

УДК 541.64:547.313.3

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА И ГЕКСЕНА-1 В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ<sup>1</sup>

© 2004 г. Л. А. Ришина\*, Н. М. Галашина\*, П. М. Недорезова\*, А. Н. Клямкина\*,  
А. М. Аладышев\*, В. И. Цветкова\*, А. О. Баранов\*, В. А. Олтов\*, Ю. В. Кисин\*\*

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

\*\* Department of Chemistry, Rutgers University  
610 Taylor Road, Piscataway, New Jersey 08854, USA

Поступила в редакцию 06.11.2003 г.  
Принята в печать 06.04.2004 г.

Изучена сополимеризация пропилена и гексена-1 на изоспецифических катализитических системах, содержащих *анса*-металлоценовые комплексы  $C_2$ -симметрии  $\text{rac}$ - $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{rac}$ - $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ , и на синдиоспецифической катализитической системе, содержащей комплекс  $C_s$ -симметрии  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ . В качестве сокатализаторов использовали полиметилалюмоксан или смесь полиметилалюмоксана и  $\text{Al-i-Bu}_3$ . Введение малых количеств гексена-1 в реакционную среду приводит к активации изоспецифических катализитических систем. Активность гексена-1 в сополимеризации изменяется в ряду  $\text{rac}$ - $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 < \text{rac}$ - $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2 < \text{rac}$ - $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2 < \text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ . Исследованные сополимеры имеют распределение мономерных звеньев, близкое к статистическому ( $r_1 r_2 = 0.7\text{--}1.9$ ). Найдено оптимальное соотношение  $\text{Al-i-Bu}_3 : \text{Zr}$ , позволяющее значительно уменьшить расход полиметилалюмоксана, увеличив при этом выход сополимера. Показано, что введение в ПП даже небольших количеств гексена-1 (0.9–12.0 мол. %) приводит к снижению его температуры плавления и степени кристалличности, а также к заметному увеличению эластичности и ударной прочности.

### ВВЕДЕНИЕ

Применение гомогенных катализитических систем на основе *анса*-металлоценов (МЦ) различного строения позволяет с высокой активностью получать гомо- и сополимеры олефинов с уникальными свойствами [1–6]. Изменяя состав, структуру и тип симметрии МЦ, можно направленно регулировать микроструктуру, молекулярно-массовые характеристики и физико-механические свойства синтезируемых полимеров: снижать температуру стеклования, варьировать твердость, повышать ударную прочность и т.п. Сополимеры олефинов, синтезированные на МЦ, характеризуются однородностью композиционного состава и отсутствием низкомолеку-

лярных легкорастворимых фракций, обогащенных сомономером.

Особое место среди многотоннажных полимерных материалов занимает ПП и сополимеры пропилена с  $\alpha$ -олефинами. Введение в ПП-цепь небольших количеств высших  $\alpha$ -олефинов приводит к модификации свойств полимеров, что позволяет расширить их ассортимент.

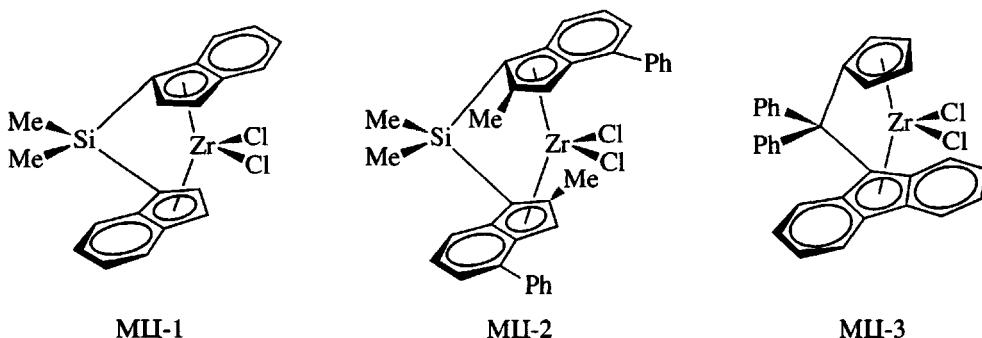
Цель настоящей работы – изучение сополимеризации пропилена и гексена-1 в присутствии МЦ различной стереоспецифичности, а также исследование влияния гексена-1 на микроструктуру и свойства полученных сополимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали три МЦ: два изоспецифических комплекса  $C_2$ -симметрии  $\text{rac}$ - $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (МЦ-1) и  $\text{rac}$ - $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (МЦ-2), а также синдиоспецифический комплекс  $C_s$ -симметрии  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  (МЦ-3).

