

УДК 541.64:542.952:547.313.3

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА НА МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ¹

© 2001 г. П. М. Недорезова*, В. И. Цветкова*, А. М. Аладышев*,
Д. В. Савинов*, А. Н. Клямкина*, В. А. Оптов*,
Д. А. Леменовский**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

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

Поступила в редакцию 01.06.2000 г.
Принята в печать 25.07.2000 г.

Исследованы кинетические закономерности процесса получения изо-, синдио-, гемиизотактического и стереоблочного ПП в среде жидкого пропилена с использованием ряда синтезированных *анса*-металлоценов C_1 -, C_2 - и C_s -симметрии, активированных метилалюмоксаном. Для ряда металлоценов исследовано влияние водорода на активность и молекулярно-массовые характеристики ПП. Изучены микроструктура полимерной цепи, молекулярно-массовые характеристики, а также теплофизические, деформационно-прочностные и оптические свойства полученных полимеров.

Открытие гомогенных катализаторов на основе мостиных стерически затрудненных *анса*-металлоценов (МЦ) и полиметилалюмоксана (МАО) для проведения стереоспецифической полимеризации α -олефинов является одним из самых значительных событий в области катализа Циглера–Натта. Использование этих высокоэффективных катализаторов открывает широкие возможности для производства новых материалов, расширения ассортимента и областей применения полиолефинов, и в первую очередь ПП [1–6]. Указанные катализитические системы наряду с высокой активностью позволяют (в отличие от гетерогенных металлокомплексных катализаторов) за счет наличия однородных активных центров (АЦ) синтезировать полимеры с узким ММР и в зависимости от состава, структуры и типа симметрии МЦ получать как изотактический ПП, так и другие стереоизомеры ПП – синдиотактический, гемиизотактический и стереоблочный ПП. Кроме этого, применение металлоценовых катализаторов от-

крывает новые возможности в процессах сополимеризации α -олефинов. Используя различные МЦ, можно направлено регулировать микроструктуру сополимера и получать с высокими скоростями сополимеры с узким ММР и однородные по композиционному составу, характеризующиеся отсутствием низкомолекулярных легкорастворимых фракций, обогащенных сомономером. Эти катализаторы в ближайшем будущем смогут заменить ванадиевые системы, использующиеся в промышленности для получения двойных и тройных сополимеров.

Наряду с большим практическим значением открытие катализитических систем на основе МЦ создало новые возможности для более углубленного исследования механизма каталитического и стереорегулирующего действия металлокомплексных катализаторов. В настоящее время наиболее широко принят механизм формирования АЦ, предложенный в ранних работах Шилова и Дьячковского [7], включающий стадии координации каталитических компонентов, алкилирования и ионизации соединения переходного металла с образованием положительных координационно-насыщенных ионов, содержащих активную связь металл–углерод. На основе этих представлений в настоящее вре-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-32948а).

E-mail: pned@center.chph.ras.ru (Недорезова Полина Михайловна).

Таблица 1. Аанса-циркооцены для стереоспецифической полимеризации пропилена, использованные в работе

МЦ, №	Формула	<i>M</i>	Тип симметрии	ПП
1	<i>rac</i> -(CH ₂) ₂ Ind ₂ ZrCl ₂	418	<i>C</i> ₂	Изотактический
2	<i>rac</i> -Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂	448	<i>C</i> ₂	»
3	<i>rac</i> -Me ₂ ClInd ₂ ZrCl ₂	432	<i>C</i> ₂	»
4	Me(цикло-C ₃ H ₅)ClInd ₂ ZrCl ₂	458	<i>C</i> ₁	»
5	Me ₂ Si(4-Ph-2EtInd) ₂ ZrCl ₂ <i>rac</i> : <i>мезо</i> = 1 : 2	656	<i>C</i> ₂	»
6	Ph ₂ C(Cp)FluZrCl ₂	556	<i>C</i> _s	Синдиотактический
7	Me ₂ C(3-Me-Cp)FluZrCl ₂	446	<i>C</i> ₁	Гемизотактический

мя разработано большое число катализитических систем, в которых в качестве активатора МЦ используются объемные слабо координирующиеся анионы типа B(C₆F₅)₄, (NHMe₂Ph)[B(C₆F₅)₄], Ph₃C[B(C₆F₅)₄] [8]. Большое число работ посвящено исследованию природы процессов, обусловливающих специфическое действие МАО как активатора металлокомплексных катализаторов [9–11]. Значительное влияние на активность катализатора и структуру образующегося полимера оказывают не только условия полимеризации, но и тип растворителя, что свидетельствует о существенной роли в катализе контактных и сольватно-разделенных ионных пар.

Рост полимерной цепи в большинстве случаев происходит путем *цис*-1, 2 внедрения мономера по активной металл-углеродной σ-связи. В литературе рассматривается несколько возможных механизмов реакции роста в зависимости от природы катализатора и условий полимеризации. Широко принят миграционный механизм Косси, в соответствии с которым реакция внедрения мономера осуществляется путем миграции полимерной цепи к координированному мономеру, что приводит к изменению взаимного расположения растущей полимерной цепи и координированного олефина. Известно, что высокая стереоспецифичность металлокомплексных катализитических систем определяется наличием асимметрического АЦ и кооперативным взаимодействием лигандов и растущей полимерной цепи [12, 13]. Наиболее характерными реакциями ограничения роста полимерной цепи являются передача цепи на алюминийорганическое соединение, β-элиминирование водорода к металлу и передача цепи на мономер.

Синтез ПП в среде жидкого мономера обеспечивает получение полимеров с максимальной ак-

тивностью и максимально возможной для данного МЦ молекулярной массой [14]. Высокая концентрация мономера при полимеризации в среде жидкого пропилена при синтезе как изотактического, так и синдиотактического ПП, способствует не только увеличению выхода полимера, но и степени регулярности ПП. При этих условиях уменьшается относительная скорость процессов, которые приводят к стерео- и региоошибкам в полимерной цепи [15, 16].

