

УДК 541.64:547.313.2

© 1992 г. Л. А. Нехаева, Б. А. Кренцель, В. Л. Ходжаева,  
 С. В. Рыков, С. Д. Артамонова, Е. М. Антипов,  
 С. И. Ганичева, А. А. Бойцов

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ  
 ЭТИЛЕНА С ДРУГИМИ  $\alpha$ -ОЛЕФИНАМИ,  
 ПОЛУЧЕННЫХ С УЧАСТИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ  
 ЦИРКОНОЦЕНДИХЛОРИДОВ И МЕТИЛАЛЮМОКСАНА**

Исследованы эффективные катализитические системы на основе алкилцирконоцендихлоридов и метилалюмоксана для полимеризации этилена и сополимеризации его с другими  $\alpha$ -олефинами. Изучены некоторые физико-химические характеристики полученных полимеров ( $\rho$ ,  $T_{\text{пл}}$ , ММ, ММР). Проведены ИК-, ЯМР  $^{13}\text{C}$ - и рентгенографические исследования ряда полиолефинов.

Металлоценовые соединения в сочетании с метилалюмоксаном являются перспективными катализаторами для полимеризации олефинов [1–5]. Обладая весьма высокой активностью в полимеризации этилена, они в определенных условиях позволяют осуществлять стереорегулирование при полимеризации пропилена в гомогенной среде [6–10]. Эти обстоятельства объясняют большой научный и практический интерес, проявляемый во всех странах к таким металлокомплексным катализитическим системам.

В настоящей работе были поставлены задачи получения наиболее эффективных катализитических систем на основе алкилцирконоцендихлорида и метилалюмоксана для полимеризации этилена и сополимеризации его с другими  $\alpha$ -олефинами, изучения некоторых особенностей их действия в процессе полимеризации, а также исследования физико-химических характеристик полученных полимеров.

Состав метилалюмоксана с  $M=2300$ : количество Ме-групп 54,2%, количество органически связанного Al 39,2%. Соединение неустойчиво на воздухе, поэтому все операции выполняли в атмосфере аргона. Растворители перед употреблением кипятили над Na и перегоняли в атмосфере аргона. Полимеризацию проводили в стальном термостатированном автоклаве по методике [11]. Характеристическую вязкость растворов полимеров измеряли в декалине при  $135^\circ$  в вискозиметре типа Уббелоде [12]. Температуры плавления определяли с помощью ДСК на приборе ДСМ-2М, скорость нагревания 8 град/мин. Плотность полимеров измеряли флотационным методом (ГОСТ 15139-69). Относительное удлинение образцов оценивали с помощью разрывной машины FPZ-10 и рассчитывали по формуле  $\epsilon = \Delta l/l \cdot 100\%$ . ИК-спектры полимеров регистрировали на спектрофотометрах «Specord M-80» и «Specord IR-75». Образцы сополимеров готовили в виде пленок горячим прессованием при  $130^\circ$ . Толщину пленок варьировали от 0,6 до 1 мм в зависимости от состава сополимеров. ММР продуктов определяли методом ГПХ в *o*-дихлорбензоле при  $150^\circ$  на гель-хроматографе «Waters-200» и рассчитывали по методике [13].

ЯМР-спектры регистрировали на приборе «Bruker MSL-300». Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  снимали в режиме широкополосной развязки от взаимодействия ядер углерода с протонами. В качестве реперного сигнала использовали сигналы ЯМР тетраметилсилина (TMS), растворитель *o*-дихлорбензол.

Рентгенографические исследования выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-20 с изогнутым кварцевым монохроматором в режиме «на просвет» при уско-

ряющем напряжении 40 кВ и токе 30 мА.

Размеры кристаллитов определяли по расширению линий рентгеновских рефлексов по формуле

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где  $L$  – размер кристаллита, Å;  $\lambda$  – длина волны, Å;  $\beta$  – расширение линии, рад;  $\theta$  – брэгговский угол, град.

