

УДК 541.64:547.313

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЕГО С ЭТИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ЦИРКОНОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2000 г. С. С. Иванчев*, В. К. Бадаев*, Н. И. Иванчева*, В. П. Будтов**,
С. Я. Хайкин**, Д. А. Леменовский***

*Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14

**Акционерное общество открытого типа "Пластполимер"
195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 15.03.99 г.

Принята в печать 22.04.99 г.

Исследована полимеризация 4-метилпентена-1 и сополимеризация его с этиленом в присутствии катализаторов на основе цирконоцена: $[(CH_3)_5Cp]ZrCl_3$, $[(CH_3)_2C(Cp)_2]ZrCl_2$, $[(CH_3)_2C(Ind)_2]ZrCl_2$, $[(C_6H_5)(C_2H_5)C(Ind)_2]ZrCl_2$, $[(CH_3)_2Si(Ind)_2(Cp)_2]ZrCl_2$, $[(CH_3)_2C(CH_3Cp)(Flu)]ZrCl_2$, $[(Ph)_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$. Показано, что порядок загрузки компонентов реакции влияет на выход поли-4-метилпентена-1. Максимальную активность проявляют несимметричные мостиковые металлоцены. Для системы $[(CH_3)_2C(CH_3Cp)(Flu)]ZrCl_2$ – метилалюмоксан отмечено образование синдиотактического поли-4-метилпентена-1. В случае сополимеризации 4-метилпентена-1 с этиленом определены условия, обеспечивающие получение линейного полиэтилена низкой плотности с различным содержанием 4-метилпентена-1 в макроцепи. Выявлено влияние мольного соотношения метилалюмоксан : Zr на выход и состав образующегося сополимера.

Исследования нового, четвертого поколения катализаторов полимеризации на основе металлоценов (МЦК) за последние два десятилетия достигли очень высокого уровня [1]. В настоящее время известно несколько сотен патентов на использование МЦК в полимеризации олефинов и других мономеров [2]. В процессах полимеризации этилена и пропилена, при получении линейного ПЭ, пластомеров достигнутые успехи позволили перейти к промышленному применению МЦК в производстве указанных полимеров [3].

Что касается использования МЦК в полимеризации высших α -олефинов, здесь достижения исследователей более скромные. Имеются проблемы при получении высших поли- α -олефинов с достаточно высокой ММ, а в связи с разветвленностью высших α -олефинов не всегда однозначна возможность формирования микроструктуры получае-

мых на их основе полимеров в зависимости от природы МЦК [4].

Поли-4-метипентен-1 (ПМП) является одним из наиболее интересных высших полиолефинов. Он характеризуется прозрачностью, хорошей теплостойкостью, высокими ударопрочными и диэлектрическими показателями в широком температурном диапазоне. Известно, что для полимеризации 4-метилпентена-1 (4-МП-1) в настоящее время используют классические катализаторы получения изотактического полипропилена: модифицированные катализаторы Циглера–Нatta на основе микросферического треххлористого титана или нанесенные титан–магниевые катализаторы и алюминийорганические соединения в качестве сокатализатора. Поэтому, выбирая для исследования образцы металлоценовых компонентов катализаторов полимеризации 4-МП-1,

мы прежде всего надеялись на эффективность тех структур, которые по литературным данным показали хорошие результаты при полимеризации пропилена [3].

В настоящей работе нами исследована катализическая активность анса-металлоценов с различными заместителями и мостиковыми группами. В качестве сокатализатора использовался метилалюмоксан (МАО).

Учитывая интерес к линейному ПЭ, мы также исследовали сополимеризацию 4-МП-1 с этиленом в присутствии указанных выше МЦК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-МП-1 получали димеризацией пропилена на опытной полуавтоматической установке. Содержание основного продукта 97.4 мас. %. Этилен в баллонах подвергали дополнительной очистке пропусканием через колонки, заполненные свежепрокаленной окисью алюминия и цеолитами NaA. Содержание этилена – не менее 99.9%; точка росы от -45°C до -60°C . МАО – сокатализатор фирмы "Aldrich Chemical Company" – использовали в виде 10%-ного раствора в толуоле ($d = 0.875 \text{ г}/\text{см}^3$, $T_{\text{пп}} = 111^{\circ}\text{C}$). Металлоцены (МЦ) формул $[(\text{CH}_3)_5\text{Cp}]\text{ZrCl}_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $[(\text{Ph})_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ синтезировали в ГНИИХТЭОС и МГУ им. М.В. Ломоносова. Толуол квалификации ч. д. а. дважды осушали свежепрокаленной окисью алюминия и использовали свежеперегнанным над металлическим Na в атмосфере аргона.