Цель настоящей работы – исследование взаимосвязи между составом и структурой МЦ и основными кинетическими закономерностями полимеризации пропилена в массе, а также микроструктурой полимерной цепи, молекулярно-массовыми, теплофизическими и механическими характеристиками полимера.

В табл. 1 представлены исследованные нами МЦ с различным типом симметрии, отличающиеся природой лигандов и мостиков, содержащие незамещенные или замещенные инденильные, циклопентадиенильные или флуоренильные лиганды; их ММ, а также типы ПП, полученного с их использованием. В качестве сокатализатора в процессе полимеризации был в основном использован МАО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе катализатора и приготовлении растворов МЦ использовали следующие растворители: толуол, ТГФ, гексан, диэтиловый эфир, пентан, хлористый метилен, подготовленные по стандартным методикам [17]. Все операции проводили в атмосфере сухого аргона.

МЦ-1–МЦ-4 получали согласно методикам, описанным в работах [18, 19], МЦ-5 – по методи-

ке [20], МЦ-6 и МЦ-7 согласно методикам, описанным в работах [21, 22] соответственно.

Состав и структура синтезированных цирконоценов подтверждены методами элементного анализа и спектроскопии ЯМР ^1H .

МАО фирмы "Witco" применяли в виде 10%-ного раствора в толуоле.

Пропилен полимеризационной степени чистоты (99.7 об. %) производства Московского нефтеперерабатывающего завода использовали в полимеризации без дополнительной очистки.

Водород (электролитический) очищали пропусканием сначала над Cr-Ni катализатором при 150°C, а затем через колонки, заполненные молекулярными ситами.

Полимеризацию пропилена в среде сжиженного мономера проводили в металлических установках объемом 0.25 и 0.4 л, в диапазоне 30–70°C, в режиме полного заполнения реактора при давлениях, превышающих насыщающую упругость паров пропилена при данной температуре. Скорость образования ПП в различные моменты времени определяли по количеству пропилена, вводимого дополнительно в ходе процесса для поддержания постоянного давления в реакционном аппарате. Для характеристики активности исследуемых систем использовали величину эффективной константы скорости полимеризации

$$k_{\text{эфф}} = w_{\text{пол}} / c_{\text{мон}} c_{\text{Zr}},$$

где $w_{\text{пол}}$ – скорость полимеризации пропилена в данный момент времени в единице объема реакционной смеси, моль/л мин; $c_{\text{мон}}$ – концентрация мономера в жидкой фазе, моль/л; c_{Zr} – концентрация МЦ в единице объема реакционной смеси, моль/л.

Формирование каталитической системы осуществляли путем растворения МЦ при комнатной температуре в 10%-ном толуольном растворе МАО в количестве 2–3 мг на мл раствора. Раствор МЦ вводили в реактор, содержащий жидкий пропилен и алюминийорганическое соединение (МАО или $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$), непосредственно при условиях опыта или при пониженной температуре (10°C).

Микроструктуру образцов ПП определяли методами спектроскопии ИК и ЯМР ^{13}C . Параметры стереорегулярности находили из соотношения интенсивности полос поглощения D_{998}/D_{973} (макротактичность), согласно работам [23, 24]. Спектры ЯМР ^{13}C растворов полимеров в тетрагидрофуране снимали при 130°C.

Молекулярно-массовые характеристики образцов ПП исследовали методом ГПХ на высокотемпературном гель-хроматографе "Waters 150-C". Анализ проводили при 145°C с использованием линейной μ -styragel НТ колонки. Концентрация раствора полимера в σ -дихлорбензоле 0.04%.

Температуру плавления и степень кристалличности ПП определяли методом ДСК на приборе "DuPont Instrument" при скорости нагревания 20 град/мин. В работе представлены результаты второго сканирования.

Испытания на растяжение проводили на машине "Instron 1122" на образцах в виде лопаток (сечение $1.5 \times 5 \text{ mm}^2$, длина базы 35 мм) со скоростью растяжения 10 мм/мин.

Прозрачность пленок синдиотактического ПП толщиной 150 мкм определяли по степени поглощения в видимой области спектра (400–800 нм).

Для испытания ПП на ударный изгиб по Изоду готовили образцы толщиной 3.2 мм путем прессования в соответствии с методикой ASTM D 256 (Himont).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и свойства изотактического ПП

Активность металлоценовых катализаторов, а также молекулярно-массовые характеристики и параметры стереорегулярности синтезированного изотактического ПП зависят в первую очередь от строения катализатора и, в отличие от изотактического ПП, полученного на титан-магниевых катализаторах, более чувствительны к условиям полимеризации: концентрации катализатора и мономера, температуре полимеризации, способу формирования каталитической системы, соотношению Al к Zr, природе растворителя и т.п. [25–27].

Для синтеза изотактического ПП были использованы МЦ рацемической формы, обладающие C_2 -симметрией. Как известно, у этих катализаторов два активных места эквивалентны, и стереохимическая природа АЦ сохраняется как при прямом внедрении мономера, так и при миграционном росте полимерной цепи [28].

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации пропилена, а в табл. 2 – условия полимеризации и некоторые свойства полимеров, полученных с использованием каталитических систем МЦ-1–МЦ-4, активированных МАО. Как видно из рис. 1, каталитические системы на основе МЦ-2 и МЦ-3 практически стабильны в течение всего опыта (1 ч), в отличие от системы на основе МЦ-4. Наиболее активен катализатор на ос-

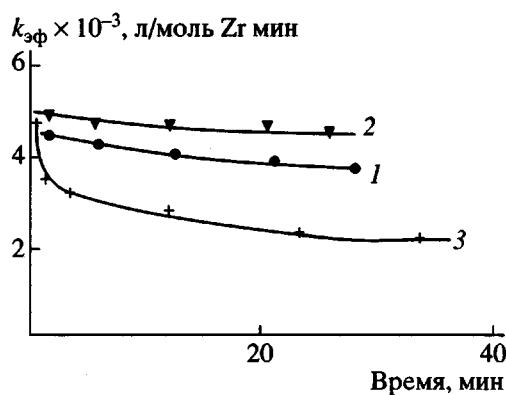


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации пропилена в массе от времени при использовании МЦ-2 (1), МЦ-3 (2), МЦ-4 (3), активированных МАО. Температура полимеризации 50°C, условия полимеризации приведены в табл. 2.