Степень кристалличности определяли как отношение площади кристаллической части полимера к общей площади под дифракционной кривой по формуле

$$K = \frac{S_k}{S_{k+a}} \cdot 100\%$$

Лигандное окружение металла в катализаторах типа Циглера – Нatta, как известно, существенно влияет на образование, стабильность и поведение каталитических центров, а в конечном счете – на активность и стереоспецифичность каталитической системы. Ранее [14–18] на основании ИК- и ЯМР-исследований каталитических систем производных цирконоцендихлоридов и метилалюмоксана, а также исследования физико-химических характеристик олигомеров пропилена, полученных на указанных каталитических системах, мы предположили, что при взаимодействии бис-(алкилцикlopентадиенил)цирконийдихлорида с метилалюмоксаном сначала образуется интермедиат  $(C_5H_5)_2Zr^{6+}CH_3$  – метилалюмоксан с последующим гидридным переносом, а затем происходит координация мономера с первичным внедрением его по связи Zr–H и частично по связи Zr–C.

В табл. 1 приведены результаты полимеризации этилена на каталитической системе цирконоцендихлорид – метилалюмоксан с различными заместителями в цикlopентадиенильном кольце. В качестве заместителей были выбраны группы, различающиеся по электронному и стерическому влиянию:  $C_2H_5-$ ,  $n-C_3H_7-$ ,  $изо-C_3H_7-$ ,  $(изо-C_3H_7)_2$ ,  $тret-C_4H_9-$ ,  $-Si(CH_3)_3$ . Наибольшие активности были получены при использовании каталитических систем с  $(изо-C_3H_7)-$  и  $Si(CH_3)_3$ -заместителями. Повышенная активность на  $(изо-C_3H_7C_5H_4)_2ZrCl_2$  – метилалюмоксан отмечалась также в работе [19]. Сделанные нами попытки скоррелировать активности этих каталитических систем с электронным или стерическим влиянием заместителей в цикlopентадиенильном кольце не увенчались успехом из-за сложности всей системы в целом [20–22].

Мы полагаем, что одним из факторов, определяющих высокую каталитическую активность системы с изопропильным заместителем, можно

Таблица 1

**Зависимость активности каталитической системы алкилцирконоцендихлорид – метилалюмоксан от заместителя в цикlopентадиенильном кольце цирконоцендихлорида**

Цирконоцендихлорид	[Zr] · 10 <sup>4</sup> , моль/л	[Метил-алюмоксан], моль/л	Al : Zr	Активность, кг/моль катализатора·ч	[η], дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$
$Cp_2ZrCl_2$	3,4	0,038	11 176	31 500	3,9	2,4
$(EtCp)_2ZrCl_2$	3,6	0,038	10 556	38 900	4,0	2,5
$(n-PrCp)_2ZrCl_2$	3,6	0,038	10 556	17 900	4,5	2,9
$(изо-PrCp)_2ZrCl_2$	3,2	0,038	11 184	55 780	3,5	2,9
$(тret-BuCp)_2ZrCl_2$	3,4	0,038	11 111	29 900	3,5	2,1
$(цикло-C_6H_{11}Cp)_2ZrCl_2$	3,6	0,038	10 556	17 000	4,5	2,9
$(CpSiMe_3)_2ZrCl_2$	3,2	0,038	11 600	70 100	8,6	7,2
$(изо-Pr_2Cp)_2ZrCl_2$	3,4	0,038	11 176	36 220	4,6	3,1