Опыты по гомо- и сополимеризации проводили в стальном автоклаве, объемом 150 мл, снабженным мешалкой, рубашкой для нагревания (охлаждения) и штуцерами для загрузки компонентов катализатора, растворителя, газообразных и жидких мономеров. Перед началом полимеризации автоклав освобождали от кислорода и влаги путем вакуумирования в течение 2–3 ч при 150°C . Полимеризация 4-МП-1 проводили в среде чистого мономера, сополимеризацию 4-МП-1 с этиленом – в среде толуола. В реактор вводили толуол (5 мл), затем из сосуда Шленка загружали расчетное количество МАО и шприцем – необходимое количество МЦК в растворе в толуоле. При работающей мешалке осуществляли предактивацию (комплексообразование) компонентов МЦК при комнатной температуре в течение 15–20 мин. Затем в реактор шприцем подавали 4-МП-1 до суммарного количества раствора в реакторе 25 или

50 мл. Температуру полимеризации поддерживали с помощью ультратермостата. В случае сополимеризации после предактивации в реактор подавали расчетное количество 4-МП-1, насыщали раствор этиленом, потом проводили повторную сдувку газов и подавали этилен до необходимого давления. Реакции гомо- и сополимеризации прекращали введением смеси этанола и HCl (5 об. %). Полимер отфильтровывали и промывали этанолом. После фильтрации полимер сушили в вакууме при 60 – 70°C до постоянной массы.

Структуру и состав полученных полимеров определяли на фурье-спектрометре фирмы "Perkin-Elmer" (модель 1750), используя область 500–2500 см^{-1} . Температуру плавления измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы "Du Pont" (модель 910). Характеристическую вязкость $[\eta]$ образцов ПМП определяли в растворе *o*-дихлорбензола при 135°C .

M_n рассчитывали по уравнению

$$[\eta] = 1.94 \times 10^{-4} M_n^{-0.81}$$

Плотность образцов сополимеров в виде прессованных пластинок толщиной 1 мм находили в водно-спиртовом растворе при 20°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация 4-метилпентена-1

Возможность и условия полимеризации 4-МП-1 отрабатывали на МЦК типа $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ –МАО. Предактивация катализического комплекса является обязательным условием для данной катализитической системы [3]. В табл. 1 представлены результаты полимеризации 4-МП-1.

Исходя из полученных результатов, был выбран следующий порядок загрузки компонентов реакции: мономер, а затем раствор в толуоле катализического комплекса МАО + МЦ, прошедшего предактивацию при комнатной температуре в течение 15–20 мин при постоянном перемешивании. Это привело к увеличению выхода полимера более, чем в 1.5 раза (опыты 1 и 3).

Изучение образцов полученных полимеров методом ИК-спектроскопии показало, что ПМП является изотактическим (рис. 1), и его микроструктура не зависит от порядка загрузки компонентов. ММ, измеренная по $[\eta]$, невысокая и меняется в пределах 5.5×10^3 – 11.5×10^3 в зависимости от температуры полимеризации. Температура плавления составляет 218 – 223°C (для промышленных образцов ПМП $T_{\text{пп}} = 235$ – 240°C).

Таблица 1. Полимеризация 4-МП-1 с $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ -МАО (среда – мономер, $[\text{МЦ}] = 5 \times 10^{-5}$ моль/л, МАО : МЦ = 1000 : 1)

Опыт, №	Загрузка 4-МП-1, мл	Порядок загрузки компонентов реакции	Условия полимеризации		Выход, г	Выход, кг/моль Zr ч	$M_n \times 10^{-3}$
			T, °C	время, ч			
1	100	МАО + МЦ, 4-МП-1	20	2.0	9.6	1046.0	–
2	100	МАО + МЦ, 4-МП-1	50	2.0	4.2	459.0	5.5
3	100	4-МП-1, МАО + МЦ	20	1.5	12.8	1046.0	–
4	50	4-МП-1, МАО + МЦ	20	2.0	5.0	1120.0	11.5
5	50	МАО + МЦ, 4-МП-1	20	2.0	0.7	150.0	–

В табл. 2 приведены результаты полимеризации 4-МП-1 с $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ -МАО. Присутствие Si-мостика в МЦ, согласно литературным данным [3], повышает активность катализатора при полимеризации пропилена.