нове МЦ-3; полимер, полученный на МЦ-2, обладает наиболее высокой $T_{\text{пл}}$ (144°C).

Вследствие низких значений отношения константы роста полимерной цепи к константе передачи цепи на мономер (k_p/k_n^M), характерных для каталитических систем на основе незамещенных бисиндиенильных цирконоценов, образующиеся полимеры обладают невысокой молекулярной массой: M_w в зависимости от природы мостика при одинаковой температуре полимеризации изменяется от 1.6×10^4 до 6.3×10^4 (табл. 2). Полученные полимеры обладают достаточно высокой стереорегулярностью – макротактичность (доля мономерных звеньев в изотактических последовательностях длиной более 13 единиц) составляет 85–90%, содержание “*ttttt*” пентад в этих полимерах изменяется от 81% для ПП, получен-

го с использованием каталитической системы МЦ-4–МАО, до 90% для системы МЦ-2–МАО. Синтезированные полимеры имеют низкую температуру плавления, что, по-видимому, связано с содержанием в полимерной цепи значительного количества аномальных присоединений пропиленовых звеньев (до 2 мол. %).

Некоторая разница в поведении этого ряда МЦ объясняется различиями в структуре исходных катализаторов. Так, согласно работе [29], угол Cp-Zr-Cp для МЦ с мостиками $\text{Me}_2\text{C}\langle$, $(\text{CH}_2)_2\langle$, $\text{Me}_2\text{Si}\langle$ увеличивается от 118° до 128° соответственно. Атом Zr в МЦ с C-мостиком более открыт для атаки мономером, к тому же он обладает более низкой электронной плотностью. Это приводит к появлению большего числа аномальных присоединений в полимерной цепи и соответственно к более низкой $T_{\text{пл}}$ (132–134°C), образующегося ПП.

Одним из путей увеличения ММ полимеров, полученных на исследуемых системах, является введение малых количеств этилена [30]. Так, с использованием гомогенной каталитической системы на основе МЦ-2, активированного МАО, был синтезирован ряд сополимеров с содержанием этилена от 1.8 до 18 мол. %. Введение этилена в реакционную зону ($T_{\text{пол}} = 50^\circ\text{C}$), вызывает некоторое увеличение выхода сополимера по сравнению с процессом гомополимеризации пропилена, (160 кг сополимера/ммоль Zr ч вместо 130 кг ПП/ммоль Zr ч). Интересно, что ММ сополимеров возрастает до 1.0×10^5 , по сравнению с 5.8×10^4 для гомополимера, полученного в аналогичных условиях.

Одной из возможных причин получения изотактического ПП с низкой ММ при использовании *анса*-МЦ с незамещенными инденильными

Таблица 2. Полимеризация пропилена в массе на каталитических системах (МЦ-1–МЦ-4)–МАО и свойства ПП

МЦ	$\text{МЦ} \times 10^6$, моль/л	Al : Zr	$T_{\text{пол}}, ^\circ\text{C}$	Время опыта, мин	Выход, г	Активность, $\frac{\text{кг ПП}}{\text{ммоль Zr ч}}$	$M_w \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
1	0.96	9000	50	105	55	75.3	37	1.7	141
2	1.96	12000	50	20	20	130	58	2.1	144
»	0.98	15000	70	30	25	193	36	2.0	137
3	1.40	17000	50	45	35	136	63	3.0	134
4	1.60	15000	50	60	45	110	16	2.2	132
»	1.60	17000	70	40	30	234	13	3.0	–

Таблица 3. Полимеризация пропилена в массе на катализитической системе $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-EtInd})_2\text{ZrCl}_2$ (*рац* : *мезо* = 1 : 2)–МАО и свойства изотактического ПП

Опыт, №	$T_{\text{пол.}}, ^\circ\text{C}$	$M\text{Ц} \times 10^7, \text{моль/л}$	Al : Zr	Время опыта, мин	Выход, г	Активность, $\frac{\text{кг ПП}}{\text{ммоль Zr ч}}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$M_w \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$
1	50	5.3	23500	60	25	211	163	1140	2.7
2	60	8.0	7500	40	24	117	161	770	2.9
3	60	3.0	30000	45	33	422	163	690	2.9
4*	60	2.5	40000	40	50	715	161	90	2.5
5	70	5.5	16800	40	22	260	161	565	3.0
6*	70	4.9	21000	40	31	320	160	170	3.2
7	70	4.5	21000	20	28	590	161	560	2.9

Примечание. Взаимодействие катализитических компонентов при 10°C; на стадии предварительной активации Al : Zr = 200 в опытах 2, 5, 6 и 2000 в опытах 1, 3, 4, 7.

* Полимеризация в присутствии водорода, $[\text{H}_2] = 1.8 \times 10^{-2}$ моль/л.

лигандами может быть также низкая региоселективность этих систем, которая приводит к аномальным присоединениям мономерных звеньев в полимерной цепи по типу 2–1 и 1–3. Известно, что после такого присоединения внедрение следующего полимерного звена происходит с более низкой скоростью. Таким образом, в катализитической системе появляются временно дезактивированные АЦ. Очевидно, что введение этилена активирует АЦ катализатора, заблокированные после аномального присоединения. Это способствует увеличению скорости сополимеризации и соответственно ММ сополимера.