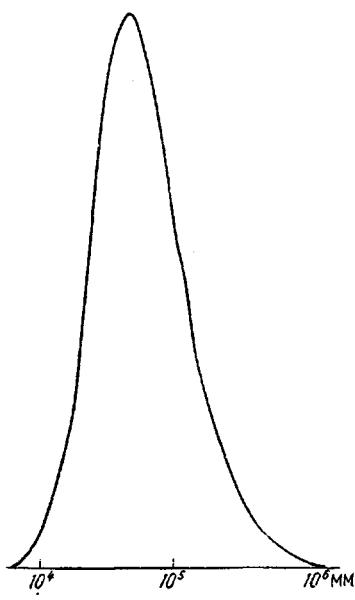


Рис. 1

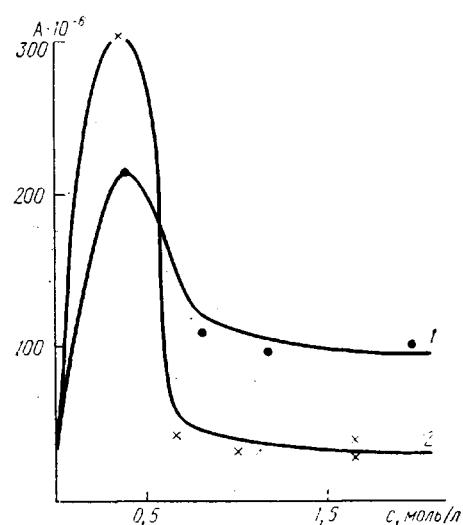


Рис. 2

Рис. 1. ММР полиэтилена, полученного на катализитической системе бис-(изопропилцикlopентадиенил)цирконийдихлорид – метилалюмоксан

Рис. 2. Зависимость активности катализатора  $A$  (г полимера/моль катализатора·ч) от концентрации  $c$  стирола (1) и ВЦГ (2).  $[(C_5H_4SiMe_3)_2ZrCl_2] = 10^{-6}$  моль/л,  $70^\circ$ ;  $t = 20$  мин

считать появление на атоме циркония гидридных центров, в возникновении которых принимают участие атомы водорода у  $\alpha$ -углеродного атома заместителя [21, 22]. Исследование взаимодействия  $[C_5H_4Si(CH_3)_3]_2ZrCl_2$  и  $[C_5H_4C(CH_3)_3]_2ZrCl_2$  с метилалюмоксаном в атмосфере аргона и этилена с помощью спектроскопии ИК,  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{27}Al$  и ЯМР  $^{29}Si$  [17] показало, что в отличие от трет-бутильной trimethylsilylальная группировка в цикlopentadiенильном кольце цирконоцандихлорида вследствие наличия свободной  $d$ -орбитали у атома Si является электронооттягивающей, что способствует увеличению электронодефицитности атома Zr. Это обстоятельство облегчает взаимодействие соответствующего цирконоцена с молекулами метилалюмоксана.

Анализ результатов ММР полиэтилена (рис. 1), полученного на катализитической системе бис-(изопропилцикlopентадиенил)цирконийдихлорид – метилалюмоксан показывает, что ММР является довольно узким ( $M_w/M_n=3,7$ ). Однако данная величина превышает значения  $M_w/M_n$ , полученные на подобных катализитических системах [23]. Вероятно, это связано с разным способом получения метилалюмоксана, о чем свидетельствуют и результаты, полученные в работе [24]. Унимодальность распределения указывает на то, что при взаимодействии бис-(изопропилцикlopентадиенил)цирконийдихлорида, метилалюмоксана и этилена в данных условиях образуются активные центры одного типа.

Добавление к этилену небольших количеств сомономера, например винилциклогексана или стирола, приводит к повышению катализитической активности системы (рис. 2). Характер изменения активности в зависимости от различных количеств добавленных сомономеров практически одинаковый как в случае добавления к этилену винилциклогексана, так и стирола, однако несколько большая активность, наблюдаемая при до-

