

УДК 541.64:547.313

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-МЕТИЛБУТЕНА-1 В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ И ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ¹

© 2003 г. Л. А. Ришина*, Н. М. Галашина*, П. М. Недорезова*, А. Н. Клямкина*,
А. М. Аладышев*, В. И. Цветкова*, В. И. Клейнер**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 14.08.2002 г.
Принята в печать 17.10.2002 г.

Исследована полимеризация 3-метилбутена-1 на гетерогенных титан-магниевых и гомогенных металлоценовых катализаторах с различным типом симметрии: $\text{Me}_2\text{C}(\text{3-Me-Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (C_1 -симметрия) и $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (C_s -симметрия). Активность металлоценовых катализаторов в сравнимых условиях значительно выше титан-магниевых. Поли-3-метилбутен-1, полученный на титан-магниевых катализаторах и на $\text{Me}_2\text{C}(\text{3-Me-Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, является изотактическим полимером со степенью кристалличности 28.5–54%. Полимер, синтезированный в присутствии $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, – практически аморфный продукт. Показано, что регулярность цепи полимера зависит от типа катализатора.

Изотактический поли-3-метил-1-бутилен (ПМБ) привлекает к себе внимание исследователей благодаря хорошей термостабильности и высокой температуре плавления (260–300°C) [1]. Из ПМБ можно формовать пленки и волокна, ориентирующиеся при растяжении. Однако изделия из этого полимера характеризуются высокой хрупкостью, поэтому разработка методов синтеза ПМБ с пониженной кристалличностью является одним из перспективных направлений в области полимеризации олефинов.

Известно, что стереорегулярность и, как следствие, кристалличность ПП, получаемого с помощью немодифицированных титан-магниевых катализаторов (ТМК), существенно ниже по сравнению с изотактическим ПП, синтезируемым в присутствии каталитических систем на основе TiCl_3 и модифицированного ТМК [2]. Широкие возможности для регулирования микроструктуры и агрегатного состояния полиолефинов от-

крывает применение новых гомогенных катализаторов на основе металлоценов (МЦ) [3, 4].

Исходя из этого, можно было предположить, что полимеризация 3-метилбутена-1 (МБ) в присутствии ТМК со слабой стереорегулирующей способностью и МЦ различного строения позволит синтезировать ПМБ с пониженной степенью кристалличности.

Обычно изотактический ПМБ получают полимеризацией МБ на классических гетерогенных катализаторах Циглера–Натта и ТМК. Однако активность этих катализаторов при полимеризации пропилена [1]. Можно было ожидать, что МЦ, чрезвычайно активные в полимеризации пропилена, окажутся эффективными и при синтезе ПМБ. Тем не менее первые попытки применения МЦ для этой цели не были удачными. В работах [3, 5–7] показано, что в присутствии металлоценов C_2 - и C_s -симметрии полимеризация C_3 -разветвленных 1-алканов или не происходит вообще или протекает с очень низким выходом полимера. И только в работе [8] удалось получить достаточно высокий выход изотактического ПМБ на трех МЦ C_2 -симметрии:

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фирмы “Bayer AG”, Leverkusen.

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

rac-(CH₂)₂(1-Ind)₂ZrCl₂, *rac*-Me₂Si(1-Ind)₂ZrCl₂ и *rac*-Me₂Si(2-Me-Benz[e]-1-Ind)₂ZrCl₂. Однако, как и в случае гетерогенных катализаторов, активность МЦ была в 100 и более раз ниже, чем при полимеризации пропилена. В данной работе мы приводим результаты, полученные при полимеризации МБ на двух типах катализаторов: гетерогенных ТМК со слабой стереорегулирующей способностью и гомогенных МЦ определенного строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ТМК различного состава: TiCl₄/MgCl₂/дибутилфталат (ТМК-1) и TiCl₄/MgCl₂ (ТМК-2) и МЦ с различным типом симметрии: C₁-симметрии-Me₂C(3-Me-Cp)(Flu)ZrCl₂ изопропилен(3-метил-цикlopентадиенил)(флуоренил)цирконийдихлорид (МЦ-1) и C₃-симметрии-Ph₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂ дифенилметилен(цикlopентадиенил)(флуоренил)цирконийдихлорид (МЦ-2).

Металлоцены МЦ-1 и МЦ-2 получали согласно работам [9, 10]. Состав и структура цирконоценов подтверждены методами элементного анализа и спектроскопии ЯМР ¹H.