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32566) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (ГК №10002-251/ОХМ-04/125-131-060603-540).

E-mail: rishina@polymer.chph.ras.ru (Ришина Лаура Абрамовна).



Сокатализаторами служили полиметилалюмоксан (**МАО**) или смесь МАО и  $\text{Al-i-Bu}_3$ . МЦ-1 и МЦ-3 получали согласно работам [7, 8]. Состав и структуру цирконоценовых комплексов подтвердили методами элементного анализа и спектроскопии ЯМР  $^{1}\text{H}$ . Катализатор МЦ-2 был представлен фирмой "Boulder Scientific Co". МАО фирмы "Witco" применяли в виде 10%-ного раствора в толуоле.  $\text{Al-i-Bu}_3$  фирмы "Aldrich" использовали без дополнительной очистки. Толуол (о.с.ч.) кипятили над Na, перегоняли в токе аргона и хранили над Na. Гексен-1 перегоняли над Na в токе аргона. Пропилен полимеризационной степени чистоты (99.9 об. %) Московского нефтеперерабатывающего завода использовали без дополнительной очистки.

Сополимеризацию пропилена и гексена-1 проводили в среде толуола при концентрации пропилена 1.9–2.4 моль/л и температуре 30 и 50°C. Содержание гексена-1 в мономерной смеси не превышало 28 мол. %. Перед проведением эксперимента стальной реактор (объем 200 мл) вакуумировали в течение 1 ч при температуре опыта, после чего заполняли толуолом и гексеном-1. Полученный раствор насыщали пропиленом, затем вводили алюминийорганические соединения (МАО или последовательно МАО и Al-i-Bu<sub>3</sub>) и разбивали стеклянную ампулу, содержащую раствор МЦ в МАО. Давление пропилена в ходе опыта поддерживали постоянным. Полученный полимер обрабатывали смесью этилового спирта и HCl (10%-ный раствор), затем многократно промывали водой, спиртом и сушили до постоянной массы в вакууме при 60°C. Активность катализаторов оценивали по выходу полимера, полученному за 2 ч и отнесенному к 1 ммоль Zr (кг/ммоль Zr).

## Микроструктуру и состав сополимеров пропилена и гексена-1 определяли методами спектро-

скопии ИК и ЯМР  $^{13}\text{C}$ . ИК-спектры образцов снимали на Фурье спектрометре фирмы "Perkin-Elmer". В качестве параметров стереорегулярности образцов, полученных на изоспецифических катализаторах, использовали отношение оптических плотностей полос поглощения 998, 841 и 973  $\text{cm}^{-1}$ ,  $D_{998}/D_{973}$  и  $D_{841}/D_{973}$ . Полосы 973, 998 и 841  $\text{cm}^{-1}$  характеризуют наличие в полимерной цепи изотактических последовательностей звеньев пропилена длиной, более 3–5, 11–13 и 13–15 мономерных единиц соответственно [9–11]. Стереорегулярность полимеров, полученных на синдиоспецифическом катализаторе, определяли по отношению оптических плотностей полос поглощения 870 и 1155  $\text{cm}^{-1}$ ,  $D_{870}/D_{1155}$ . Полоса 870  $\text{cm}^{-1}$  характеризует наличие в полимерной цепи длинных синдиотактических последовательностей [11].

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  5%-ных растворов сополимеров в о-дихлорбензоле снимали на приборе "Bruker DPX-250" (частота 62.895 МГц) при 120°C. Из спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  определяли содержание стерических пентад, состав сополимеров, а также константу сополимеризации  $r_1$  и произведение констант сополимеризации  $r_1 r_2$ , где  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ,  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ .

Температуру плавления  $T_{\text{пп}}$  и теплоту плавления  $\Delta H_{\text{пп}}$  полимеров определяли методом ДСК на анализаторе DSC-7 ("Perkin-Elmer") для образцов массой 3–8 мг при скорости сканирования 10 град/мин. Температурная шкала была программируема по индию.

Показатели текучести расплавов полимеров измеряли при 230°C и нагрузке 2.16 кг.