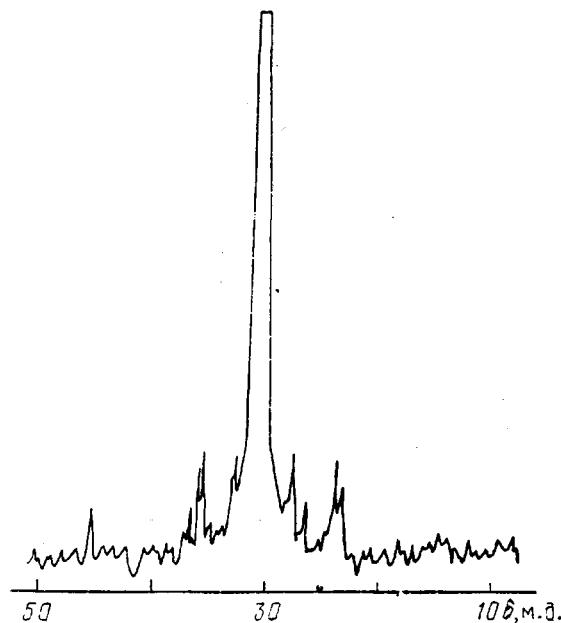


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимера этилена с 4-МП-1

бавлении 0,37 м/л винилциклогексана, вероятно, связана с неадекватностью двойной связи винилциклогексана и стирола вследствие сопряжения ее с ароматическим кольцом в стироле. Возможно, образование комплекса алкилциркоцендихлорида с винилциклогексаном, обладающим более сильными донорными свойствами по сравнению со стиролом, способствует появлению наиболее лабильных активных центров. Этот факт нуждается в дополнительном рассмотрении. В случае добавления к этилену небольшого количества 4-метилпентена-1 (4-МП-1) также увеличивается активность каталитической системы. При этом дополнительный вклад в стерический фактор может вносить возможная изомеризация мономера [25].

В полимерах, синтезированных на каталитических системах, содержащих алкилциркоцендихлорид и метилалюмоксан, наблюдаются изменения свойств с изменением состава от гомополимера этилена до сополимеров с содержанием второго сомономера (4-МП-1, винилциклогексан, стирол, 3-метилпентен-1) до 10%: плотность от 0,98 до 0,94 г/см<sup>3</sup>,  $T_{\text{пп}}$  от 127 до 116° [26] и относительное удлинение от 700 до 1000%. Гомополимеры винилциклогексана, стирола и 4-МП-1 в данных условиях получены не были. В работах [7, 23] сообщалось о том, что каталитические системы на основе производных циркоцендихлоридов и метилалюмоксана показывают только наибольшую производительность по полиэтилену и не полимеризуют высшие олефины. Вероятно, это связано со стерическими затруднениями.

Из результатов спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимера этилена с 4-МП-1 (рис. 3), а также на основании ИК-спектров полученных сополимеров (рис. 4, б) было определено содержание второго сомономера в синтезированных сополимерах. Полученные результаты практически совпадают ( $5 \pm 2$  и  $6,7 \pm 0,4$ ). Идентичность наблюдается и при сравнении хим. сдвигов сополимеров, измеренных нами и вычисленных по Линдеману и Адамсу [27]. Анализ спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимера этилена (Е) с 4-МП-1 подтверждает наличие звеньев 4-метилпентена-1 (М) в цепи сополимера