Полиметилалюмоксан (МАО) фирмы "Witco" использовали в виде 10%-ного раствора в толуоле. Et₃Al и Me₃Al фирмы "Aldrich" применяли без дополнительной очистки. Толуол и гексан (ч.д.а.) кипятили над Na, перегоняли в токе аргона и хранили над Na.

Полимеризацию хроматографически чистого МБ, осущенного молекулярными ситами, проводили в стальном реакторе, снабженном механической мешалкой. Перед проведением эксперимента реактор вакуумировали в течение 1 ч при 70°C, после чего заполняли аргоном. Реакционную смесь, состоящую из растворителя, сокатализатора и мономера, готовили заранее в стеклянной колбе при комнатной температуре в атмосфере аргона. Полимеризацию МБ на ТМК проводили в гексане с Et₃Al в качестве сокатализатора. В случае МЦ растворителем служил толуол, а сокатализатором – МАО или смесь МАО с Me₃Al. Полимеризацию прекращали введением в реактор смеси этилового спирта с HCl (10%-ный раствор). Полимер отфильтровывали, многократно промывали водой и сушили до постоянной массы в вакууме при 60°C.

Активность катализаторов оценивали по выходу полимера, отнесенном к молям переходного метал-

ла, времени полимеризации и концентрации мономера (кг ПМБ/моль (Ti или Zr) ч моль МБ/л).

Температуру и теплоту плавления ПМБ определяли методом ДСК на анализаторе "Perkin-Elmer" (марки DSC-7) при скорости сканирования 10 град/мин. Навески образцов составляли 3–8 мг. Температурную шкалу градуировали по индии (температура плавления In равна 429.6 К).

РСА насcentных образцов ПМБ осуществляли на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, скорость сканирования 1 град (2θ)/мин). Степень кристалличности χ полимеров находили по соотношению интегральной интенсивности кристаллической составляющей и общей интенсивности.

ИК-спектры образцов снимали на фурье-спектрометре "Perkin-Elmer".

Спектры ЯМР ¹³C растворов полимеров в 1,1,2,2-дидейтеротетрахлорэтане (5–8 мас. %) регистрировали при 110°C на приборе "Bruker AC-200".

Гель-хроматограммы образцов ПМБ снимали на гель-хроматографе "Waters 150-C" с использованием μ-styragel НТ колонки в о-дихлорбензоле при 140°C. Для ПМБ отсутствуют данные о коэффициентах Марка–Куна–Хаувинка *k* и *α*, необходимые для расчета ММ. По этой причине ММ рассчитывали по универсальной калибровочной кривой с использованием ПС-стандартов и коэффициентов Марка–Куна–Хаувинка для ПП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные при исследовании полимеризации МБ и свойств полимеров, приведены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 1, максимальную активность при использовании гетерогенных катализаторов наблюдали в случае ТМК-2: 0.83 кг ПМБ/моль Ti ч моль МБ/л, что в ~1000 ниже соответствующих значений при полимеризации пропилена [1, 11]. Интересно отметить, что активность ТМК-1 при полимеризации МБ необычным образом зависит от соотношения Al : Ti. Уменьшение этого соотношения от 36 до 7 приводит к увеличению выхода полимера от 0.15 до 0.43 кг ПМБ/моль Ti ч моль МБ/л. Активность МЦ-1 в сравнимых условиях оказалась существенно выше и составила 4.2 кг ПМБ/моль Zr ч

Таблица 1. Полимеризация МБ в присутствии ТМК и МЦ

Опыт, №	Каталитическая система	Содержание мономера, г	Объем жидкой фазы $V \times 10^3$, л	$T, ^\circ\text{C}$	Содержание катализатора, г	$\text{Ti}(\text{Zr}) \times 10^4$, моли	$\text{Al}/(\text{Ti}, \text{Zr}), \text{моль}/\text{моль}$	Выход полимера	
								г	кг МБ/моль (Ti, Zr) ч моль МБ/л
1	TMK-1/Et ₃ Al	15.6	75	70	0.622	3.89	35.6	1.0	0.15
2	TMK-1/Et ₃ Al	15.6	75	70	0.641	4.0	7.4	3.0	0.43
3	TMK-2/Et ₃ Al	6.3	60	70	0.010	2.0	78.5	1.6	0.83
4	MЦ-1/MAO	15.6	97	70	0.043	0.97	337.0	3.7	4.20
5	MЦ-2/MAO	15.6	97	30	0.050	0.90	363.8	2.0	0.33
6	MЦ-2/MAO + Me ₃ Al	15.6	96	30	0.054	0.97	365.6 (MAO) 90.9 (Me ₃ Al)	6.0	0.90
7	MЦ-2/MAO + Me ₃ Al	25.0	88	60	0.024	0.42	797.1 (MAO) 144.3 (Me ₃ Al)	8.0	11.64