Рентгеновские спектры насcentных полимеров снимали на дифрактометре "ДРОН-2" ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, скорость сканирования

**Таблица 1.** Сополимеризация пропилена и гексена-1 (объем жидкой фазы 100 мл; продолжительность полимеризации 2 ч)

Каталитическая система	Образец, №	T, °C	[C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ], моль/л	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> в мономерной смеси, мол. %	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> в сополимере, мол. % (ИК)	Zr × 10 <sup>-6</sup> , моли	Al/Zr, моль/моль	Выход, кг/ммоль Zr	χ, %
МЦ-1/МАО	1	30	1.98	0	0	4.19	3410	3.1	70
	2	30	2.00	7.8	0.9	2.99	3480	7.4	71
	3	30	1.91	17.3	1.7	4.24	3000	6.1	58
	4	30	1.98	25.6	5.3	4.23	2460	3.3	55
МЦ-2/МАО	5	30	2.02	0	0	2.29	5650	6.5	75
	6	30	2.07	5.0	~0.3	2.29	5200	10.4	66
	7	30	1.96	14.2	0.8	4.30	4420	8.1	58
	8	30	2.16	27.7	8.5	5.60	2400	1.4	12
	9	50	1.47	0	0	0.41	13600	54.3	68
	10	50	1.45	3.5	0.7	0.50	21000	32.3	68
	11	50	1.40	11.5	0.9	0.63	18600	34.8	68
	12	50	1.45	17.1	3.8	0.50	17200	22.2	55
МЦ-3/МАО	13	30	2.35	0	0	1.79	5980	8.9	47
	14	30	2.00	4.3	1.1	1.17	10260	4.7	53
	15	30	2.35	10.6	1.7	2.30	5800	3.6	43
	16	30	2.00	26.3	12.0	2.09	5770	1.9	12

1 град (2θ)/мин). Степень кристалличности χ образцов находили по соотношению интегральной интенсивности кристаллической составляющей и общей интенсивности. Относительное количество α- и γ-модификаций ПП рассчитывали по соотношению интенсивностей рефлексов (130)<sub>α</sub> и (117)<sub>γ</sub> при 2θ = 18.6° и 20.1°, которые являются характеристическими для α- и γ-фаз: C<sub>α</sub> = H<sub>α</sub>/(H<sub>α</sub> + H<sub>γ</sub>) (остальные рефлексы этих фаз практически совпадают) [12, 13].

Образцы для испытания деформационно-прочностных свойств готовили прессованием полимеров при 190°C и давлении 10 МПа при скорости охлаждения расплава 20 град/мин. В качестве стабилизатора использовали антиоксидант Ирганакс в количестве 0.5 мас. %. Испытания на растяжение проводили при 20°C на машине “Instron 1122” на образцах сечением 0.75 × 5 мм, длина базы 35 мм. Режим испытаний: растяжение со скоростью 50 мм/мин до 100% деформации, обратный ход траверсы с той же скоростью до нулевой величины растягивающего усилия, повторное растяжение образца со скоростью 50 мм/мин до разрыва.

Для характеристики эластомерных свойств материала использовали величину остаточного удлинения ε<sub>100</sub> = (L<sub>1</sub> - L<sub>0</sub>)/L<sub>0</sub> × 100%, где L<sub>1</sub> – длина образца после снятия нагрузки при удлинении на 100%, L<sub>0</sub> – исходная длина образца. Ударную вязкость по Изоду с надрезом измеряли при комнатной температуре и скорости 2.9 м/с на блочных образцах размером 80 × 10 × 4 мм с V-образным надрезом; радиус закругления 0.25 мм, глубина надреза 1.5 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Реакции полимеризации и сополимеризации*

Результаты, полученные при исследовании активности каталитических систем МЦ-1/МАО, МЦ-2/МАО и МЦ-3/МАО в реакциях полимеризации пропилена и сополимеризации пропилена и гексена-1 приведены в табл. 1. Выход ПП на этих системах при 30°C составил соответственно 3.1, 6.5 и 8.9 кг/ммоль Zr за 2 ч. Введение малых количеств гексена-1 при 30°C приводило к увеличению активности изоспецифических систем. Так, выход сополимера в присутствии системы МЦ-1/МАО при содержании гексена-1 в мономерной смеси 7.8 мол. % возрастал более чем в 2 раза и

достигал 7.4 кг/ммоль Zr. При дальнейшем повышении количества сомономера активность катализатора снижалась и при содержании гексена-1 25.6 мол. % составила 3.3 кг/ммоль Zr, что соответствует уровню активности системы при гомополимеризации пропилена.

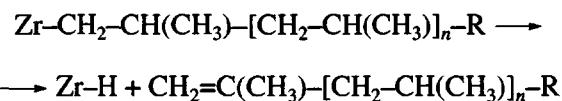
Повышение температуры полимеризации до 50°C при использовании МЦ-2/МАО приводило к значительному увеличению выхода как гомо-, так и сополимера, несмотря на более низкую концентрацию пропилена в этих реакциях. Однако опыты при 50°C были проведены при более высоких соотношениях MAO/Zr, что также может влиять на рост активности. Дополнительной активации каталитической системы в присутствии гексена-1 в данном случае не происходило: выход сополимера в исследованном диапазоне концентраций сомономера уменьшался. В присутствии синтетического катализатора МЦ-3/МАО введение гексена-1 также приводило к уменьшению активности системы.