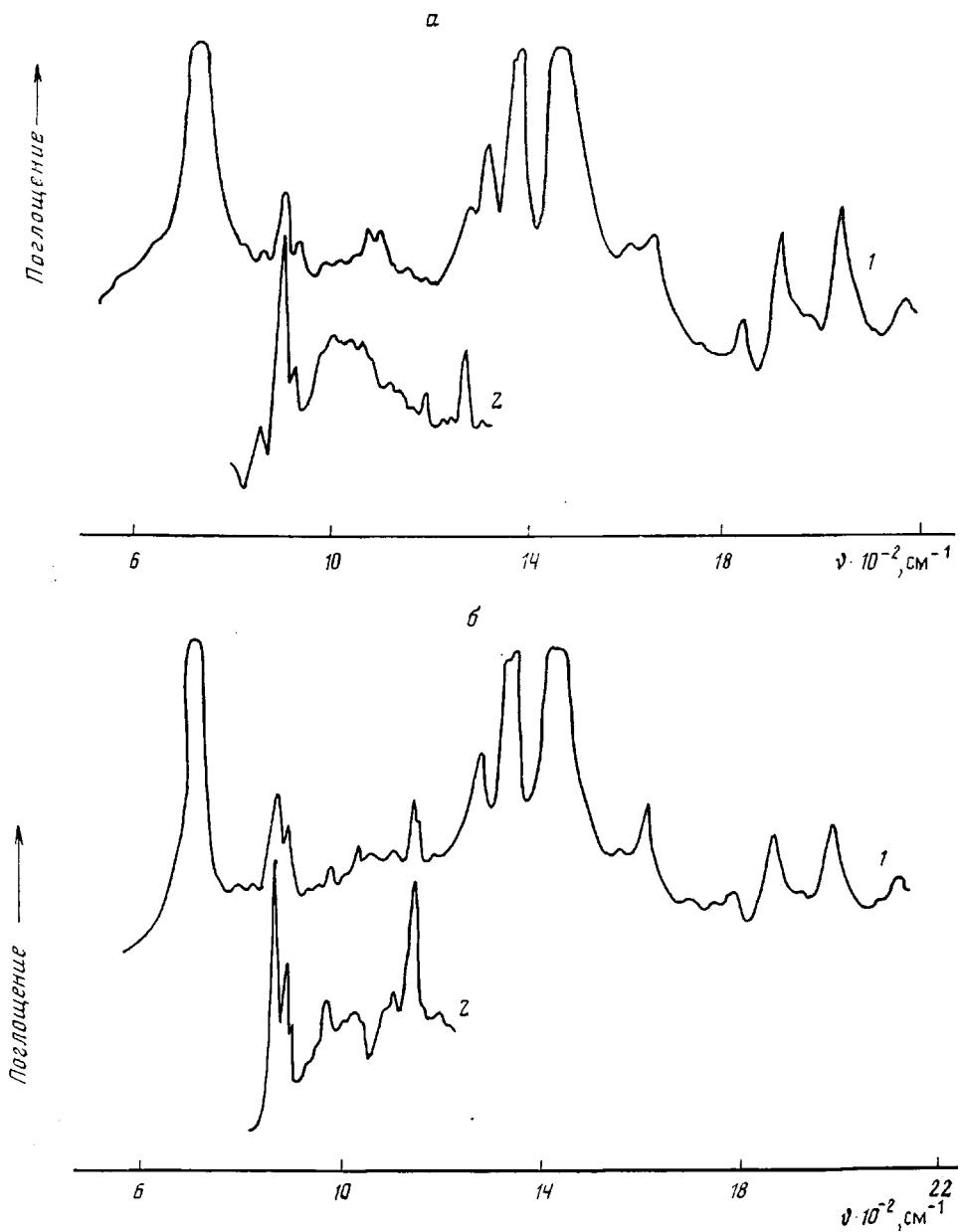


Рис. 4 а, б

$5 \pm 2$  мол. %. Такая невысокая точность объясняется малой концентрацией звеньев 4-метилпентена-1, что приводит к низкому отношению сигнал/шум в спектре. Используя литературные данные [28] для отнесения отдельных линий в спектре ЯМР изученного нами сополимера, можно, хотя и достаточно грубо, оценить доли различных последовательностей звеньев, например отношение ММЕ: ЕМЕ =  $1 \pm 0.2$ . Содержание последовательностей ММММ мало ( $\sim 5\%$  от ММЕ, в то время как содержание последовательности ММЕ составляет всего  $2.5 \pm 1$  мол. %).

На рис. 4 представлены ИК-спектры продуктов сополимеризации этилена с винилциклогексаном (ВЦГ), 4-МП-1 и стиролом.