Анализ литературных данных показал, что скорость процессов ограничения цепи, а также доля аномальных присоединений значительно уменьшаются при использовании МЦ с инденильными лигандами, содержащими алкильные и ароматические заместители в положении 2 и 4 соответственно, что значительно увеличивает активность систем МЦ–МАО, ММ, степень изотактичности и температуру плавления изотактического ПП [20]. Из известных в настоящее время цирконоценовых систем, при использовании которых образуется высокомолекулярный изотактический ПП, наибольшей катализитической активностью при полимеризации пропилена обладает система *рац*– $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-EtInd})_2\text{ZrCl}_2$ – МАО. В настоящей работе для синтеза высокомолекулярного изотактического ПП была использована катализитическая система на основе МЦ-5 в виде смеси *рац* и *мезо*-форм.

Данные о влиянии условий полимеризации на активность и молекулярно-массовые характеристики изотактического ПП, полученного на катализитической системе МЦ-5 – МАО, представлены в табл. 3. Как видно, выход изотактического ПП при использовании этой катализитической системы достигает 715 кг ПП/ммоль Zr ч (1100 кг ПП/г кат. ч), что в 30–40 раз выше, чем выход полимера на современных промышленных ТМК. Такая высокая активность обеспечивает низкие расходные коэффициенты по катализатору. Интересно, что синтезированный изотактический ПП, несмотря на то что исходный МЦ – это смесь *рац*- и *мезо*-форм, характеризуется высоким индексом изотактичности: содержание фракции, не растворимой в кипящем *n*-гептане достигает 95–97%, содержание “*ттттт*” пентад 96%. Как видно из табл. 3, активность и стереоспецифичность образующегося ПП зависят от условий предварительной активации исходного МЦ. Так, при увеличении соотношения Al : Zr на этой стадии от 200 до 2000 активность увеличивается почти в 3 раза и степень макротактичности полимера изменяется от 94 до 98%. Полученные данные можно объяснить различной структурой исходных комплексов, которые образуются на предактивационной стадии при разных соотношениях Al : Zr [31].

Как видно из табл. 2 и 3, понижение температуры полимеризации с 70 до 50°C приводит к увеличению ММ полученных образцов изотактического ПП. Влияние температуры полимеризации на ММ металлоценового ПП, в отличие от ПП,

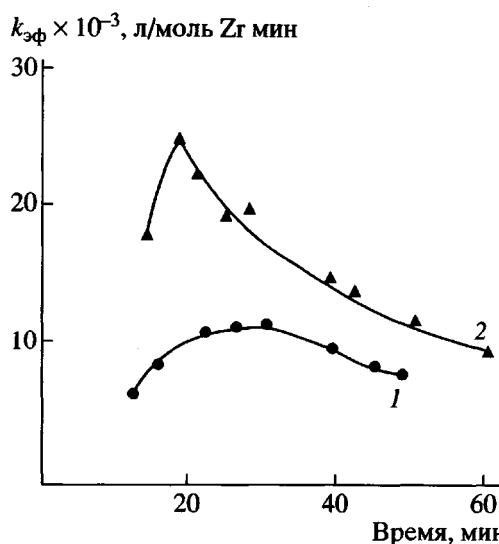


Рис. 2. Влияние водорода на изменение приведенной скорости полимеризации пропилена в массе от времени при использовании МЦ-5 – МАО. Кривая 1 – без водорода, кривая 2 – в присутствие 1.8×10^{-2} моль/л водорода. Температура полимеризации 70°C , условия полимеризации приведены в табл. 3 (опыты 5 и 6).

синтезированного на гетерогенных катализаторах, объясняется большей подвижностью лигандов в гомогенных катализаторах и значительным ускорением реакций ограничения роста цепи при более высоких температурах. Из зависимости \bar{M}_n от температуры полимеризации оценена разница между энергиями активации реакций роста и ограничения полимерной цепи на мономере ($\Delta E = E_p - E_o$) для систем на основе МЦ-5 – МАО и МС-2 – МАО. Величина ΔE для системы МС-5 – МАО составляет -37.6 ± 2.1 кДж/моль, а для системы МС-2 – МАО -14.6 ± 2.1 кДж/моль. Более высокое значение ΔE , определенное для системы МЦ-5 – МАО, по сравнению с системой, в которой использован МЦ с незамещенными бисиндицильными лигандами, является типичным для МЦ с замещенными лигандами [32] и согласуется с более высокой ММ изотактического ПП, синтезированного на системе МЦ-5 – МАО.

При использовании этой катализитической системы путем варьирования концентрации водорода синтезированы образцы изотактического ПП с $M_w = 7 \times 10^4$ – 10^6 . На рис. 2 представлены кинетические кривые, полученные при полимеризации пропилена с использованием катализитической системы МЦ-5 – МАО в присутствии и в отсутствие водорода (температура полимеризации 70°C). В отсутствие водорода скорость полимеризации достигает максимального значения в течение первых 5–10 мин, в дальнейшем активность меня-

ется мало. В присутствии водорода система максимально активна с самого начала процесса и в течение опыта (1 ч) активность уменьшается в 1.5 раза. Как видно из табл. 3, в присутствии водорода выход в течение 1 ч увеличивается в 1.5–2 раза. Из зависимости среднечисленной степени полимеризации P_n от концентрации водорода в реакционном объеме оценены величины отношений констант скорости реакций роста и передачи полимерной цепи с участием мономера и водорода. Для определения величины отношений k_p/k_p^M , k_p/k_p^H и k_p^H/k_p^M , была использована графическая зависимость $1/P_n$ от c_H . Поскольку опыты проводились в среде жидкого мономера, основной реакцией ограничения роста цепи является реакция передачи цепи на мономер. Поэтому

$$P_n = w_p / \sum w_p = k_p c_m / (k_p^M c_m + k_p^H c_H)$$

$$1/P_n = k_p^M / k_p + k_p^H c_H / k_p c_m,$$

где w_p и w_n – скорости процессов роста и ограничения роста полимерной цепи; k_p – константа скорости роста полимерной цепи; k_p^M и k_p^H – константы скорости реакций ограничения роста полимерной цепи за счет передачи на мономер и водород; c_m и c_H – концентрации мономера и водорода в реакционной среде.