Таблица 2. Теплофизические, структурные и молекулярно-массовые характеристики ПМБ*

Опыт, №	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж}/\text{г}$	$\chi, \%$	Высокомолекулярная фракция				Низкомолекулярная фракция			
				мас. %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	мас. %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	258	28.5	28	22	280	93	3.0	78	3.5	1.2	2.9
2	280	50.5	42	30	407	126	3.2	70	3.1	1.2	2.6
3	291	42.3	39	20	230	105	2.2	80	4.4	1.6	2.7
4	260	78.9	54	—	—	—	—	100	1.2	0.8	1.5
5	—	—	8	—	—	—	—	100	3.6	2.2	1.6
6	—	—	Аморфный	—	—	—	—	100	2.9	1.6	1.8
7	—	—	Аморфный	15	370	126	2.9	85	3.1	1.6	1.9

* Номера опытов соответствуют табл. 1.

моль МБ/л. При полимеризации пропилена эта величина на ~2 порядка выше [4].

Особый интерес представляют опыты с использованием МЦ-2. В этом случае в качестве сокатализаторов использовали МАО или смесь МАО с AlMe₃. Введение AlMe₃ в полимеризационную среду при 30°C приводит к увеличению выхода полимера в ~3 раза (от 0.33 до 0.9 кг ПМБ/моль Zr ч моль МБ/л). Максимальная активность 11.64 кг ПМБ/моль Zr ч моль МБ/л была достигнута при 60°C. Десятикратное увеличение активности МЦ C₂-симметрии (Me)(Ph)C(Cp)(Flu)ZrCl₂ в присутствии AlMe₃ при 60°C наблюдали и авторы работы [8]. В то же время, по их данным, добавка AlMe₃ при использовании МЦ C₂-симметрии *rac*-(CH₂)₂(1-Ind)₂ZrCl₂ не влияла на выход полимерного продукта. Этот факт достаточно удивительный, так как при полимеризации этилена и пропилена в ана-

логичных условиях присутствие AlMe₃ вызывало уменьшение активности МЦ [12].

В табл. 2 и на рис. 1 приведены результаты исследования молекулярно-массовых характеристик ПМБ. Видно, что ММР полимеров, полученных на ТМК, имеет ярко выраженный бимодальный характер. Содержание высокомолекулярной фракции составляет 20–30 мас. %. Уменьшение соотношения Al : Ti при полимеризации на ТМК-1 (опыты 1, 2) приводит к заметному увеличению ММ высокомолекулярной фракции полимеров (M_w возрастает от 280×10^3 до 407×10^3) при сохранении той же ширины ММР (3.0–3.2). Интересно, что ММР полимера, полученного на ТМК-2 (без внутреннего донора) заметно уже и равно 2.2 (опыт 3). ММ и ширина ММР низкомолекулярной фракции полимеров отличаются мало и составляют $(3.1\text{--}4.4)\times 10^3$ и 2.6–2.9 соответственно. Из этих результатов следует, что на поверхно-

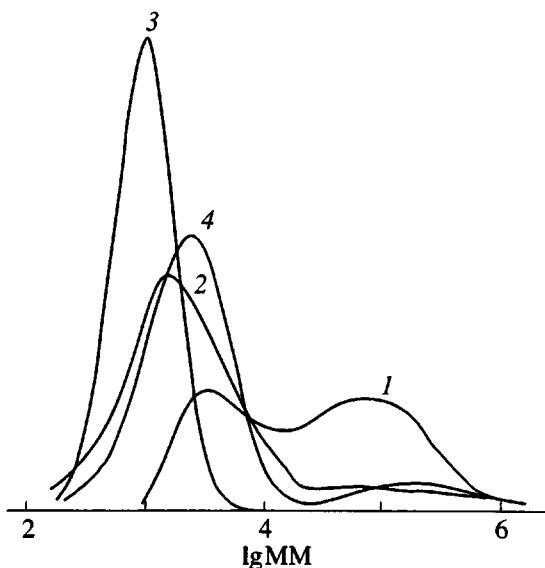


Рис. 1. Кривые ММР образцов ПМБ, синтезированных на ТМК-1 (1), ТМК-2 (2), МЦ-1 (3), МЦ-2 (4) (табл. 1 и 2, опыты 2–4, 7).