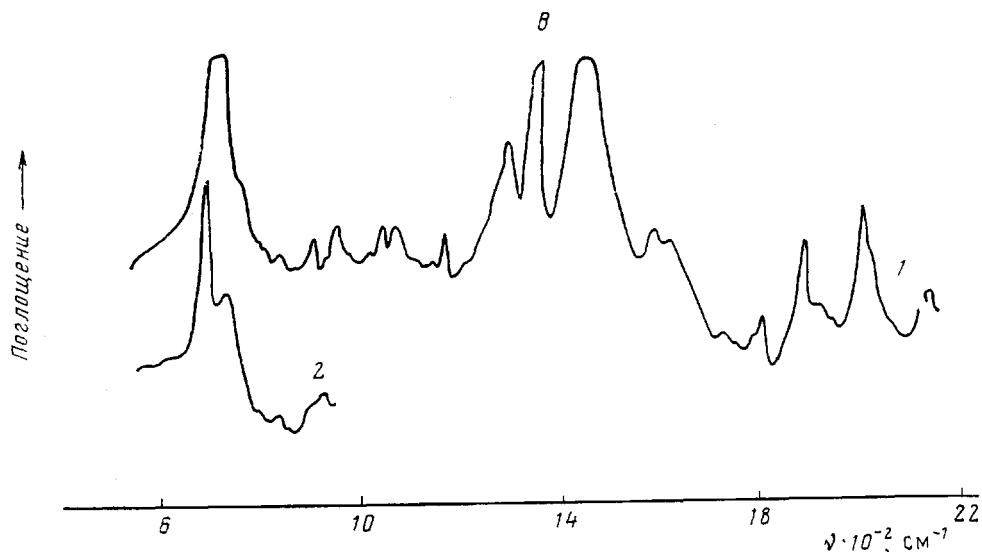


Рис. 4. ИК-спектры сополимеров этилена с 1,2 мол.% ВЦГ (а), 6,7 мол.% 4-МП-1 (б), 3 мол.% стирола (в) без компенсации (1) и с пленкой ПЭ в луче сравнения (2)

Учитывая низкое содержание сомономеров в продуктах сополимеризации этилена, в качестве аналитической полосы, характеризующей долю этиленовых звеньев, выбрали комбинационную полосу  $2016 \text{ см}^{-1}$  с низким коэффициентом поглощения. Методики определения состава сополимеров этилена с ВЦГ и разветвленными  $\alpha$ -олефинами опубликованы ранее [29, 30].

В ИК-спектрах продуктов сополимеризации этилена с ВЦГ полосы  $892$  и  $848 \text{ см}^{-1}$  относятся к скелетным колебаниям циклогексанового кольца, полоса  $1262 \text{ см}^{-1}$  — к деформационным колебаниям метиленовых групп циклогексанового кольца.

В ИК-спектрах продуктов сополимеризации этилена с 4-МП-1 полосы  $1170$ ,  $918$  и  $870 \text{ см}^{-1}$  относятся соответственно к колебаниям  $\delta[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ ,  $j_r(\text{CH}_3)$  и  $j_r(\text{CH}_2)$  в звеньях 4-МП-1.

Присутствие стирольных звеньев в продуктах сополимеризации этилена со стиролом обнаруживается в ИК-спектрах образцов, зарегистрированных с пленкой ПЭ в луче сравнения при компенсации интенсивной полосы метиленовых групп при  $720 \text{ см}^{-1}$ : полосы  $700$  и  $760 \text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям монозамещенного бензольного кольца (рис. 4, в, крипия 2).

Анализ рентгенограмм показал, что ПЭ, а также сополимеры этилена с  $\alpha$ -олефинами, полученные с участием каталитических систем на основе цирконоцендихлоридов и метилалюмоксана, кристаллизуются с образованием орторомбической решетки, типичной для ПЭ. В табл. 2 представлены основные структурные характеристики полимеров, полученных на различных катализитических системах.

Из данных табл. 2 видно, что при полимеризации этилена образуются полимеры с параметрами элементарной ячейки  $a=7,44 \text{ \AA}$ ,  $b=4,94 \text{ \AA}$  и степенью кристалличности  $65\text{--}70\%$ . Наибольший размер кристаллитов характерен для ПЭ, полученного с помощью  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $L_{110}=230 \text{ \AA}$ ,  $L_{200}=200 \text{ \AA}$ . На каталитической системе  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{ZrCl}_2$  — метилалюмоксан были получены сополимеры, содержащие звенья 4-МП-1, 3-МП-1, стирола и ВЦГ. Из данных сополимеров можно выделить сополимер, содержащий звенья ВЦГ в количестве 1,2 мол.%, для которого характерен