Повышение активности катализаторов при введении небольших количеств сомономера – часто наблюдаемое явление как для гомогенных, так и для гетерогенных каталитических систем [14–18]. В литературе активирующее действие сомономера чаще всего связывают с низкой кристалличностью сополимеров по сравнению с гомополимером. Предполагается, что это приводит к возрастанию скорости диффузии мономера к активному центру катализатора [14–16, 18]. Однако полученные нами данные не согласуются с таким объяснением. Кристалличность сополимеров, синтезированных на изоспецифических катализаторах МЦ-1/МАО и МЦ-2/МАО, при введении малых количеств гексена-1 меняется несущественно, а активация каталитических систем при этом достаточно заметна (табл. 1, образцы 2, 6).

Другое объяснение активирующего эффекта сомономера при сополимеризации пропилена с олефинами основано на представлениях о механизме реакции. Так, Tsutsui [19] и Busico [20] объясняют активирующий эффект этилена при сополимеризации пропилена и этилена регенерацией “дремлющих” центров  $Mt-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{R}$ , которые образуются на стадии роста цепи за счет вторичного внедрения пропилена (по типу 2–1) в связь  $Mt-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{R}$ . Ранее мы показали, что тот же эффект для катализаторов на основе Ti можно объяснить регенерацией

“дремлющих” центров  $Ti-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , которые образуются на стадии инициирования после вторичного внедрения молекулы пропилена в связь  $Ti-\text{H}$  [21]. Все катализаторы на основе переходных металлов обладают высокой региоселективностью в реакциях роста цепи, и вторичное внедрение пропилена в связь  $Mt-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{R}$  происходит редко. Однако региоселективность в реакциях инициирования при внедрении пропилена в связь  $Mt-\text{H}$  намного ниже, чем в связь  $Mt-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{R}$ . Центры  $Mt-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  обладают пониженной реакционной способностью, и присоединение пропилена к ним затруднено. Молекулы этилена в такие центры внедряются легче, что приводит к их реактивации и соответственно к увеличению скорости сополимеризации. Однако активацию каталитических систем реинициированием центров  $Mt-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  при первичном внедрении гексена-1 объяснить трудно, поскольку первичное внедрение такой большой молекулы, как гексен-1, в связь  $Mt-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  должно быть осложнено по стерическим причинам.

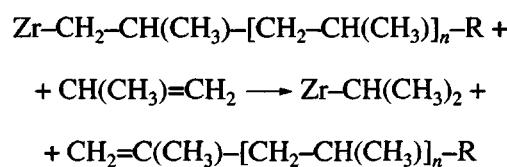
По нашему мнению, активирующее действие гексена-1 в реакциях полимеризации пропилена на металлоценовых катализаторах можно объяснить следующим образом. Образование группы  $Zr-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  происходит в результате реакции  $\beta$ -Н-элиминирования:



и последующего вторичного внедрения молекулы пропилена в связь  $Zr-\text{H}$

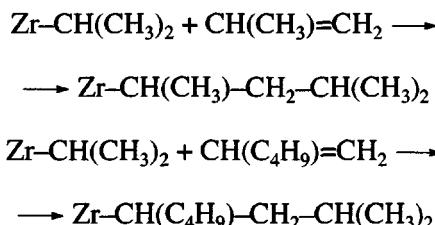


которое может протекать параллельно с предпочтительной реакцией первичного внедрения пропилена в ту же самую связь. Группа  $Zr-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  может также образовываться в результате реакции передачи цепи на молекулу пропилена, координированную в положении 2–1:



Мы полагаем, что группа  $Zr-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  достаточно стабильна из-за  $\beta$ -агостического взаимо-

действия атома H одной из  $\text{CH}_3$  групп с атомом Zr [21]. Во-первых, трудность отщепления атома H от метильной группы обеспечивает устойчивость группы  $\text{Zr}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  в реакциях  $\beta$ -H-элиминирования. Во-вторых, первичное внедрение и пропилена, и гексена-1 в группу  $\text{Zr}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  должно быть затруднено по стерическим причинам. В этом случае вторичное внедрение сомономеров представляется более вероятным:



Реакции  $\beta$ -H-элиминирования в обеих полученных группах должны приводить к образованию связи Zr-H, в которую молекула пропилена внедряется преимущественно в положении 1–2. Эта реакция особенно благоприятна в случае  $\text{Zr}-\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  из-за наличия двух групп  $\text{CH}_2$  в  $\beta$ -положении к атому Zr. Возможно, что наблюдаемая нами активация каталитических систем в присутствии гексена-1 происходит именно таким образом. Однако этот механизм требует экспериментального подтверждения.

