehanizmu to potvrđuju, tj. u zavisnosti od uslova polimerizacije može se dobiti uska (slike 42 i 43) ili široka (slike 46 i 47) raspodela molekulskih masa kada kao aktivni centri postoje samo ansambli akceptora i donora. Detaljnije prikazivanje ovog tumačenja prevazilazi okvire ovog rada.

g. Zašto molekulska masa polimera u zavisnosti od vremena polimerizacije može da raste, opada, ili bude konstantna u jednom vremenskom periodu?

Promena raspodele molekulskih masa i molekulskih masa polimera zavise od početnih uslova polimerizacije (vrste i koncentracije hemijskih komponenti, redosleda njihovog davanja u reaktor, vrste nosača, temperature, pritiska itd.) koji utiču na koncentraciju, brzinu stvaranja i raspodelu osnovnih učesnika perkolacije na površini nosača kao i na dalje odvijanje polimerizacije. Ove promene objašnjene su pomoću inverznih tačaka i perkolacionog prostora (poglavlje 6).

Zaključak

Na samom početku ovoga rada, veoma sažeto, prikazano je klasično tumačenje polimerizacije olefina pomoću katalitičkih sistema na osnovu prelaznih metala i uloga pojedinih komponenata za klasične Ziegler-Natta komplekse ($\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$, $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3/\text{MgCl}_2$), hromoksidne sisteme ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ili Al_2O_3) i za metalocenske sisteme na bazi Zr, Ti, Hf sa MAO i $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. Za sva tri katalitička sistema dat je prikaz aktivacije i deaktivacije katalizatora, oksidacionih stanja prelaznih metala i promene oksidacionih stanja prelaznih metala tokom pripreme katalitičkih prekursora i aktivacije, te uloga nosača. Predložen je veliki broj različitih mehanizama polimerizacije koji objašnjavaju na koji način dolazi do rasta polimernog lanca. Ono što je zajedničko svim predloženim mehanizmima je mehanizam insertacije – rast polimernog lanca ostvaruje se umetanjem molekula monomera između atoma metala i rastućeg polimernog lanca. U radu je prikazano nekoliko klasičnih tumačenja mehanizama polimerizacije za sva tri tipa katalitičkih sistema na bazi prelaznih metala. Međutim, predložene mehanizme je bilo teško potvrditi eksperimentalno. Na kraju ovog poglavlja dat je prikaz problema koji su ostali nerazjašnjeni na osnovu postojećih tumačenja mehanizama polimerizacije.

Predložen je novi mehanizam polimerizacije olefina pomoću kompleksa prelaznih metala (Mt) perkolacijom (prenosom) naelektrisanja. Prikazano je da tokom aktivacije dolazi do delomične redukcije ili oksidacije prelaznih metala. U svim slučajevima prelazni metal se javlja u nekoliko oksidacionih stanja uzrokujući neravnomernu raspodelu naelektrisanja na površini nosača. Ova neravnomerna raspodela naelektrisanja je pogonska sila za polimerizaciju olefina, s obzirom da postoji tendencija za izjednačavanjem oksidacionih stanja prenosom naelektrisanja sa Mt^{+2} (donora) na Mt^{+4} (akceptor). Međutim, to nije moguće izvesti jer su Mt razdvojeni na površini nosača. Ali, adsorpcijom monomera na nosač dolazi do stvaranja grozdova monomera sa naslaganim π -vezama. Adsorbovani molekuli monomera obrazuju most od π -eza između donora i akceptora. Kada se obrazuje most monomera, dolazi do perkolacije (prenosa) naelektrisanja između akceptora i donora. Akceptor i donor izjednačavaju svoja oksidaciona stanja uz istovremenu polimerizaciju monomera. Polimerni lanac se desorbuje sa nosača i oslobađa prostor za narednu adsorpciju monomera. Ceo proces se ponavlja oksido-redukcijom drugih A-D parova, nasumično na celoj površini nosača. (Ovaj deo procesa je gotovo identičan sa reakcijama katalizovanim pomoću enzima, gde makromolekulski lanac enzima ima ulogu nosača, a tzv. »kofaktori« imaju ulogu donora i akceptora. Nadalje, sve reakcije katalizovane sa enzimima, mogu se podeliti u dve klase: 1. reakcije koje se sa-

stoje od prenosa elektrona, i 2. reakcije koje uključuju prenos elektrona i protona /135/. Predloženi mehanizam polimerizacije olefina pomoću prelaznih metala perkolacijom naelektrisanja je sličan sa drugom klasom enzimskih reakcija.