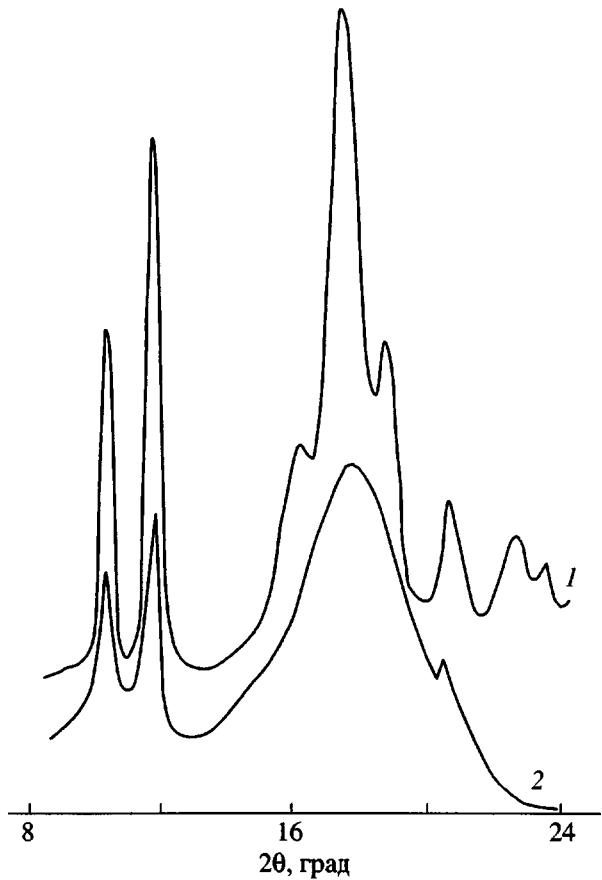


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПМБ, полученных в присутствии МЦ-1 (1) и МЦ-2 (2) (табл. 1 и 2, опыты 4, 5).

сти исследуемых ТМК существуют две группы активных центров, резко отличающиеся по своим кинетическим характеристикам.

В отличие от полимеров, синтезированных на гетерогенных катализаторах, ПМБ, полученный с помощью МЦ, в большинстве случаев является низкомолекулярным продуктом с узким ММР (опыты 4–6). Исключение составляет полимер, синтезированный при 60°C на катализитической системе МЦ-2/МАО + AlMe_3 , который наряду с низкомолекулярной содержит высокомолекулярную фракцию, проявляющуюся в виде соответствующего пика на кривой ММР (табл. 2, опыт 7; рис. 1).

Низкая ММ полимеров, синтезированных в присутствии МЦ, объясняется тем, что при полимеризации массивных разветвленных α -олефинов, скорость внедрения мономера в связь Zr–С по сравнению с пропиленом заметно уменьшается, в то время как скорость реакции ограничения цепи меняется мало [8, 13].

Из табл. 2 видно, что полученные полимеры существенно отличаются также и по своим структурным параметрам. ПМБ, синтезированный на ТМК, является полукристаллическим продуктом с достаточно высокой $T_{\text{пл}}$, равной 260 – 290°C и степенью кристалличности 30 – 40% . Невысокую кристалличность полимеров, связанную с низкой стереорегулярностью их макроцепей, можно объяснить отсутствием в используемых катализитических системах внешних модифицирующих агентов. Как известно, при полимеризации пропилена на ТМК для увеличения стереорегулярности полимера наряду с внутренним донором часто используют также и внешний донор, который вводят в полимеризационную среду вместе с алюминийорганическим соединением [2]. Наиболее кристаллическим оказался полимер, полученный в присутствии МЦ-1 ($\chi = 54\%$, $T_{\text{пл}} = 260^{\circ}\text{C}$). Полимеры, синтезированные на МЦ-2, были аморфными продуктами, и только ПМБ, образующийся в опыте 5, по данным РСА, имел небольшую кристалличность ($\chi = 8\%$). Интересно отметить, что пик $T_{\text{пл}}$ на кривой ДСК этого полимера отсутствовал. Полимер с подобными свойствами был синтезирован также в присутствии $(\text{Me})(\text{Ph})\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ [8].