Таблица 2

**Структурные характеристики ПЭ и сополимеров этилена с другими  
α-олефинами, полученных на цирконоцендихлоридах в сочетании  
с метилалюмоксаном**

Цирконоцендихлорид	Сомономер/ содержание в сополимере, мол. %	<i>a</i> Å	<i>b</i> Å	Кристал- личность, %	<i>L</i> <sub>110</sub>	<i>L</i> <sub>200</sub>
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	—	7,43	4,94	70	230	200
(Cp- <i>n</i> -Pr) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	—	7,44	4,94	65	230	190
(Cp- <i>изо</i> -Pr) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	—	7,44	4,94	65	195	185
(CpSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	—	7,44	4,94	65	200	180
	4-МП-1/6,7	7,44	4,94	70	230	215
	3-МП-1/4,0	7,44	4,94	65	230	210
	Стирол/3,0	7,44	4,94	70	230	230
	ВЦГ/1,2	7,43	4,94	70	250	230
(CpCMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	4-МП-1/10,5	7,44	4,94	70	245	210
	ВЦГ/5,0	7,44	4,94	70	200	190

наибольший размер кристаллитов  $L_{110}=250$  Å,  $L_{200}=230$  Å. На катализитической системе  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{CMe}_3)_2\text{ZrCl}_2$  — метилалюмоксан были получены два сополимера, содержащие звенья 4-МП-1 и ВЦГ. В данном случае некоторое увеличение размеров кристаллитов наблюдается для сополимера этилена с 4-МП-1.

Таким образом, в результате гомо- и сополимеризации этилена на высокоактивной катализитической системе цирконоцендихлорид — метилалюмоксан в изученных условиях образуются высококристаллические полиолефины с узким ММР. Некоторые изменения структурных параметров продуктов сополимеризации этилена с другими  $\alpha$ -олефинами можно объяснить исторжением звеньев сомономеров из кристаллической решетки ПЭ.

Авторы благодарят Л. И. Вышинскую и В. П. Марьина (НИИ химии при НГУ, Нижний Новгород) за предоставление образцов цирконоцендихлоридов, Н. Н. Корнеева и И. М. Храпову (ГНИИХТЭОС, Москва) за синтез метилалюмоксана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Anderson A., Cordes H., Hernig J., Kaminsky W., Merck A., Mottweiler R., Pein J., Sinn H., Vollmer H. // Angew. Chemie. Intern. Ed. 1976. B. 15. № 6. S. 630.
- Кренцель Б. А., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1123.
- Кренцель Б. А., Нехаева Л. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 6. С. 641.
- Кренцель Б. А., Нехаева Л. А. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 12. С. 2034.
- Корнеев Н. Н. Металлоорганические катализаторы в процессах полимеризации и олигомеризации. М., 1988. № 12.
- Kaminsky W., Kulper K., Brintzinger H.-H., Wild F. R. W. P. // Angew. Chemie. 1985. B. 97. № 6. S. 507.
- Ewen J. A. // Abstrs Intern. Symp. on Future Aspects of Olefin Polymerization. Tokyo, 1985. P. 271.
- Ewen J. A., Jones R. L., Razavi A. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 18. P. 6255.
- Roll W., Brintzinger H.-H., Rieger B., Zolk R. // Angew. Chemie. Intern. Ed. 1990. B. 29. № 3. S. 279.
- Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2019.
- Нехаева Л. А., Клейнер В. И., Кренцель Б. А., Уварова Е. Б., Корнеев Н. Н., Храпова И. М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1951.
- Ганичева С. И., Силинская И. Г., Каллистов О. В., Беляев В. М., Иванчева Н. И. // Пласт. массы. 1990. № 10. С. 77.