Iako je adsorpcija reaktanata veoma dobro poznata i izučavana u okviru nekih drugih katalitičkih procesa (hidrogenacija, oksidacija, izomerizacija), a značaj adsorpcije monomera na nosač primećen, neposredno nakon otkrića Ziegler-Natta katalizatora, istraživanja adsorpcije monomera na nosače koji se upotrebljavaju u Ziegler-Natta polimerizaciji su veoma oskudna, jer je vrlo brzo prihvaćen mehanizam insercije. Zbog tog razloga u ovom radu posebno su objašnjeni osnovne pojave adsorpcije monomera i principi samouređenja površine. Prikazano je da razvoj filma adsorbata na površini nosača zavisi od stepena pokrivenosti površine i vremena, te od tipa interakcija koje se stvaraju između nosača i adsorbata i bočnih /150/ interakcija između adsorbovanih molekula. (Adsorpcija monomera i samouređenje površine su od ključnog značaja za tumačenje stereoregularnosti polimera po perkolacionom modelu polimerizacije, ali to nije bio predmet izučavanja u ovom radu).

Mehanizam polimerizacije perkolacijom naelektrisanja je u velikoj meri u saglasnosti sa dosadašnjim tumačenjem i eksperimentalnim činjenicama. Zato je u radu ukazano na značaj dosadašnjih istraživanja i dat je prikaz pojedinih eksperimentalnih činjenica koje potvrđuju perkolacioni model polimerizacije.

Zatim su objašnjeni perkolacioni procesi. Definisan je osnovni perkolacioni opit, jednodimenzionalna i dvodimenzionalna perkolacija. Takođe, na osnovu perkolacionog modela, definisani su osnovni učesnici (nosač, aktivni centri, monomer) i osnovni događaji (nastajanje aktivnih centara, adsorpcija monomera, nastajanje grozda monomera, stvaranje mosta monomera, perkolacija naelektrisanja i odvajanje polimera sa nosača) u perkolacionom procesu. Ukazano je na značaj redosleda dodavanja reagujućih komponenti u reaktor.

Novi mehanizam polimerizacije perkolacijom naelektrisanja potvrđen je eksperimentalnim podacima, matematičkim proračunima i kompjuterskim simulacijama.

Po principu Monte-Carlo simulacija, napravljen je novi specijalni kompjuterski program »Lattice«. Ovaj program svojom mogućnošću vizuelnog praćenja perkolacionih procesa na nosaču je omogućio da se primenom perkolacionih principa objasne brojne, do sada ne rastumačene eksperimentalne činjenice. U radu je dat detaljan opis kompjuterskog programa »Lattice« i objašnjeno je na koji način se eksperimentalni parametri prevode u parametre perkolacionog modela polimerizacije.

Veoma detaljno je objašnjen uticaj sadržaja prelaznog metala na nosaču na produktivnost metala i nosača. Na osnovu matematičkog proračuna i kompjuterske simulacije (primenom teorije Kobozeva) predviđeno je da: produktivnost prelaznog metala (P_M) sa porastom početne površinske koncentracije prelaznog metala prvo raste, a potom opada, a da produktivnost nosača (P_S) sa povećanjem površinske koncentracije prelaznog metala raste. Ovaj trend potvrđen je eksperimentalnim podacima.

Nakon velikog broja ispitivanja različitih metalocenskih sistema i izvedenih eksperimenata, Alt sa saradnicima /52/, zaključuje da postoji veliki broj parametara koji utiču na kinetiku polimerizacije i da male promene u strukturi metalocena i uslova polimerizacije dovode do drastičnih promena na aktivnost katalizatora i svojstva gotovih polimera.

Zašto male promene uslova polimerizacije dovode drastičnih promena na aktivnost katalizatora i svojstva gotovog polimera, odgovor daje novi mehanizam polimerizacije perko-

lacijom naelektrisanja. Na osnovu perkolacionog modela, moguće je definisati inverzne tačke u perkolacionim procesima i perkolacioni prostor. U radu je prikazano na koji način promene: tipa nosača, početne površinske koncentracije monomera, koncentracije akceptora i donora, redosleda dodavanja reagujućih komponenti, utiču na promene tipa krivih na grafiku R_{pol} – vreme.