На рис. 2 приведены широкоугловые дифрактограммы ПМБ, полученного в присутствии МЦ-1 и МЦ-2 (опыты 4 и 5). Видно, что, несмотря на различную степень кристалличности полимеров,

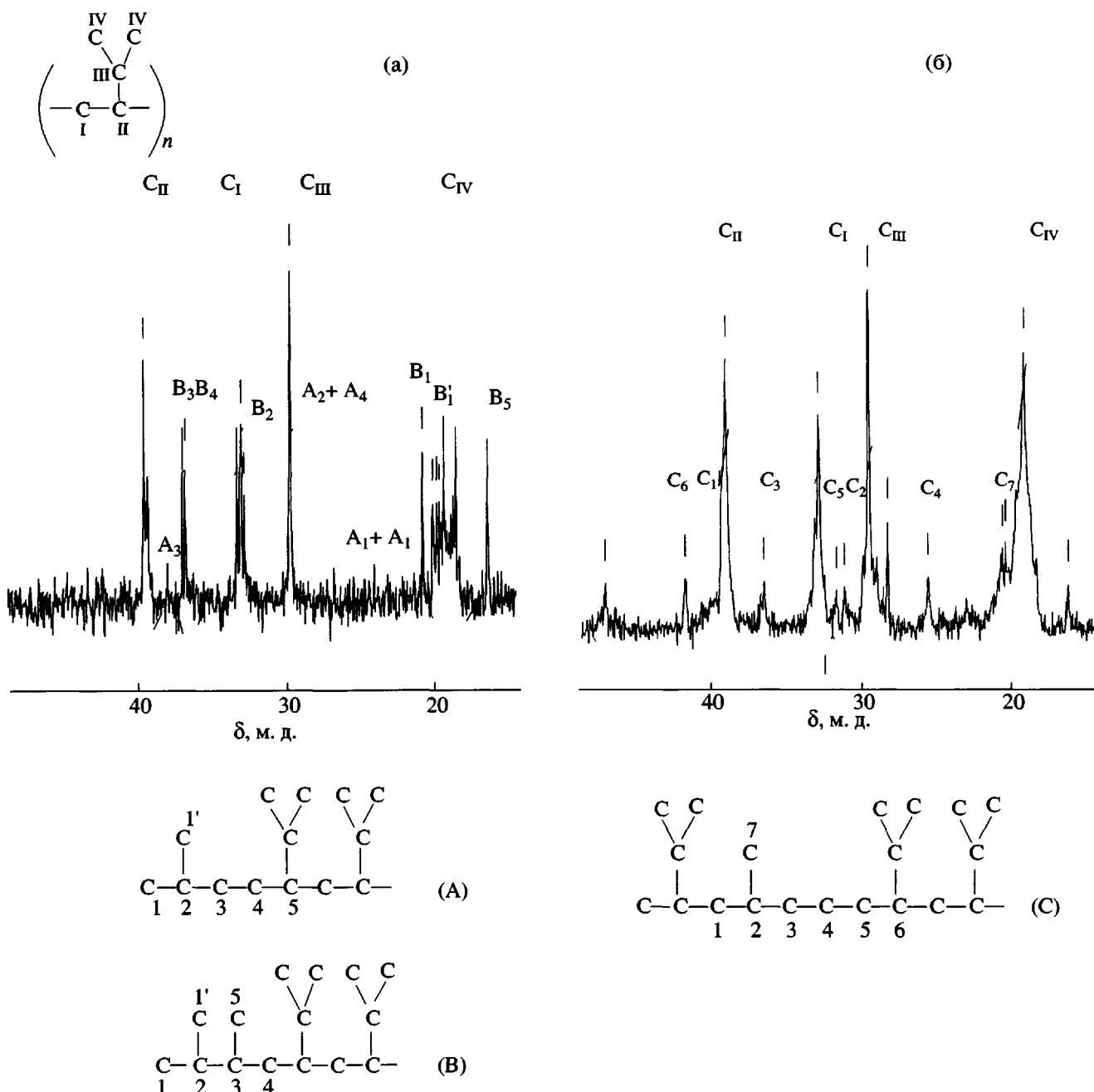


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{13}C образцов ПМБ, полученных в присутствии МЦ-1 (а) и МЦ-2 (б) (табл. 1 и 2, опыты 4, 6).