#### *Состав сополимеров и константы сополимеризации*

Содержание гексена-1 в сополимерах, полученных на изоспецифических катализаторах, находили по соотношению оптических плотностей  $D_{725}/(D_{998} + D_{973})$  в ИК-спектрах с помощью калибровочной кривой, приведенной в работе [22]. Кроме того, для определения содержания гексена-1 нами была построена калибровочная кривая, основанная на измерении соотношения  $D_{725}/D_{1460}$  и на данных спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  для отдельных сополимеров (рис. 1). Эта калибровочная кривая может быть применена для расчета состава сополимеров, полученных на катализаторах различной стереоспецифичности, так как она не связана с использованием полос стереорегулярности 998 и 973  $\text{cm}^{-1}$ .

Для определения констант сополимеризации использовали уравнение Майо–Льюиса

$$f = F(r_1 F + 1)/(r_2 + F),$$

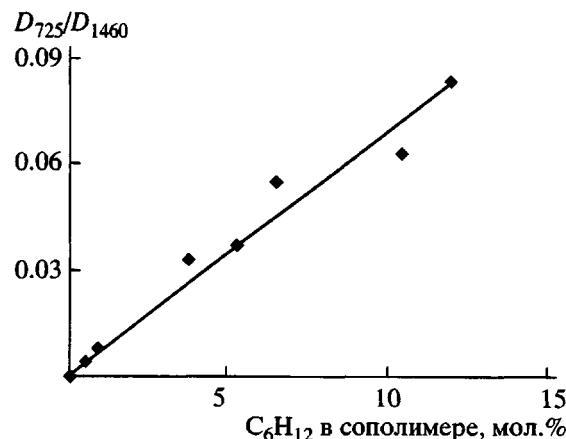


Рис. 1. Калибровочная кривая для определения состава сополимеров пропилена и гексена-1 методом ИК-спектроскопии.

где  $F$  и  $f$  – соответственно отношения мольных концентраций сомономеров в реакционной среде и в сополимере. В данной работе значения  $r_1$  рассчитывали с помощью упрощенного уравнения  $f \approx r_1 F$ , которое справедливо при содержании второго сомономера  $\leq 10$  мол. % [23].

Кроме того, значения  $r_1$  находили из данных ЯМР  $^{13}\text{C}$  по уравнению [18]:

$$r_1 = 2[\text{PP}]/[\text{PH}]([\text{P}]/[\text{H}])$$

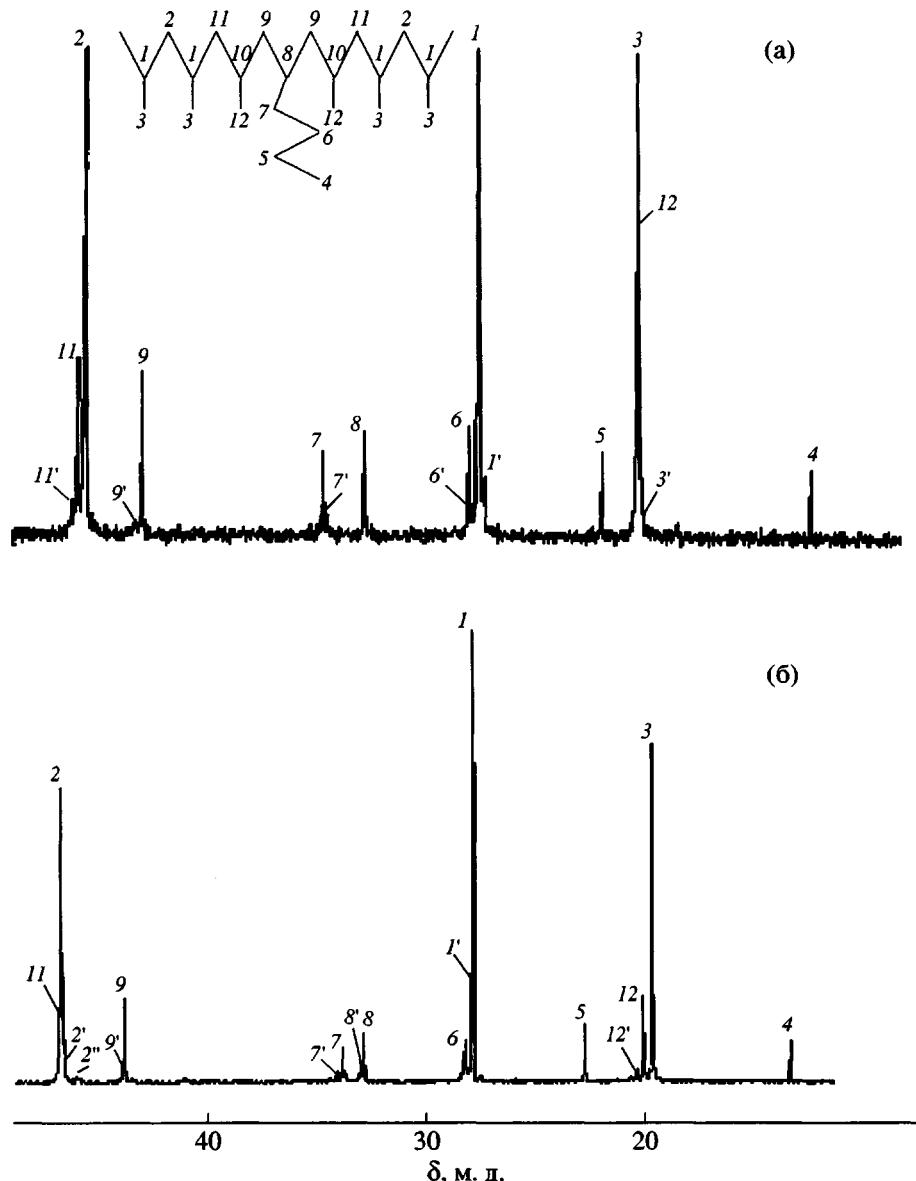
Здесь [PP] и [PH] содержание соответствующих диад в сополимере, а  $[\text{P}]/[\text{H}] = F$ .

Содержание диад определяли из спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ :

$$\text{PP} = \text{PPPP} + \text{HPPP} + \text{HPPH} \quad (45.5\text{--}46.5 \text{ м.д.})$$

$$\text{PH} = \text{PPHH} + \text{PPHP} + \text{HPHH} + \text{HPHP} \quad (43\text{--}45 \text{ м.д.})$$

На рис. 2 приведены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров 4 и 16 (табл. 1) и отнесение сигналов. Отнесение химических блоков в спектрах сополимеров пропилена и гексена-1 осуществляли согласно работе [24]. Как видно из рис. 2, положение сигналов зависит не только от типов химических последовательностей, но и от их стерической структуры. Данные по составам сополимеров и константам сополимеризации представлены в табл. 2. Видно, что для каждого образца значения  $r_1$ , рассчитанные разными способами, близки: для образца 4 они находятся диапазоне 5.5–6.2, для образца 8 – 3.1–3.7, а для образца 16 – 2.6–3.0. Таким образом, сополимеризационная активность гексена-1 изменяется в ряду МЦ-1 < МЦ-2 < МЦ-3.



**Рис. 2.** Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров пропилена и гексена-1, полученных на МЦ-1/МАО (а) и МЦ-3/МАО (б) (табл. 2, опыты 4 и 16). Отнесение сигналов (см. фрагмент цепи ПП с внедренным гексеном-1): а: 1 – (PPP, mm), 1' – (PPP, mr), 2 – (PPPP, mmm), 3 – (PPP, mmr), 3' – (PPP, mrr), 4 – (PHP), 5 – (PHP), 6 – (PHP), 6' – (HPH + HHP), 7 – (PHP), 7' – (HHP), 8 – (PHP), 9 – (PHPP), 9' – (PHPH), 11 – (HPPP, mmm), 11' – (HPPP, mrr), 12 – (PPH, mm); б: 1 – (PPP, tt), 1' – (PPP, mr), 2 – (PPPP, tt), 2' – (PPPP, mrt), 2'' – (PPPP, mmm), 3 – (PPP, rr), 4 – (PHP), 5 – (PHP), 6 – (PHP), 7 – (PHP, tt), 7' – (PHP, mr), 8 – (PHP, rt), 8' – (PHP, mr), 9 – (PHPP, rrt), 9' – (PHPH), 11 – (HPPP, tt), 12 – (PPH, tt + PPP, mr), 12' – (HPH).

Легче всего внедрение гексена-1 в полимерную цепь происходит на синдиоспецифической системе МЦ-3/МАО, что согласуется с данными работ [18, 22, 25].