Na osnovu perkolacionog modela polimerizacije zaključuje se sledeće:

1. Prelazni metal nije katalizator nego reaktant koji učestvuje u oksido-redukcionim procesima i na taj način omogućuje polimerizaciju monomera.
2. Monomer je reaktant, učestvuje u polimerizaciji i omogućuje oksido-redukciju prelaznih metala
3. Nosač se ponaša kao katalizator jer omogućuje simultano odvijanje oba procesa, a pri tome sam se ne menja hemijski

Cilj ovog rada bio je fundamentalna postavka novog mehanizma polimerizacije pomoću prelaznih metala perkolacijom naelektrisanja.

Boor /1/ smatra da i pored značajnog napretka u tehnologiji katalizatora, postoji još mnogo toga što treba naučiti o osnovnim principima polimerizacije olefina. On takođe, smatra da su dosadašnji pronalasci samo deo slagalice koju je neophodno složiti da bi se dobi-la cela slika, samo što pojedini delovi slagalice još uvek nedostaju.

Složenu slagalicu koju pominje Boor daje novi mehanizam polimerizacije pomoću pre-laznih metala perkolacijom naelektrisanja.

Pri kompletiranju slagalice bilo je neophodno uključiti više naučnih disciplina

- Nauka o procesima na površini
 - samouređenje filma adsorbovanih monomera
 - slabljenje dvostruke veze
- Fizika i geometrija neuređenih stanja (nereda)
 - kritični fenomeni
 - teorija perkolacije
- Kataliza
 - teorija aktivnih ansambala

Valjalo bi uključiti i sledeće naučne discipline:

- Molekularna biologija
 - genetika
 - enzimski kataliza
- Polimerizacija organizovanih sistema
- Termodinamika nepovratnih procesa

Uključivanje više naučnih disciplina predstavlja osnovnu razliku između novog pristupa u tumačenju mehanizma polimerizacije olefina pomoću jedinjenja prelaznih metala i do-sadašnjeg pristupa koji se bazira isključivo na jednoj naučnoj oblasti – hemiji.

Literatura:

1. J. Boor, "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization", Academic Press, New York, **1979**.
2. H. L. Krauss, in "Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization", W. Kaminsky, H. Sinn (Eds), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, **1987**, p. 163.
3. J. P. Hogan, *Journal of Polymer Science, Part A-1*, **8**, **1970**, 2637-2652.
4. A. Guyot and R. Spitz in "History of Polyolefins", edited by R. B. Seymour and T. Cheng, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/Boston/Lancaster/Tokyo, **1986**, p. 271.
5. M. P. McDaniel, M. B. Welch, M. J. Dreilling, *J. Catal.*, **1983**, *82*, 118.
6. W. Kaminsky, M. Arndt, *adv. Polym. Sci.*, **1997**, *127*, 144.
7. W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chemie*, **1986**, *145/146*, 149.
8. H. Britzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1225.
9. I. Teitto, C. Méalares, M. C. Sacchi, P. Locatelli, *Macromol. chem. Phys.*, **1997**, *198*, 3963.
10. N. Kashiwa, J. Imuta, *Catalyst Surveys*, Japan, **1997**, *1*, 125.
11. W. Hagendorf, A. Harder, A. Sinn, *Macromol. Symp.*, **1995**, *97*, 127.
12. H. Sinn, presented at "Hamburger Makromolekulares Kolloquium", Hamburg, 22-23. sept. **1994**.
13. C. Janiak, "Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization", p. 547.
14. E. Y. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1391.
15. J. C. W. Chien, R. Sugimoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1991**, *29*, 459.
16. K. Heiland, W. Kaminski, *Makromol. Chemie.*, **1992**, *193*, 601.
17. J. Justino, M. M. Marques, S. Correia, A. R. Dias, F. Lemos, F. R. Ribeiro, *Polymer International*, **1997**, *44*, 407.
18. W. Kaminsky, *Macromol. Chem-Phys.*, **1997**, *197*, 3907.
19. A. D. Margolin, E. A. Fushman, S. S. Lalayan, V. E. L'vovsky, *Vysokomol. Soed.*, **1996**, *38*, 812.
20. J. C. W. Chien, B. M. Gong, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1993**, *31*, 1747.
21. Tsuji J. "Transition Metal Reagents and Catalyst Innovations in Organic Synthesis", John Wiley & Sons, Ltd., Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore (2000).
22. J. C. W. Chien, B. P. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1988**, *26*, 3089.
23. J. C. W. Chien, A. Razavi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1988**, *26*, 2369.
24. J. C. W. Chien, B. P. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1989**, *27*, 1539.
25. J. C. W. Chien, B. P. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1990**, *28*, 15.
26. S. Weber, J. C. W. Chien, Y. Hu., in: "Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization", W. Kaminsky, H. Sinn, Eds., Springer-Verlag, Berlin **1988**, p. 45.
27. P. J. T. Tait, in: "Catalytic Polymerization of Olefins", T. Keii, K. Soga, Eds., Kodansha-Elsevier, Tokyo-Amsterdam **1986**, p. 305.
28. L. Wu, D. T. Lynch, S. E. Wanke, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 7990.
29. J. E. Puskas, M. G. Lanzendörfer, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 8684.
30. G. Satynarayana, S. Sivaram S, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 4712.
31. M. Terano, T. Kataoka, T. Keii, in: "Catalytic Polymerization of Olefins", T. Keii and K. Soga, Eds., Kodansha-Elsevier, Tokyo-Amsterdam, **1986**.
32. T. A. Sukhova, F. S. Dyatschkovskii, G. P. Belov, *Polimery – Tworzywa Wielkocząsteczkowe*, **1989**, p. 297.