На основании полученных данных

$$k_p/k_p^M = 4350, k_p/k_p^H = 3, k_p^H/k_p^M = 1450$$

Снижение ММ при введении водорода практически не влияет на температуру плавления изотактического ПП (табл. 3). Это свидетельствует о высокой региоселективности данной МЦ-системы и подтверждает то, что понижение температуры плавления прежде всего связано с наличием аномальных присоединений, а не с величиной ММ полимера.

Зависимость максимально наблюдаемых эффективных констант скорости полимеризации от температуры удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса. Величина наблюдаемой энергии активации для системы на основе МЦ-5 – МАО составляет 41.8 ± 1.7 кДж/моль.

Металлоценовый изотактический ПП по основным показателям (ММ, степень изотактичности, температура плавления) близок к полимеру, получаемому на промышленных титан-магниевых катализаторах, но характеризуется более узким ММР (2–2.5 по сравнению с 4–6). Кроме этого, металлоценовый изотактический ПП практически не содержит хлора. В табл. 4 представлены

Таблица 4. Деформационно-прочностные свойства изотактического ПП, синтезированного с использованием катализитической системы $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-EtInd})_2\text{ZrCl}_2$ ($\text{рац} : \text{мезо} = 1 : 2$)–МАО

$M_w \times 10^{-3}$	Показатель текучести расплава, г/10 мин	Модуль упругости при растяжении, МПа	Напряжение при пределе текучести, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Удлинение при разрыве, %
770	0.04	1820	37.2	45.6	590
560	1.12	1900	36.8	39.5	490
140	10.2	1750	35.5	37	350

механические свойства металлоценового ПП с различными ММ, полученного с использованием системы МЦ-5 – МАО. Как видно, особенностью этого полимера являются высокие значения модуля упругости, которые сочетаются с высокими значениями удлинения при разрыве (500–600%).

Значительно более высокие прочностные характеристики материала по сравнению с промышленным изотактическим ПП, для которого $E = 1200$ – 1500 МПа и $\sigma_t = 32$ МПа, являются важной особенностью металлоценового ПП, что связано с его узким ММР и большей кристалличностью (68–82% по сравнению с 60–62% для промышленного ПП). Установлено [33], что эти свойства металлоценового изотактического ПП обеспечивают также высокую прочность ПП-волокна (до 400 МПа).

Синтез и свойства синдиотактического ПП

АЦ, образующиеся при использовании металлоценов C_s -симметрии, содержат два неэквивалентных координационных места, доступных для миграционной полимеризации олефинов. Это различие при росте цепи по механизму Косси является определяющим фактором при образовании синдиотактического ПП. Синтез его осуществлялся ранее на гомогенных ванадиевых системах при низкой температуре (-78°C) с малыми скоростями, и полученный продукт характеризовался низкой степенью синдиотактичности и низкой ММ [34, 35]. Только с открытием МЦ-катализаторов появилась возможность синтеза высокомолекулярного синдиотактического ПП с высокой степенью синдиотактичности и с высоким выходом [4, 21, 36–39].

В настоящей работе синтез синдиотактического ПП был осуществлен с использованием катализитической системы МЦ-6 – МАО. Razavi первый описал получение высокомолекулярного синдиотактического ПП с использованием этого МЦ [21]. ММ полимера почти в 5 раз выше ММ поли-

мера, полученного с использованием аналогично-го МЦ с изопропилиденовым мостиком [4]. В работах [38, 39] это объясняется различной гипнотостью (η^3 или η^5) данных молекул.

На рис. 3 и 4 представлены кинетические кривые полимеризации пропилена, полученные при разных условиях формирования катализитического комплекса. Видно, что для систем на основе МЦ-6, активированных МАО, максимальное значение скорости полимеризации достигается в первые 5–10 мин процесса, после чего активность не меняется на протяжении опыта. Смещение катализитических компонентов при низкой температуре не влияет на характер кинетических кривых (рис. 4). При использовании комбинированного сокатализатора, включающего $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$, максимальная активность наблюдается в начальный момент, затем скорость полимеризации уменьшается почти в 2 раза

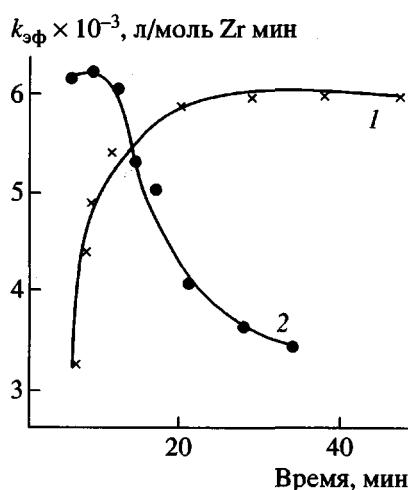


Рис. 3. Зависимость приведенной скорости полимеризации пропилена в массе от времени при различных способах формирования синдиоспецифической каталитической системы на основе МЦ-6. Температура полимеризации 60°C , сокатализатор МАО (1), $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ (2).

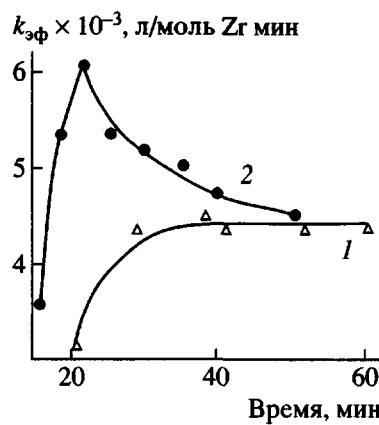


Рис. 4. Зависимость приведенной скорости полимеризации пропилена в массе от времени для синдиоспецифической каталитической системы МЦ-6 – МАО в отсутствие (1) и в присутствии 1.8×10^{-2} моль/л водорода (2). Взаимодействие каталитических компонентов при 10°C . Температура полимеризации 60°C .