Сравнение двух изученных МЦ показывает, что при проведении полимеризации при низких температурах (20°C) более активен $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ -МАО (выход до 2000 кг/моль Zr ч), при более высоких (50°C) – $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ -МАО (выход до 1000 кг/моль Zr ч). Структура полимеров, синтезированных на обоих МЦК, идентична, ММ также одного порядка.

Данные по полимеризации 4-МП-1 на других МЦК, приведены в табл. 3. Интерес представляют результаты, полученные с несимметричными мостиковыми МЦ – $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ -МАО (опыты 12 и 13) и $[(\text{Ph})_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ -МАО

(опыт 14). С использованием первого МЦК получен, по-видимому, синдиотактический ПМП. ИК-спектры, приведенные на рис. 2, показали, что образцы 12 и 13 по основным полосам поглощения близки к спектру изотактического ПМП, но в области 1300–700 cm^{-1} наблюдается существенное различие в положении и интенсивности слабых полос. Необходимо отметить, что синдиотактический ПМП был получен с $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ -МАО в работах Asanuma и др. [5, 6]. Средняя скорость полимеризации составляла 900 кг/моль ч, $M_w/M_n = 1.7$ –1.8. В патенте [7] также отмечено, что образование синдиотактической модификации при полимеризации высших α -олефинов происходит при использовании мостиковых МЦ, содержащих два различных лиганда. Так, полимеризация 3-метилбутена-1 с $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ -МАО при 5°C, как и для 4-МП-1, приводит к получению синдиотактического кристаллического полимера с

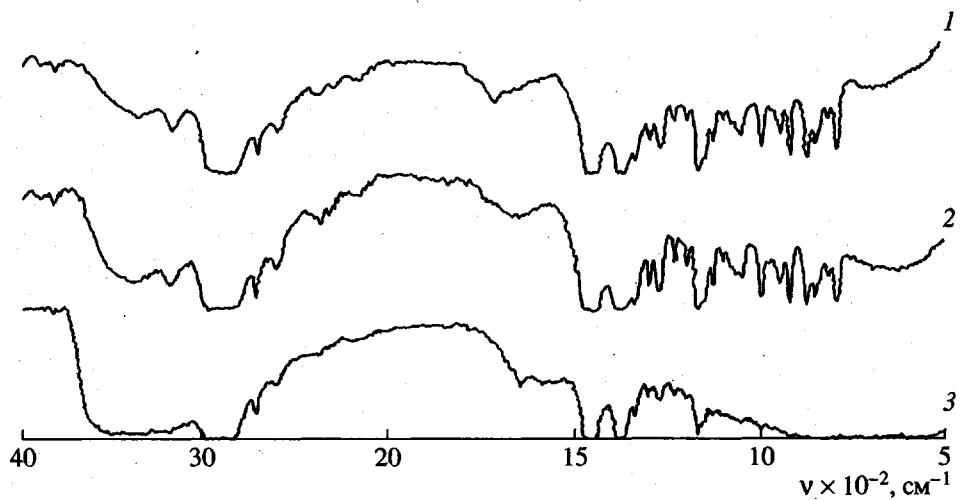


Рис. 1. ИК-спектры ПМП, полученного с $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ -МАО (1, 2) и $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ -МАО (3). 1, 2 – разный порядок загрузки компонентов реакции.

Таблица 2. Полимеризация 4-МП-1 с $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (среда – мономер (25 мл), порядок загрузки 4-МП-1, МАО + МЦ)

Опыт*, №	$[\text{МЦ}] \times 10^4$, моль/л	MAO : Zr , моль/моль	Условия полимеризации		Выход, кг/моль Zr ч	$M_\eta \times 10^{-3}$
			$T, ^\circ\text{C}$	время, ч		
6	0.5	1000 : 1	0	5	44.6	–
7	1.3	500 : 1	20	6	262.5	10
8	1.3	500 : 1	20	3	582.0	10
9	1.3	500 : 1	50	4	975.4	7

* Во всех опытах получен изотактический ПМП.