33. E. Ceausescu, "Polimerizarea Stereospecifică a Izoprenului", Editura Academiei, Bucuresti, **1979**.
34. E. Kinkelin, G. Fink, B. Bogdanovic, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1986**, 7, 85.
35. K. Kiss, S. Botzenhardt, M. Hofmann M., in: "Metalorganic Catalysis for Synthesis and Polymerization", W. Kaminsky, Ed., Springer, Berlin **1999**, p. 97.
36. A. E. Hamielec, J. B. P. Soares, *Prog. Polym. Sci.*, **1996**, 21, 651.
37. E. Giannetti, G. N. Nicoletti, R. Mazzocchi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1985**, 23, 2117.
38. K. Soga, *Macromol. Symp.*, **1966**, 101, 281.
39. T. Arai, H. T. Ban, T. Uozumi, K. Soga, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 229.
40. W. Kaminsky, *Macromol. Symp.*, **1995**, 97, 79.
41. E. P. Moore, "The Rebirth of Polypropylene: Supported Catalysts", Hanser Publishers, Munich, **1998**.
42. J. L. Maciejewsky Petroff, C. L. Myers, R. M. Waymouth, *Macromolecules*, **1999**, 32, 7984.
43. W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1993**, 14, 239.
44. Y. Yuan, L. Wang, L. Feng, K. Xu, J. Shen, *European Polymer J.*, **2002**, 38, 2125.
45. M. Novakovska, *Polymery-Tworzywa Wielkocząsteczkowe*, **1986**, 377.
46. H. N. Friedlander, K. Oita, *Ind. Eng. Chem*, **1957**, 49, 885.
47. T. Keii, "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Kodansha Ltd., **1972**.
48. P. Roos, G. Meier, J. Samson, G. Weickert, K. R. Westerterp, *Macromol. Rapid. Commun.*, **1997**, 18, 319.
49. B. Kolthammer, D. J. Mangold, D. R. Gifford, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1992**, 30, 1017.
50. P. Pino, E. Rotzinger, "Achenbach, in Catalytic Polymerization of Olefines", T. Keii, and K. Soga, Eds., Kodansha-Elsevier, Tokyo-Amsterdam, **1986**, p. 461.
51. T. Keii, and K. Soga, Eds., "Catalytic Polymerization of Olefins" Kodansha-Elsevier, Tokyo-Amsterdam, **1986**.
52. D. Alt, A. Köppl, *Chem. Rew.*, **2000**, 100, 1205.
53. S. Jügling, Mülhaupt, U. Stehling, H. Brintzinger, D. Fisher, F. Langerhauser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1995**, 33, 1305.
54. D. Stoiljković, B. Pilić, D. Panić, S. Jovanović in: "Proceedings of 13th Yugoslav Symposium on Macromolecular Chemistry and Technology", Zlatibor **2001**, p. 57 (organized by Serbian Chemical Society, Belgrade, Karnegijeva 4).