за 30 мин. Кинетические данные удовлетворительно спроямляются в координатах $1/k_{\text{сп}}$ –время и указывают на бимолекулярную гибель АЦ.

При введении водорода (рис. 4) характер кинетических кривых существенно меняется: каталитическая система максимально активна в начальный момент времени, после чего наблюдается ее дезактивация: в течение 1 ч скорость уменьшается в 2–2.5 раза.

В табл. 5 приведены данные по влиянию условий полимеризации на активность каталитической

системы МЦ-6 – МАО и молекулярно-массовые характеристики синдиотактического ПП. Максимально наблюдаемая активность достигает 150 кг ПП/ммоль Zr ч при 70°C . Согласно нашим данным, формирование синдиоспецифической каталитической системы МЦ-6 – МАО в среде жидкого пропилена при низкой температуре (10°C) или в присутствии $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ приводит к образованию наиболее однородных АЦ и получению полимера с ММР равным ~2.

Величина наблюдаемой энергии активации, определенная по скорости процесса на стационарном участке, составляет 42.6 ± 2.1 кДж/моль.

Из зависимости M_n полимера от концентрации водорода при получении синдиотактического ПП определены значения отношений констант скорости реакций роста и ограничения цепи:

$$k_p/k_n^M = 6250, k_p/k_n^H = 9.1, k_n^H/k_n^M = 690$$

Методом спектроскопии ЯМР¹³C была исследована микроструктура цепи синдиотактического ПП. Полимеры характеризуются высокой степенью синдиотактичности: содержание мономерных звеньев в синдиотактических пентадах *rrrr* составляет 83–84 %. Средняя длина синдиотактических последовательностей в полимере составляет 28–31, в то время как средняя длина изотактических последовательностей не превышает 1.7 мономерных единиц. Полимер, синтезированный в присутствии водорода, имеет такой же пентадный состав.

Таблица 5. Полимеризация пропилена в массе на каталитической системе $\text{Ph}_2\text{CCP}(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ –МАО и молекулярно-массовые характеристики синдиотактического ПП

Опыт, №	[МЦ] $\times 10^6$, моль/л	Al : Zr	[H_2] $\times 10^2$, моль/л	$T_{\text{пол.}}$, $^{\circ}\text{C}$	Время опыта, мин	Выход, г	Активность, кг ПП / ммоль Zr ч	$M_w \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$
1	2.40	7300	–	50	18	17	80	522	3.5
2	0.71	10000	–	60	60	30	118	465	3.2
3	15	800	–	60	30	20	80	466	2.0
4	0.53	16000	–	60	85	44	100	504	2.0
5	0.54	17500	1.8	60	72	33	119	306	2.3
6	0.54	17700	3.6	60	50	33	134	150	2.0
7	0.72	20000	–	70	58	27	150	372	2.3

Примечание. Смешение компонентов каталитической системы при температуре полимеризации (опыты 1–3, 7) и при 10°C (опыты 4–6). В опыте 3 в качестве сокатализатора использован $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ (0.56 г/л).

Таблица 6. Деформационно-прочностные свойства синдиотактического ПП, синтезированного с использованием катализитической системы $\text{Ph}_2\text{CCp}(\text{Flu})\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$

$M_w \times 10^{-3}$	Показатель текучести расплава, г/10 мин	Модуль упругости при растяжении, МПа	Напряжение при пределе текучести, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Удлинение при разрыве, %	Ударная прочность по Изоду с надрезом, кДж/м ²
465	0.02	690	19.4	16.6	360	49
306	3.15	720	20.4	17.4	140	6.5
150	6.3	760	21.3	15.9	125	4.8

Анализ данных, полученных при исследовании механических свойств синдиотактического ПП, показывает, что при достаточно высоких значениях модуля упругости, предела текучести и разрушающего напряжения такая важная характеристика материала, как ударная прочность, для синдиотактического ПП значительно выше, чем для изотактического ПП (табл. 6). Так, высокомолекулярный синдиотактический ПП ($M_w = 3.9 \times 10^5$) имеет ударную прочность 49 кДж/м², в то время как у изотактического ПП с аналогичной ММ эта величина составляет 8 кДж/м². Уменьшение ММ синдиотактического ПП до 1.7×10^5 приводит к снижению ударной прочности полимера. Однако она остается достаточно высокой (4.8 кДж/м²) и в 2 раза превышает значение ударной прочности для изотактического ПП с близкой ММ.

Интересные свойства синдиотактического ПП были выявлены при проведении испытаний образцов полимера в гистерезисном режиме. Показано, что после растяжения на 100% и снятия напряжения остаточное удлинение для синдиотактического ПП составляет 66%, в то время как для изотактического ПП – 95% (рис. 5). Эти данные свидетельствуют об эластичности синдиотактического ПП, что важно для улучшения качества изделий, производимых из ПП: пряжа, упаковочные изделия и медицинское оборудование.

Пленки синдиотактического ПП обладают высокой прозрачностью. Степень пропускания в диапазоне 400–800 см⁻¹ составляет 90–95 %, т.е. пленка из синдиотактического ПП практически прозрачна для видимого света и по этому показателю не уступает пленкам из ПВХ и поливинилбутираля, используемого для производства автомобильных стекол.

Полученный синдиотактический ПП характеризуется повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции [40].