положение основных рефлексов на дифрактограммах идентично. Это позволяет предположить, что кристаллические структуры таких полимеров близки. По данным ИК-спектроскопии, спектры всех кристаллических образцов ПМБ содержат полосы 778 и 1218 cm^{-1} , которые характеризуют изотактическое присоединение мономерных звеньев [14]. Поскольку при полимеризации пропилена на МЦ-1

и МЦ-2 получают соответственно гемиизотактический и синдиотактический ПП [4], можно предположить, что тип используемого олефина оказывает влияние на стереорегулярность полимерной цепи.

На рис. 3 представлены спектры ЯМР образцов ПМБ, синтезированных в присутствии МЦ-1 и МЦ-2 (опыты 4 и 6). Оба спектра имеют четыре основные резонансные полосы, типичные для ре-

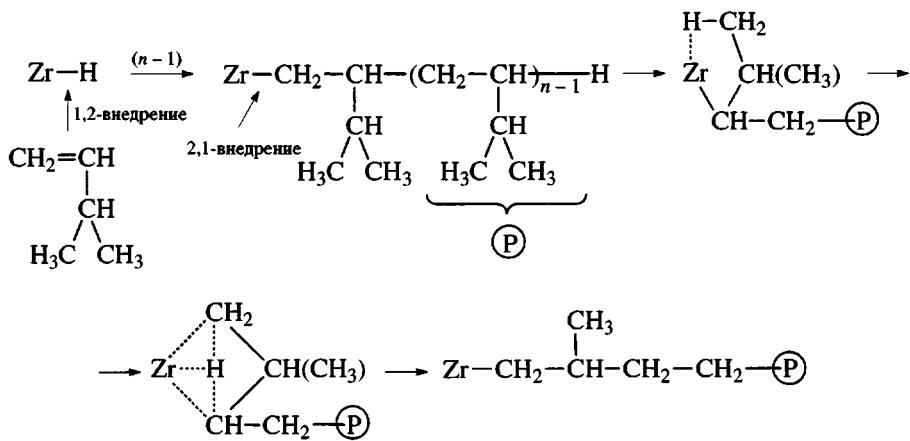
гиорегулярного ПМБ. Наряду с этим в спектрах имеются полосы, указывающие на определенную разницу в микроструктуре синтезированных полимеров.

Очень низкая ММ полимера ($M_w = 1.2 \times 10^3$), полученного на МЦ-1, обусловливает появление заметного количества концевых групп в полимерной цепи. В спектре образца можно увидеть полосы, соответствующие концевым группам, образующимся при 1–2 внедрении мономерной единицы в связь Zr–C, а также группам, образующимся в результате передачи цепи на алюминий-органическое соединение. Подобный спектр описан в работе [8] для изо-ПМБ, полученного с использованием МЦ C_2 -симметрии: *rac*-EtInd₂ZrCl₂, который является классическим гомогенным катализатором для изоспецифической полимеризации пропилена.

Сходство этих спектров, вероятно, можно объяснить тем, что полимеризация разветвленного олефина, такого как МБ, в присутствии МЦ C_1 -симметрии приводит к изменению стереоспецифичности катализатора и соответственно микроструктуры полимерной цепи. Влияние природы мономера на регулярность цепи при полимеризации пропилена, бутена-1 и гексена-1 на МЦ-1 наблюдали также в работе [13].

В пользу такого заключения свидетельствуют и данные работы [15]. В этой работе показано, что при полимеризации 4-метилпентена-1 в присутствии МЦ-1 образуется синдиотактический поли-4-метилпентен-1 (ПМП), а в присутствии МЦ-2 – изотактический ПМП. Вероятно, разница в структуре ПМП и ПМБ, синтезированных на одинаковых катализаторах, объясняется различной природой и положением объемного заместителя. Таким образом, по-видимому, можно говорить о взаимосвязи между природой и положением объемного заместителя полимеризуемого 1-алкена и стереорегулирующим действием МЦ.