55. A. Ledwith, D. C. Sherrington, in: "Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry", Jenkins A. D., Ledwith A., Eds., j. Wiley & Sons, London, Chapter 12. 1. 3. **1974**.
56. L. Resconi, L. Cavallo, A. Faut, F. Piemontes, *Chem. Rew.*, **2000**, 100, 1253.
57. F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advances Inorganic Chemistry", 5th Edition, John Wilwy & Sons, New York, **1988**, p. 1311.
58. D. Stoiljković, B. Pilić, D. Panić, S. Jovanović in: "Proceedings of 6th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry", Belgrade **2002**, vol. II p. 565, (organized by Society of Physical Chemists of Serbia, Belgrade, Studentski trg 12-16).
59. H. Schnecko, M. Reinmöller, K. Weirauch, W. Kern, *J. Polym. Sci., Part C.*, **1960**, No. 4, 71.
60. S. A. Miller, "Ethylene and Its Industrial Derivates", E. Benn Ltd., London, **1969**, p. 347.
61. R. W. Fries, F. M. Mirabella, Enron Technical Center, IL, Report, June 16, **1986**.
62. N. P. Shestak, N. A. Voloshin, G. P. Tolstov, G. Kashirina, *Plast. massy*, **1987**, No 4, 5.
63. N. A. Voloshin., G. Kashirina, T. V. Kravtschenko, N. Schestak, *Plast. massy*, **1985**, No 8, 11.
64. H. P. Leftin, M. C. Hobson, in: "Advances in Catalysis", D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz, Eds., Academic Press, New York and London, **1963-1964**, Vol. XIV, p. 115-201.
65. K. W. Kolasinski, "Surface Science – Foundation of Catalysis and Nanoscience", John Wiley and Sons, Chichester, **2002**, p. 270-281.
66. F. Zaera, D. Chrysostomou, *Surface Science*, **2000**, 457, 71.
67. A. Valcárcel, J. M. Ricart, A. Clotet, A., A. Markovits, C. Minot, F. Illas, *Surface Science*, **2002**, 519, 150.
68. G. M. Muha, D. J. C. Yates, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 5073.
69. W. Skupinski, K. Nicinski, P. Maksimowski, M. Wasek, *Journa of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 178, 73-77.
70. U. Müller, U. Schmiemann, A. Dülberg, H. Baltruschat, *Surface Science*, **1995**, 335, 333.
71. J. Kubota, S. Ichihara, J. N. Kondo, K. Domen, C. Hirose, *Surface Science*, **1996**, 357-358, 634.
72. L. Clemen, R. M. Wallace, P. A. Taylor, M. J. Dresses, W. J. Choyke, W. H. Weinberg, J. T/ Yates, *Surface Science*, **1992**, 268, 205.
73. J. J. Cowel, A. K. Santra, R. Lindsay, R. M. Lambert, A. Baraldi, A. Goldoni, *Surface Science*, **1999**.