Синтез и свойства гемиизотактического ПП

Для получения гемиизотактического ПП был использован катализатор на основе *анса*-цирконоцида МЦ-7. При изменении структуры МЦ от C_s -симметрии до C_1 -симметрии, путем введения в положение 3 циклопентадиенильного кольца в качестве заместителя CH_3 , стереохимия реакции полимеризации изменяется, и вместо синдиотактического ПП образуется гемиизотактический ПП. В данном случае обнаруживается весьма интересный тип стереорегулирования: в образующемся ПП каждая четная (или нечетная) метильные группы находятся по одну сторону углеродной цепи, а остальные группы CH_3 распределяются в соответствии со статистикой [41]. Образование такой структуры связано с неэквивалентностью ак-

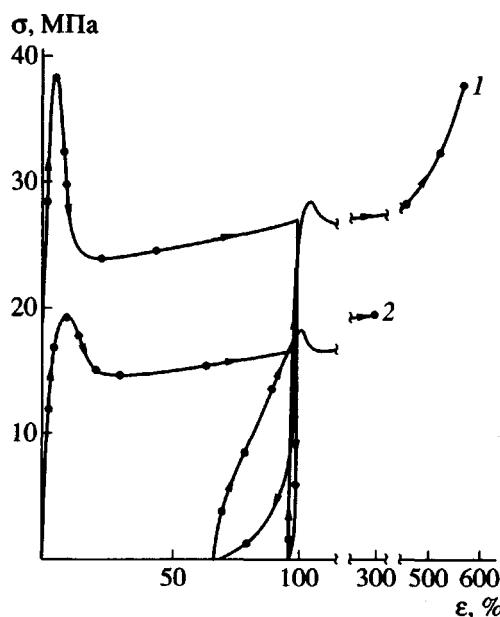


Рис. 5. Диаграммы растяжения образцов металлоценовых изотактического (1) и синдиотактического (2) ПП. $M \times 10^{-5} = 7$ (1) и 4 (2).

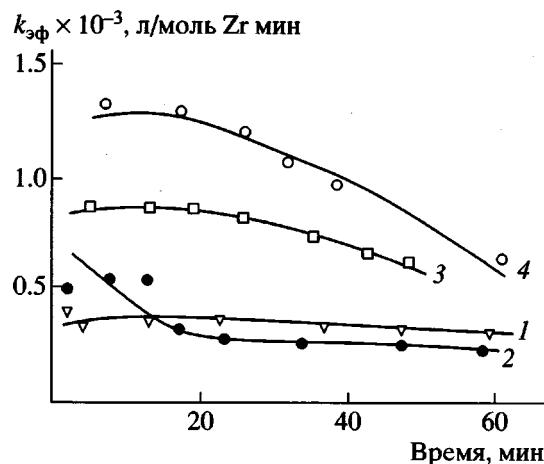


Рис. 6. Зависимость приведенной скорости полимеризации пропилена в массе от времени при использовании МЦ-7 – МАО. Температура полимеризации: 30 (1, 2), 60 (3), и 70°C (4). Условия полимеризации приведены в табл. 7.

тивных мест, одно из которых изотактическое, а второе – аспецифическое.

На рис. 6 представлены кинетические кривые полимеризации пропилена на катализитической системе МЦ-7 – МАО. Как видно, при 30°C процесс носит практически стационарный характер в течение всего времени полимеризации (1–1.5 ч), а при температурах 60–70°C скорость полимеризации за то же время падает почти в 1.5 раза. В табл. 7 представлены данные о влиянии условий полимеризации на активность и молекулярно-массовые характеристики образующегося ПП. Величина наблюдаемой энергии активации, определенная из максимальных значений эффективных констант скорости составляет 32.6 ± 1.3 кДж/моль.

Микроструктура некоторых образцов ПП была исследована методом спектроскопии ЯМР¹³C. В идеальной структуре гемиизотактического ПП

должно соблюдаться следующее соотношение пентад: $ttttt : ttttr : rrrtr : rrtrr : rrrrr : rrrrr = 3 : 2 : 1 : 4 : 0 : 0 : 3 : 2 : 1$ [13]. Согласно полученным нами данным, лучше всего этому распределению соответствует ПП, синтезированный при 30°C. Повышение температуры до 60°C не приводит к заметному изменению стереосостава образующегося ПП. Так доля изотактических пентад $ttttt$ уменьшается от 17 до 14 %, доля синдиотактических пентад $rrrr$ – с 20 до 18%, а доля гетеропентад $rrtrr$ – с 25 до 22%. ПП, синтезированный нами, по своему составу отличается от ПП, полученного при более низких концентрациях мономера [41], который при повышенных температурах (70°C) содержит до 27% изотактических пентад $ttttt$ и 8% синдиотактических пентад $rrrr$, т. е. имеет стереосостав, заметно отличающийся от теоретического для гемиизотактического ПП. Таким образом, высокая концентрация мономера, которая создается при полимеризации в среде жидкого пропилена, при использовании МЦ-7 – МАО обеспечивает получение гемиизотактического ПП в широком интервале температур.

Полученный гемиизотактический ПП, представляет собой аморфный, липкий материал. Нами показано, что при введении 50–100 мг гемиизотактического ПП на 1 л нефти температура застывания последней снижается с +16 до –4°C, т. е. этот полимер может быть использован в качестве депрессорной присадки к нефти.

На основе данных об активности исследованных металлоценовых катализитических систем и молекулярно-массовых характеристиках полученных полимеров можно рассчитать время роста полимерной цепи, время внедрения одной молекулы пропилена и количество полимерных молекул на молекулу металлоцена. Если предположить, что практически все молекулы циркоцена активны [42, 43], то при исследованных нами условиях, од-

Таблица 7. Влияние условий полимеризации на активность катализитической системы $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ – МАО и молекулярно-массовые характеристики гемиизотактического ПП

$[\text{МЦ}] \times 10^6$, моль/л	Al : Zr	$T_{\text{пол}}$, °C	Время опыта, мин	Выход, г	Активность, $\frac{\text{кг ПП}}{\text{ммоль Zr ч}}$	$M_w \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$
7.2	1500	30	75	24	10.5	95	2.4
7.6	3050	30	134	33	8	80	1.9
4.1	4700	60	50	18	21	52	2.0
2.3	5700	70	60	17	24	45	1.9

на молекула МЦ производит 500–10000 молекул ПП в час, время роста молекулы ПП составляет 1–6 с, а время внедрения одного мономерного звена – менее 10^{-3} – 10^{-4} с.