относительно низкой ММ (10500) и узким M_w/M_n . Однако Busico и др. [8], используя подобный катализатор – $\text{MePhC}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ – МАО при полимеризации 3-метилбутена-1 при 10 и 60°C , получили в основном изотактический полимер. Таким образом, нет четкой корреляции между строением МЦ и стереохимией полимеров для разветвленных α -олефинов с использованием катализаторов на основе симметричных МЦ, таких как $\text{MePhC}-(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ – МАО. Этот катализатор, как отмечено в работе [6], используют в основном для сополимеризации 4-МП-1 с этиленом или пропиленом.

Таблица 3. Полимеризация 4-МП-1 с МЦ различного строения (среда – мономер; порядок загрузки: 4-МП-1; МАО + МЦ; $[\text{МЦ}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $\text{MAO : Zr} = 2400 : 1$, моль/моль; $T = 20^\circ\text{C}$)

Опыт, №	МЦ	Время, ч	Выход, г	ДСК	
				Выход, кг/моль Zr ч	энталпия, Дж/г
10*	$[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	2	Следы	–	–
11	$[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	3	0.5	64.8	–
12**	$[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CpCH}_3)(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	2.5	0.5	89.2	–
13	$[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CpCH}_3)(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	24	7.1	118.3	–4.6
14	$[(\text{Ph})_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$	72	22.7	126.4	–17.9
15	$[(\text{CH}_3)_5\text{Cp}]\text{ZrCl}_3$	2.5	Следы	–	–
16***	$[(\text{CH}_3)_5\text{Cp}]\text{ZrCl}_3$	2.5	1.3	74.1	Аморфный

* Температура полимеризации 0°C .

** $M_\eta = 3.9 \times 10^4$.

*** $[\text{МЦ}] = 1.4 \times 10^{-4}$ моль/л.

В случае второго МЦК (табл. 3, 14) получен преимущественно изотактический ПМП, что также подтверждается данными, приведенными в работе [8] при полимеризации 3-метилбутена-1.

Итак, показана взаимосвязь между природой объемных заместителей мостиковых МЦ и стереохимией получаемых полимеров на основе высших α -олефинов. С такими катализаторами также была достигнута более высокая молекулярная масса ПМП (табл. 3, опыт 12). Данные катализаторы интересны своей стабильностью, возможностью длительное время вести процесс с практически неизменной активностью (табл. 3, опыты 12 и 13, продолжительность 2.5 и 24 ч, выход 90 и 120 кг/моль Zr ч соответственно).

Немостиковый МЦ – $[(\text{CH}_3)_5\text{Cp}]\text{ZrCl}_3$ дает аморфный ПМП (табл. 3, опыт 15), как и на описанном в литературе $[(\text{CH}_3)_5\text{Cp}]\text{HfCl}_3$ [9].

Сополимеризация 4-метилпентена-1 с этиленом

Сополимеризация 4-МП-1 на МЦК в литературе представлена немногочисленными публикациями [5, 6, 10, 11].

В настоящей работе МЦК, исследованные при сополимеризации, были расширены за счет МЦ, в первую очередь немостиковых, с которыми гомополимеризация 4-МП-1 не идет: Cp_2ZrCl_2 и $[(\text{CH}_3)_5\text{Cp}]\text{ZrCl}_3$. Уже первые эксперименты по сополимеризации 4-МП-1 с этиленом при различных