74. J. C. W. Chien, T. Nozaki, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1991**, 29, 505.
75. J. C. W. Chien, S. Weber, Y. Hu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1989**, 2, 1499.
76. D. B. Ludlum, A. W. Anderson, C. E. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1380.
77. P. V. Kozlova, N. A. Plate, Eds, "Polietilen i drugie poliolefiny", Mir, Moskva, **1964**.
78. C. E. H. Bawn, in: "Polyethylene", A. Renfrew, P. Morgan, Eds., Iliffe & Sons, London, **1960**, p. 69.
79. G. Xu, S. Lin, *Macromolecules*, **1997**, 30, 685.
80. G. G. Bier, A. Gumboldt, G. Schletizer, *Makromol. Chem.*, **1962**, 58, 43.
81. G. Monaco, M. Toto, G. Guerra, P. Corradini, L. Cavallo, *Macromolecules*, **2000**, 33, 8953.
82. C. J. Benning, W. R. Wszolek, F. X. Werber, *J. Polym. Sci., Part A-1.*, **1968**, 6, 755.
83. E. Junghanns, A. Gumboldt, G. Bier, *Makromol. Chem.*, **1962**, 58, 18.
84. I. Tritto, C. Méalares, M. C. Sacchi, P. Locatelli, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 3963.
85. J. C. W. Chien, H. Dawei, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1991**, 29, 1595.
86. U. Bueschges, J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1989**, 27, 1525.
87. G. Xu, D. Cheng, *Macromolecules*, **2000**, 33, 2825.
88. A. Peluso, R. Improta, A. Zambelli, *Macromolecules*, **1997**, 30, 2219.
89. D. Cam, F. Sartori, *Makromol. Chem.*, **1994**, 195, 2817.
90. R. F. Jordan, C. S. Bajgur, W. E. Dasher, *Organometallics*, **1987**, 6, 1041.
91. G. Erker, K. Kropp, J. L. Atwood, W. Hunter, *Organometallics*, **1983**, 2, 1555.
92. Yu. I. Ermakov, V. A. Zakharov, B. N. Kuznetsov, "Zakreplennye komplekсы na okisnykh nositelyakh v katalize", Nauka, Novosibirsk, **1980**.
93. F. M. B. Coutinho, R. K. Iwamoto, M. A. S. Costa, L. C. Santa Maria, *Polymer Bulletin*, **1998**, 40, 695.
94. H. L. Hsieh, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1984**, 26, 631.
95. V. A. Zakharov, *Kinetika i kataliz*, **1980**, 21, 892.
96. E. Ceausescu, M. Dimonie, A. Cornilescu, E. Burzo, M. Chipara, E. Nicolescu, M. Popescu, S. Coca, C. Belloiu, *IUPAC MACRO '83, Bucharest*, **1983**, I. P. 4., p. 475 and I. P. 5., p. 478.
97. A. Zambelli, L. Oliva, C. Pellechin, *Macromolecules*, **1989**, 22, 2129.
98. W. Kaminsky, *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*, **1981**, 29, 373.
99. J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 86.
100. D. J. Kolthammer, D. Mangold, R. Gifford, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1992**, 30, 1017.
101. T. S. Wester, H. Johnsen, P. Kittilsen, P. Rytter, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 1989.
102. J. C. W. Chien, T. Ang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1987**, 25, 1011.
103. W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron*, **1988**, 7, 2375.
104. K. Thorshaug, J. A. Strvneng, E. Rytter, M. Ystenes, *Macromolecules*, **1998**, 31, 7149.
105. D. R. Witt., in: "Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry", A. D. Jenkins, A. Ledwith, Eds., John Wiley & Sons, London, **1974**, Chapter 13.
106. V. A. Zakharov, D. Bukatov, Y. I. Yermakov, *Makromol. Chem.*, **1975**, 176, 1959.
107. E. Magni, G. A. Somorjai, *Surface Scienc*, **1997**, 377-379, 824-827.
108. V. W. Buls, T. L. Higgins, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1970**, 8, 1025.
109. S. Jügling, R. Mühlaupt, *Macromol. Symp.*, **1995**, 97, 205.
110. K. J. Chu, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 552.
111. D. Stoiljkovic, "Proceedings of 9th Days of Plastics and Rubber Society", Zagreb, Berislaviceva 6, **1990**.
112. D. Stoiljkovic, J. Budinski-Simendic, "33rd IUPAC Symposium on Macromolecular Chemistry", (organized by McGill University), Montreal, **1990**.
113. B. Mladjenovic-Pilic, D. Stoiljkovic, D. Halas, A. Milenkovic, "37th International Conference on Petroleum", organized by "Slovnaft" Co., Bratislava, **1995**, vol I, D. 11-1.
114. A. L. Efros, "Physics and Geometry of Disorder – Percolation Theory", Mir, Moscow, **1986**.
115. B. Pilic, *MS Thesis*, Faculty of Technology, Novi Sad, **2001**.
116. D. Stoiljkovic, B. Pilic, S. Jovanovic, D. Panic, *Hem. ind.*, **2000**, 54, 480.
117. G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **1959**, 34, 21.
118. G. Natta, L. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, *J. Polym. Sci.*, **1961**, 51, 387.
119. B. Keszler, G. Bodor, A. Simon, *Polymer*, **1980**, 21, 1037.
120. W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chemie*, **1986**, 145/146, 149.
121. A. R. Barron, *Macromol. Symp.*, **1995**, 97, 15.
122. P. A. Charpentier, S. Zhu, A. E. Hamielec, M. A. Brook., *Polymer*, **1998**, 39, 6501.
123. R. Fusco, L. Longo, F. Masi, F. Garbassi, *Macromolecules*, **1997**, 30, 7673.