Авторы выражают благодарность Т.А. Ладыгиной и И.Л. Дубниковой за гель-хроматографический анализ полимеров, А.О. Баранову – за исследование механических свойств полимеров, Т.В. Монаховой – за снятие спектров поглощения пленок синдиотактического ПП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ewen J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 21. P. 6355.
2. Kaminsky W., Kulper K., Brintzinger H.H., Wild F.W.R.P. // Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 1985. V. 24. P. 507.
3. Brintzinger H.H., Fischer D., Mulhaupt R., Rieger B., Waymouth R. // Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 1995. V. 34. P. 1143.
4. Ewen J.A., Jones R.L., Razavi A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 6255.
5. Ziegler Catalysts / Ed. by Fink G., Mulhaupt R., Brintzinger H.H. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
6. Huang J., Rempel G.L. // Prog. Polym. Sci. 1995. V. 20. P. 459.
7. Dyachkovskii F.S., Shilova A.K., Shilov A.E. // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 2333.
8. Mashima K., Nakayama Y., Nakamura A. // Advances in Polymer Science. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1997. V. 133. P. 3.
9. Фушиман Э.А., Марголин А.Д., Лалаян С.С., Львовский В.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 1589.
10. Кренцель Б.А., Нехаева Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1607.
11. Захаров В.А., Талзи Е.П., Захаров И.И., Бабушкин Ф.Э., Семиколенова Н.В. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 6. С. 926.
12. Farina M., Di Silvestro G., Sozzani P. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 946.
13. Дьячковский Ф.С., Цветкова В.И. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 4. С. 534.
14. Stebling U., Diebold J., Kirsten R., Roll W., Brintzinger H.H. // Organometallics. 1994. V. 13. P. 964.
15. Chien C.W., Wang B.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 21. P. 1539.
16. Busico V., Caporaso L., Cipullo R., Landriani L. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 2105.
17. Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R. // Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1966.
18. Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Bravaya N.M., Savinov D.V., Dubnikova I.L., Borzov M.V., Krutko D.P. // Polimery. 1997. V. 42. № 10. P. 599.
19. Nifant'ev I.E., Ivchenko P.M. // Organometallics. 1997. V. 16. P. 713.
20. Spaleck W., Kuber F., Winter A., Rohrmann J., Bochmann B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F. // Organometallics. 1994. V. 13. P. 954.
21. Razavi A., Atwood J.L. // J. Organomet. Chem. 1993. V. 459. P. 117.
22. Razavi A., Atwood J.L. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 497. P. 105.
23. Kissin Yu.V., Tsvetkova V.I., Chirkov N.M. // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. № 12. P. 757.
24. Kissin Yu.V. Isospecific Polymerization of Olefins. New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
25. Kaminsky W. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. № 9. P. 1413.
26. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Бравая Н.М., Савинов Д.В., Оптов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. Р. 901.
27. Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Aladyshev A.M., Savinov D.V., Dubnikova I.L., Optov V.A., Lemanovskii D.A. // Polimery. 2000. V. 45. № 5. P. 333.
28. Коррадини П., Гуерра Г. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1588.
29. Resconi L., Piemontesi F., Camurati I., Sudmeijer O., Nifant'ev I.E., Ivchenko P.V., Kuz'mina L.G. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 10. P. 2308.
30. Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Dubnikova I.L. // Polimery. (in press).

31. Coevoet D., Cramail H., Deffieux A. // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. № 7. P. 1451.
32. Jungling S., Mulhaupt R., Stehling U., Brintzinger H.H., Fischer D., Langhauser F. // *Macromol. Symp.* 1995. V. 97. P. 205.
33. Bohm L.L., Berthold J., Enderle H.F., Fleissner M. // *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization* / Ed. By Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 3.
34. Natta G., Corradini P. // *J. Polym. Sci.* 1956. V. 20. P. 251.
35. Zambelli A., Tosi C., Sacchi M.C. // *Macromolecules*. 1972. V. 5. № 5. P. 649.
36. Aladyshev A.M., Tsvetkova V.I., Nedorezova P.M., Optov V.A., Ladygina T.A., Savinov D.V., Borzov M.V., Krut'ko D.P., Lemenovskii D.A. // *Polimery*. 1997. V. 42. № 10. P. 595.
37. Shiomura J., Kohne M., Inoue N., Yokote Y., Akiyama M., Asanuma T., Sugimoto K., Kimura S., Abe M. // Catalyst Design for Tailors-Made Polyolefins / Ed. by Soga K., Terrano M. Tokyo: Kadansha, 1994. P. 32.
38. Razavi A., Peters L., Nafpliotis L. // *J. Molec. Catal. A*. 1997. V. 115. P. 129.
39. Razavi A., Belia V., Brauwer Y. De, Hortmann K., Misserque O., Peters L., Van Bell S. // *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization* / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 954.
40. Монахова Т.В., Недорезова П.М., Богаевская Т.А., Цветкова В.И., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 10. С. 1759.
41. Herfert N., Fink G. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1993. V. 66. P. 157.
42. Chien J.C.W., Wang B.P. // *J. Polym. Sci. A*. 1989. V. 27. № 4. P. 1539.
43. Tait P. // *Transition Metals and Organometallics as Catalyst for Olefin Polymerization* / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1988. P. 309.

Stereospecific Polymerization of Propylene Using Highly Efficient Metallocene Catalysts

**P. M. Nedorezova*, V. I. Tsvetkova*, A. M. Aladyshev*, D. V. Savinov*,
A. N. Klyamkina*, V. A. Optov*, and D. A. Lemenovskii****

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

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

Abstract—The kinetic parameters of the synthesis of iso-, syndio-, hemiisotactic, and stereoblock PP in a liquid propylene using a series of *ansa*-metallocenes with C_1 , C_2 , and C_s symmetries activated by methylaluminoxane were studied. For several metallocenes, the effect of hydrogen on the activity and molecular mass characteristics of PP was assessed. The microstructure of a polymer chain, as well as the molecular mass characteristics and thermal, mechanical, and optical properties of the produced polymers, were investigated.