Произведение констант сополимеризации  $r_1 r_2$  рассчитывали на основе данных ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения позволяют оценить содержание химических тетрад РРРН и РНРР в сополимерах пропилена и гексена-1. Стати-

стистические выражения для содержания различных химических тетрад в бинарных сополимерах как функции значений  $r_1 r_2$  и  $r_1 F$  представлены в работе [23]. Комбинация соответствующих выражений для тетрад дает следующее уравнение:

$$[\text{PPPH}]/[\text{PHPP}] = (r_1 r_2 + r_1 F)/(1 + r_1 F)$$

Если значения  $r_1 F$  определены независимо, это уравнение позволяет оценить значения  $r_1 r_2$  с точностью  $\pm 20\%$ .

Таблица 2. Определение состава и констант сополимеризации сополимеров

Образец, №	Доля стерических пентад	<i>F</i>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> в сополимере, мол. %		<i>f</i>		<i>r</i> <sub>1</sub> ( <i>r</i> <sub>1</sub> = <i>f/F</i> )		<i>r</i> <sub>1</sub>	<i>r</i> <sub>1</sub> <i>r</i> <sub>2</sub>
			ИК	ЯМР <sup>13</sup> C [24]	ИК	ЯМР <sup>13</sup> C	ИК	ЯМР <sup>13</sup> C [18]		
4	[mmmm] = 0.83	2.9	5.3	4.8	17.9	19.8	6.2	6.8	5.5	1.0
8	[mmmm] = 0.77	3.0	8.5	8.3	10.8	11.0	3.6	3.7	3.1	0.7–0.8
16	[rrrr] = 0.75	2.8	12.0	10.7	7.3	8.3	2.6	3.0	2.8	1.8–1.9

Из полученных результатов следует, что все изученные сополимеры в соответствии с литературными данными [16, 18, 22, 23, 25] имеют распределение мономерных звеньев, близкое к статистическому:  $r_1 r_2$  находится в диапазоне 0.7–1.9. При этом, если значение  $r_1 r_2 \sim 1.0$  (образец 4) свидетельствует о статистическом распределении сомономерных звеньев, то  $r_1 r_2 \sim 1.8$  (образец 16) указывает на повышенную вероятность образования блоков сомономеров в полимерной цепи. Принимая во внимание, что сополимеры 4 и 8 получены на изоспецифических гомогенных катализаторах, а сополимер 16 на синдиоспецифическом, можно сказать, что характер распределения звеньев в сополимере мало зависит от стереоспецифичности катализатора. При использовании гетерогенных катализаторов, структура сополимеров зависит от стереоспецифичности катализатора в гораздо большей степени. Так, в работе [26] показано, что в присутствии аспецифических катализаторов получаются статистические сополимеры, в то время как на изоспецифических системах – преимущественно блочные продукты.

Из спектров ЯМР <sup>13</sup>C было определено содержание стерических пентад пропилена: изотактических [mmmm] или синдиотактических [гггг] (табл. 2). Видно, что в исследованном диапазоне составов сополимеров содержание стерео-пентад пропилена в сополимерах остается достаточно высоким. Следовательно, характер стереорегулирования роста полимерной цепи в присутствии небольших количеств гексена-1 на исследованных МЦ сохраняется.

#### Использование комбинированного сокатализатора

Несмотря на очевидные достоинства МЦ катализаторов, их практическое применение ограничено высокой стоимостью сокатализатора МАО.

В настоящее время ведется интенсивный поиск алюминийорганических соединений, которые могли бы заменить МАО в процессах полимеризации и сополимеризации олефинов [16, 27]. В табл. 3 приведены результаты исследования полимеризации пропилена и сополимеризации пропилена и гексена-1 в присутствии МЦ-2 при использовании в качестве сокатализатора МАО и смеси МАО с Al-i-Bu<sub>3</sub>. Опыты проводили при концентрации гексена-1 в мономерной смеси ~27 мол. %. Соотношения Al<sub>MAO</sub> : Zr в отсутствие Al-i-Bu<sub>3</sub> составляли 5650 и 2400, а в опытах с Al-i-Bu<sub>3</sub> соотношения Al<sub>MAO</sub> : Zr = 440–455 и Al<sub>Al-i-Bu<sub>3</sub></sub> : Zr = 110–340.