124. M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4971.
125. S. Pasynkiewicz, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 429.
126. C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6465.
127. I. Tritto, R. Donetti, M. C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 1247.
128. L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 4489.
129. W. Kaminsky, A. Bark, R. Steiger, *J. Mol. Catalysis*, **1992**, *74*, 109.
130. T. Keii, Y. Doi, M. Suzuki, M. Murata, K. Soga, *Makromol. Chem.*, **1984**, *185*, 1537.
131. Y. Doi, Y. Nishimura, T. Keii, *Polymer*, **1981**, *22*, 469.
132. D. Panic, *BS Thesis*, Technical Faculty, Novi Sad, **1999**.
133. G. Lehman, A. Gumboldt, *Makromol. Chem.*, **1964**, *70*, 23.
134. P. J. T. Tait, in: “*Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*”, W. Kaminsky, H. Sinn, Eds., Springer-Verlag, Berlin, **1988**, p. 309.
135. G. M. Panchenkov, V. P. Lebedev, “*Chemical Kinetics and Catalysis*”, Mir Publishers, Moscow, 1976, p. 542.
136. N. I. Kobozev, *Zhourn. Fiz. Khim.*, **1939**, *13*, 1.
137. T. Keii, E. Suzuki, M. Tamura, M. Murata, Y. Doi, *Makromol. Chem.*, **1982**, *183*, 2285.
138. G. J. Jiang et al. J. Chin, *Chem. Soc.*, **2000**, *47*, 547.
139. J. Liu, J. Huang, Y. Qian, F. Wang, A. Chan, *Pol. Bull.*, **1996**, *37*, 719.
140. W. Kaminsky, *MMI Press Symp. Series*, **1983**, *4*, 225 (1983).
141. W. Kaminsky, K. Külper, S. Niedoba, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1986**, *3*, 377.
142. M. Nemes, *BS Thesis*, Faculty of Technology, Novi Sad, **2002**.
143. T. Keii, M. Terrano in “*Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*”, W. Kaminsky and H. Sinn (eds.), Springer, Berlin, **1988**.
144. D. Stoiljkovic, S. Jovanovic, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1981**, *19*, 741.
145. D. Stoiljkovic, S. Jovanovic, *Makromol. Chem.*, **1985**, *186*, 671.
146. D. Stoiljkovic, S. Jovanovic, *Angew. Makromol. Chem.*, **1982**, *106*, 195.
147. D. Stoiljkovic, S. Jovanovic, *Brit. Polym. J.*, **1984**, *16*, 291.
148. D. Stoiljkovic, S. Jovanovic, *Acta Polymerica*, **1988**, *39*, 670.
149. A. L. Efors, “*Physics and Geometry of Disorder*”, Percolation Theory, Mir, Publisher Moskow, English Translation, **1986**.
150. D. Stoiljković, B. Pilić, S. Jovanović, D. Panić, “*Eup. Polym. Conf on Stereospecific Polymerization and Stereoregular Polymers*”, EUPOC 2003, Milano, Italy, June **2003**, p. 142.
151. N. M. Chirkov, P. E. Matkovski, F. S. Dyachkovski, “*Polimerizatsiya na kompleksnykh metallo-organicheskikh katalizatorakh*”, Khimiya, Moskva, **1976**.
152. Magni E., Malizia F., Somorjai G., in “*Polypropylene – Past, Present and Future: The Chalange Continues*”, Montell, Ferrara, **1998**, 175.
153. D. P. Krutko, M. V. Borzov, E. N. Veksler, R. S. Kirsanov, A. V. Churakov, D. A. Lemanovskii, *J. Pure and Appl. Chem.*, **2000**.