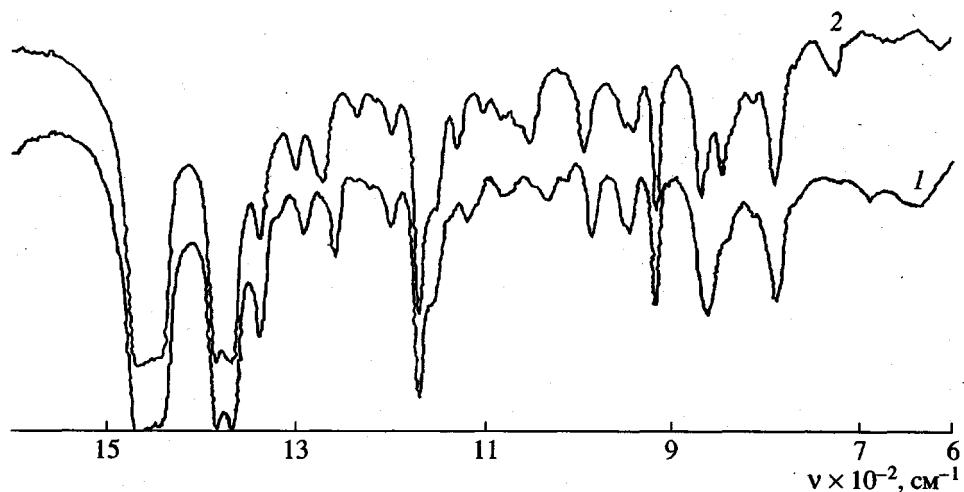


Рис. 2. ИК-спектры ПМП, полученного с $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ -МАО (1), и изотактического ПМП (2).

мольных соотношениях исходных сомономеров в присутствии классического немостикового катализатора Cp_2ZrCl_2 -МАО показали интересные результаты.

Из анализа данных табл. 4 видно, что полученный продукт представляет собой сополимер этилена с 4-МП-1 и при сравнительно невысоких соотношениях МАО : Zr = 1000 : 1, 4-МП-1 входит в

ПЭ-цепь в 150–10 раз меньше, чем его содержится в исходной смеси (опыты 1–5). При этом участие 4-МП-1 в реакции сополимеризации менее эффективно при низких мольных соотношениях 4-МП-1 : этилен. С ростом содержания 4-МП-1 в полимерной цепи уменьшается ММ сополимера (от 5.3×10^5 до 1.13×10^5). Если предположить, что в идеальном случае протекания полимеризации среднечисленная степень полимеризации

Таблица 4. Сополимеризация 4-МП-1 с этиленом на Cp_2ZrCl_2 -МАО ($[\text{МЦ}] = 5 \times 10^{-6}$ моль/л; МАО : Zr = 1000 : 1, моль/моль; толуол; давление этилена 7 ати; $T = 50^\circ\text{C}$)

Опыт, №	Исходная смесь 4-МП-1 : этилен, моль/моль	Содержание звеньев 4-МП-1 в сополимере, мас. %	Выход сополимера, кг/моль Zr ч	$M_\eta \times 10^{-5}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	ДСК			
						пик 1		пик 2	
						энталпия, Дж/г	температура, $^\circ\text{C}$	энталпия, Дж/г	температура, $^\circ\text{C}$
1	0.62 : 1	0.75	6797	5.3	–	-158.2	135.0	7.6	195.0
2	1 : 1	0.99	5241	4.2	–	-163.5	131.7	13.4	191.0
3	2 : 1	2.00	5432	1.9	–	-170.0	125.8	23.2	195.0
4	3 : 1	3.12	4850	1.3	–	-149.3	122.8	17.3	198.0
5	10 : 1	12.00	4368	–	–	-100.0	106.4	12.7	204.0
6*	2 : 1	4.40	99554	–	–	–	–	–	–
7**	2 : 1	9.80	62225	–	0.931	–	–	–	–

* $[\text{МЦ}] = 2.5 \times 10^{-6}$ моль/л; МАО : Zr = 8000 : 1 моль/моль.

** МАО : Zr = 8000 : 1 моль/моль; температура полимеризации 20°C.

Таблица 5. Сополимеризация 4-МП-1 с этиленом на различных МЦ ($[M] = 1.0 \times 10^{-5}$ моль/л; МАО : Zr = 2400 : 1, моль/моль; толуол; давление этилена 3 ати; $T = 50^\circ\text{C}$; 4-МП-1 : этилен = 1.5 : 1 (опыты 8–12), 1 : 1 (опыт 13) и 2 : 1 моль/моль (опыты 14–16))