В спектре ЯМР ¹³C образца, полученного в присутствии МЦ-2, наряду с интенсивным сигналом, отвечающим за *mm*-присоединение (29.5 м. д.), наблюдается сигнал, характеризующий *rr*-последовательности (28.2 м. д.) [16]. Отчетливо видны сигналы, отвечающие за регио ошибки цепи, возникающие в результате 4,1-внедрения мономера. В работе [8] подобный спектр был представлен для ПМБ, образующегося в присутствии МЦ C_s -симметрии (Me)(Ph)C(Cp)(Flu)ZrCl₂. По мнению авторов, такие ошибки возникают за счет 2,1-изомеризации последней внедренной мономерной единицы по схеме



Вероятно, образование такого типа структур является причиной очень низкой кристалличности полимеров, синтезированных в присутствии металлоценов C_s -симметрии.

Из представленных результатов следует, что использование ТМК с пониженной стереорегулирую-

щей способностью и МЦ C_s -симметрии позволяет получить ПМБ с невысокой кристалличностью.

Авторы благодарны Е.А. Мушиной за синтез ТМК-2, Д.А. Леменовскому за предоставление МЦ-1 и МЦ-2, В.И. Привалову за ЯМР ¹³C исследования, А.Н. Щеголихину за исследование образцов

методами ДСК и ИК-спектроскопии, И.Л. Дубниковой за гель-хроматографический анализ, Д.П. Шашкину за рентгеноструктурные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krentsel B.A., Kissin Yu.V., Kleiner V.I., Stotskaya L.L. // Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins. Vienna; New York: Hanser Publ., 1997.
2. Kissin Yu.V. // Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Zigler-Natta Catalysts. New York: Springer-Verlag, 1985.
3. Brintzinger H.H., Fisher D., Mulhaupt R., Rieger B., Waymouth R. M. // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1995. V. 34. № 11. P. 1143.
4. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Аладышев А.М., Савинов Д.В., Клямкина А.Н., Оптов В.А., Леменовский Д.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 595.
5. Waymouth R.M., Pino P. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 12. P. 4911.
6. Stehling U., Diebold J., Kirsten R., Roll W., Brintzinger H.H., Jungling S., Mulhaupt R., Langhauser F. // Organometallics. 1994. V. 1. P. 964.
7. Asanuma T., Tamai Y. Pat. 3200812 Jpn 1991. Issued to Mitsui Toatsu Chemicals, Inc; Chem. Abstrs. 1992. V. 117. P. 8705.
8. Borriello A., Busico V., Cipullo R., Chadwick J.C., Sudmeijer O. // Macromol. Rapid Commun. 1996. V. 17. № 8. P. 589.
9. Razavi A., Atwood J.G. // J. Organomet. Chem. 1993. V. 459. P. 117.
10. Razavi A., Atwood J.G. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 497. P. 105.
11. Rishina L.A., Vizen E.I., Sosnovskaya L.N., Dyachkovsy F.S. // Eur. Polym. J. 1994. V. 30. № 11. P. 1309.
12. Charpentier P.A., Zhu S., Hamielec A.E., Brook M.A. // Polymer. 1998. V. 39. № 24. P. 6501.
13. Herfert N., Fink G. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 66. P. 157.
14. Киссин Ю.В., Гольдфарб Ю.Я., Новодержкин Ю.В., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 3. С. 167.
15. Иванчев С.С., Бадаев В.К., Иванчева Н.И., Будтов В.П., Хайкин С.Я., Леменовский Д.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 200.
16. Asakura T., Nakayama N. // Polym. Commun. 1991. V. 32. № 7. P. 213.

Polymerization of 3-Methyl-1-butene in the Presence of Heterogeneous Titanium-Magnesium and Homogeneous Metallocene Catalysts

L. A. Rishina*, N. M. Galashina*, P. M. Nedorezova*, A. N. Klyamkina*, A. M. Aladyshev*, V. I. Tsvetkova*, and V. I. Kleiner**

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The polymerization of 3-methyl-1-butene with heterogeneous titanium-magnesium and homogeneous metallocene catalysts differing in the type of symmetry, such as $\text{Me}_2\text{C}(\text{3-Me-Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (C_1 symmetry) and $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (C_s symmetry), was studied. The activity of metallocene catalysts is much higher than that of titanium-magnesium systems under comparable conditions. Poly(3-methyl-1-butene) prepared using titanium-magnesium catalysts and $\text{Me}_2\text{C}(\text{3-Me-Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ is an isotactic polymer with a degree of crystallinity of 28.5–54%. A polymer synthesized in the presence of $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ is virtually amorphous. It was shown that the regularity of poly(3-methyl-1-butene) chains depends on the symmetry type of the metallocene catalyst used.