13. *Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2152.
14. *Кренцель Б. А., Нехаева Л. А., Марьин В. П., Храпова И. М., Ходжаева В. Л.* // Тез. докл. VII Нефтехим. симпоз. СССР. Киев, 1990. С. 143.
15. *Рыков С. В., Филатова М. П., Оппенгейм В. Д., Нехаева Л. А., Иорданская Л. И., Марьин В. П.* // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. «Спектроскопия координационных соединений». Краснодар, 1990. С. 4.
16. *Нехаева Л. А., Бондаренко Г. Н., Рыков С. В., Кренцель Б. А., Марьин В. П., Вышинская Л. И., Храпова И. М., Иванова Н. И., Корнеев Н. Н.* // Тез. V Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Рига, 1991. С. 196.
17. *Nekhaeva L. A., Bondarenko G. N., Rykov S. V., Nekhaev A. I., Krentsel' B. A., Mar'in V. P., Vyshinskaya L. I., Khrapova I. M., Polonskii A. V., Korneev N. N.* // J. Organomet. Chem. 1991. V. 406. № 1/2. P. 139.
18. *Нехаева Л. А., Кренцель Б. А., Марьин В. П., Храпова И. М., Ходжаева В. Л., Микая А. И., Ганичева С. И.* // Нефтехимия. 1991. Т. 31. № 2. С. 209.
19. *Гюлумян Х. Р., Белов Г. П., Храпова И. М., Соловейчик Г. Л.* // Тез. докл. Всесоюз. школы-семинара «Металлокомплексные соединения и полимеризационный катализ». Звенигород, 1988. С. 36.
20. *Вышинская Л. И., Спиридонова Н. Н., Клейнер В. И., Нехаева Л. А., Корнеев Н. Н., Храпова И. М., Бобров Б. Н., Кренцель Б. А.* // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Ч. I. Казань, 1988. С. 27.
21. *Марьин В. П., Нехаева Л. А., Вышинская Л. И., Кренцель Б. А., Иванова Н. И.* // Металлоорганическая химия. 1990. Т. 3. № 2. С. 472.
22. *Марьин В. П., Вышинская Л. И., Андрианов Ю. А., Белов Г. П., Нехаева Л. А.* // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Рига, 1991. С. 187.
23. *Gianetti E., Nicoletti G. M., Mazzocchi R.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 8. P. 2117.
24. *Ewen J. A.* // Abstrs Intern. Symp. on Future Aspects of Olefin Polymerization. Tokyo, 1985. P. 32.
25. *Становая С. С., Ганичева С. И., Поляков А. В., Григорьев В. А., Виноградова Г. А., Коробова И. А.* // Пласт. массы. 1990. № 10. С. 28.
26. *Нехаева Л. А.* // Полиуглеводороды. М., 1991. С. 97.
27. *Lindman L. P., Adams I. Q.* // Analyt. Chem. 1971. B. 43. S. 1245.
28. *Kaminsky W.* // Catalytic Polymerization of Olefins / Ed. by Keii T., Soga K. Tokyo; Amsterdam, 1988. P. 294.
29. *Ходжаева В. Л., Полоская Е. Л., Клейнер В. И., Заикин В. Г., Кренцель Б. А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1306.
30. *Ходжаева В. Л., Гусева Е. Л., Клейнер В. И., Заикин В. Г., Кренцель Б. А., Бобров Б. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 598.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР, Москва

Поступила в редакцию  
21.05.91

L. A. Nekhaeva, B. A. Krentsel', V. L. Khodzhaeva,  
S. V. Rykov, S. D. Artamonova, Ye. M. Antipov,  
S. I. Ganicheva, A. A. Boitsov

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF HOMO- AND COPOLYMERS  
OF ETHYLENE WITH OTHER  $\alpha$ -OLEFINES OBTAINED  
USING ZIRCONOCENE DICHLORIDE DERIVATIVES  
AND METHYLALUMOXANE**

**S u m m a r y**

Effective catalytic systems on the basis of alkylzirconocene dichlorides and methylalumoxane for polymerization of ethylene and its copolymerization with other  $\alpha$ -olefines have been studied. Some physico-chemical characteristics of synthesized polymers ( $\rho$ ,  $T_m$ , MM, MMD) were studied. IR-Spectroscopy,  $^{13}\text{C}$  NMR and X-ray analysis methods were applied.