Опыт, №	Катализатор	Выход сополимера, кг/моль Zr ч	Содержание звеньев 4-МП-1, мас. %	ρ , г/см ³	ДСК			
					пик 1		пик 2	
					энталпия, Дж/г	температура, °C	энталпия, Дж/г	температура, °C
8	$[(CH_3)_2C(CpCH_3)(Flu)]ZrCl_2$	20795.0	4.14	0.936	-109.8	125.7	-	-
9	$[(Ph)_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$	18012.0	4.92	0.929	-	-	-	-
10	$[(CH_3)_2C(Cp)_2]ZrCl_2$	19806.0	3.51	-	-	-	-	-
11	$[(C_6H_5)(C_2H_5)C(Ind)_2]ZrCl_2$	15000.0	14.14	0.910	-	-	-	-
12	$[(CH_3)_5Cp]ZrCl_3$	5123.3	4.26	-	-121.5	121.1	+12.3	181
13*	$[(CH_3)_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$	1938.3	2.91	-	-124.4	123.6	-	-
14**	$[(CH_3)_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$	412.5	11.25	-	-51.6	97.0	+12.4	203
15	$[(CH_3)_2C(CpCH_3)(Flu)]ZrCl_2$	10374.0	4.95	-	-118.4	128.8	+15.6	197
16***	$[(Ph)_2C(Cp)(Flu)]ZrCl_2$	6425.0	4.95	0.910	-118.4	125.0	-	-

* $[M] = 5 \times 10^{-5}$ моль/л; МАО : Zr = 1000 : 1 моль/моль.

** $[M] = 5 \times 10^{-5}$ моль/л; МАО : Zr = 1000 : 1 моль/моль; температура полимеризации 20°C.

*** МАО : Zr = 1000 : 1 моль/моль.

зависит от соотношения скоростей обрыва, передачи цепи на мономер и роста цепи в соответствии с соотношением

$$1/M = \alpha + \beta[4\text{-МП-1}],$$

то учитывая данные табл. 4, можно получить выражение

$$10^6/M = 0.2 + 73[4\text{-МП-1}],$$

из которого видно, что в отсутствие 4-МП-1 ПЭ будет иметь $M \sim 5 \times 10^6$, что вполне разумно для этого полимера. При 100%-ном содержании звеньев 4-МП-1 молекулярная масса должна быть около 10^4 , что подтверждается результатами, представленными в предыдущих таблицах (правда, без учета природы МЦ). По данным, полученным при исследовании полимеров методом ДСК, было показано, что образцы 1–5 (табл. 4) – это линейный ПЭНП; присутствие в нем небольшого количества 4-МП-1 приводит к систематическому понижению температуры плавления ($135\text{--}106^\circ\text{C}$), а также к появлению второго пика, но не плавления, а кристаллизации (см. знак энталпии). При этом температура второго пика выше, но она все же ниже температуры кристаллизации ПМП. На

термограммах ДСК второй пик значительно меньше резко обозначенного пика плавления сополимера. Характер его проявления зависит от концентрации используемого 4-МП-1. Полученные на данном этапе результаты не позволяют четко интерпретировать природу второго пика. Это возможно при постановке дополнительных исследований.

Необходимо также отметить, что при увеличении мольного соотношения МАО : Zr до 8000 : 1 резко возрастает эффективность катализатора (опыты 3 и 6 в табл. 4), а также в 2 раза повышается содержание звеньев 4-МП-1 в сополимере. Но еще больше входит 4-МП-1 в ПЭ-цепь (почти в 5 раз) при понижении температуры сополимеризации (табл. 4, опыт 7), что вполне закономерно, как и то, что при этом эффективность МЦ уменьшается (опыты 6 и 7). Введение в сополимер только 4.4 мас. % звеньев 4-МП-1 понижает плотность сополимера до 0.931 г/см³.

Сополимеризацию 4-МП-1 с этиленом изучали и с новыми МЦ. Как видно из табл. 5, сополимеризация 4-МП-1 и этилена с различными по природе МЦ, в основном мостикового строения,

позволяет проводить процесс с высокой скоростью и получать сополимеры с более высоким содержанием 4-МП-1 (в 2–7 раз) по сравнению с реакцией сополимеризации в присутствии Cp_2ZrCl_2 –МАО. При мольном соотношении сомономеров 4-МП-1 : этилен = 1.5 : 1 имеется возможность получать линейный ПЭНП (с $\rho = 0.936$ –0.910 г/см³ и менее). Наиболее активными МЦ являются мостиковые МЦ с объемными или бис-инденильными заместителями при атоме Zr (табл. 5, опыты 8–11).

Немостиковый катализатор $[(\text{CH}_3)_5\text{Cp}]\text{ZrCl}_3$ проявляет активность на уровне Cp_2ZrCl_2 и характеризуется более высоким вхождением 4-МП-1 в ПЭ-цепь.

Уменьшение мольного соотношения МАО : Zr в 2 раза понижает только выход сополимера, но не меняет количества 4-МП-1 в сополимере (опыты 8 и 15, 9 и 16 в табл. 5). ДСК полученных сополимеров практически не отличается от ДСК полимеров, синтезированных с Cp_2ZrCl_2 (табл. 4).

Таким образом, в результате проведенного исследования удалось выявить взаимосвязь между природой заместителей мостиковых МЦ на основе инденила, флуоренила и стереохимией образующегося ПМП. Следует подчеркнуть стабильность этого типа катализаторов и возможность их длительной работы с неизменной активностью.

В случае сополимеризации 4-МП-1 с этиленом металлоцены мостикового строения с объемными или бис-инденильными заместителями позволяют получать сополимеры с высоким содержанием звеньев 4-МП-1 и линейный ПЭНП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminsky W. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 12. P. 3901.
2. Soares J.B.P., Hamielec A.E. // Polym. React. Ingng. 1995. V. 3. № 2. P. 131.
3. Sinclair K.B., Wilson R.B. // Chem. and Ind. 1994. November. P. 857.
4. Krentsel B.A., Kissin Yu.V., Kleiner V.J., Stotskaya L.L. // Polymers and Copolymers of Higher α -olefins. Munich, Vienna; New York: Hanser Publ. 1997. P. 132, 183.
5. Asanuma T., Nishiimori J., Ito M., Uchikawa N., Shiomura T. // Polym. Bull. 1991. V. 25. № 5. P. 565.
6. Asanuma T., Shiomura T., Uchikawa N. Pat. 5157092 USA. 1992; Eur. Pat. Appl. 405236. 1991.
7. Asanuma T., Tamai J. Pat. 03200812 Japan. 1991.
8. Boriello A., Busico V., Cipullo R., Chadwick J.C., Sudmeier O. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1996. V. 17. № 8. P. 589.
9. Resconi L., Abis L., Franciscono G. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 22. P. 6814.
10. Нехаева Л.А., Кренцель Б.А., Ходжаева Л.В., Рыков С.В., Артамонова С.Д., Антипов Е.М., Ганичева С.И., Бойцов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 84.
11. Mauler R.S., Galland G.B., Sapioni R.B. // Polym. Bull. 1996. V. 37. № 4. P. 469.

Homopolymerization of 4-Methyl-1-pentene and Its Copolymerization with Ethylene in the Presence of Zirconocene Catalysts

S. S. Ivanchev*, V. K. Badaev*, N. I. Ivancheva*, V. P. Budtov**,
S. Ya. Khaikin**, and D. A. Lemenovskii***

*Boreskov Institute of Catalysis (St. Petersburg Branch, Siberian Division, Russian Academy of Sciences),
pr. Dobrolyubova 14, St. Petersburg, 197198 Russia

**Share Holding Co. Plastpolimer,
Polyustrovskii pr. 32, St. Petersburg, 195108 Russia

*** Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—Homopolymerization of 4-methyl-1-pentene and its copolymerization with ethylene in the presence of catalysts based on zirconocenes, $[(\text{CH}_3)_5\text{Cp}]\text{ZrCl}_3$, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, and $[(\text{Ph})_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, were studied. It was shown that the order of loading of the reagents affects the yield of poly(4-methyl-1-pentene). Unsymmetrical, bridged metallocenes exhibit the highest activity in polymerization. For the $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ –methylaluminoxane system, formation of a syndiotactic poly(4-methyl-1-pentene) was observed. In the copolymerization of 4-methyl-1-pentene with ethylene, conditions providing preparation of a linear LDPE with a variable content of 4-methyl-1-pentene units were determined. The effect of the molar ratio of methylaluminoxane : Zr on the yield and composition of the resulting copolymer was revealed.