Из приведенных данных видно, что зависимость выхода гомополимера и сополимера от мольного соотношения Al<sub>Al-i-Bu<sub>3</sub></sub> : Zr проходит через максимум. Наибольший выход как гомо-, так и сополимера был получен примерно при одном и том же отношении Al<sub>Al-i-Bu<sub>3</sub></sub> / Zr = 170 и 155 и составил соответственно 7.0 и 5.5 кг/ммоль Zr (образцы 19 и 22). При использовании одного МАО в качестве сокатализатора выход сополимера существенно меньше – 1.4 кг/ммоль Zr (образец 8). При этом образец 22 был получен при отношении Al<sub>MAO</sub> : Zr = 440, а образец 8 при Al<sub>MAO</sub> : Zr = 2400. Таким образом, применение Al-i-Bu<sub>3</sub> позволило значительно уменьшить расход МАО, увеличив при этом выход сополимера. При гомополимеризации пропилена применение Al-i-Bu<sub>3</sub> в качестве компонента каталитической системы дало возможность в ~5 раз снизить количество МАО без потери активности катализатора (образцы 19 и 17). Интересно отметить, что зависимость содержания гексена-1 в сополимере от соотношения Al<sub>Al-i-Bu<sub>3</sub></sub> : Zr проходит через минимум при соотно-

**Таблица 3.** Влияние  $\text{Al-i-Bu}_3$  на активность каталитической системы МЦ-2/МАО и свойства полимеров ( $[\text{C}_3\text{H}_6] = 2$  моль/л; температура полимеризации  $30^\circ\text{C}$ ; продолжительность полимеризации 2 ч)

Образец, №	$\text{C}_6\text{H}_{12}$ в мономерной смеси, мол. %	$\text{C}_6\text{H}_{12}$ в сополимере, мол. %	$Zr \times 10^{-6}$ , моли	$\text{Al}_{\text{MAO}} : \text{Zr}$ , моль/моль	$\text{Al}_{\text{Al-i-Bu}_3} : \text{Zr}$ , моль/моль	$\text{Al}_{(\text{Al-i-Bu}_3 + \text{MAO})} : \text{Zr}$ , моль/моль	Выход, кг/ммоль Zr	$D_{998}/D_{973}$	$\chi$ , %	$T_{\text{пп}}$ , $^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пп}}$ , Дж/г
17	0	0	2.3	5650	0	5650	6.5	0.87	75	164	109.6
18	0	0	5.7	430	100	530	1.8	—	—	—	—
19	0	0	5.8	470	170	640	7.0	0.89	69	160	100.2
20	0	0	2.6	470	340	810	1.2	0.89	65	162	88.2
8	27.7	8.5	5.6	2400	0	2400	1.4	0.45	12	57	37.3
21	27.8	12.5	5.0	440	110	550	0.1	0.48	48	68	34.9
22	27.3	6.5	5.3	440	155	595	5.5	0.59	33	101	56.2
23	27.1	9.5	5.3	455	330	785	1.1	0.46	30	77	70.0

шении  $\text{Al}_{\text{Al-i-Bu}_3} : \text{Zr} = 155$ , которое соответствует максимальной активности каталитической системы.

Увеличение активности катализатора при введении  $\text{Al-i-Bu}_3$  в каталитическую систему *рац*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  при сополимеризации пропилена и гексена-1 наблюдал и Forlini [16]. Зависимость активности катализатора от соотношения  $\text{Al}_{\text{Al-i-Bu}_3} : \text{Zr}$  в этом случае также имела экстремальный характер. По мнению автора, активирующее действие  $\text{Al-i-Bu}_3$  может быть связано с образованием полиялкилалюминоксана, содержащего метильные и изобутильные группы. Объемный изобутильный заместитель способствует лучшему разделению зарядов в контактной ионной паре, которая возникает в процессе активации металлоценового комплекса сокатализатором и содержит металлоценовый катион. Интенсивный обмен метильных групп на изобутильные в процессе формирования активного центра подтвержден методами ЯМР  $^1\text{H}$  и электронно-оптической спектроскопии [28].

#### Физические и механические свойства полимеров

Структурные и теплофизические характеристики синтезированных полимеров приведены в табл. 4. Видно, что изотактический ПП, полученный как на МЦ-1, так и на МЦ-2, характеризуется сравнительно невысокими значениями параметров макростереорегулярности  $D_{998}/D_{973}$  и

$D_{841}/D_{973}$ , рассчитанными из ИК-спектров. Для сравнения в случае высокоизотактического ПП  $D_{998}/D_{973} = 1.0$ , а  $D_{841}/D_{973} = 0.96$  [9–11]. Введение в полимерную цепь даже небольших количеств гексена-1 привело к снижению значений этих параметров, что свидетельствует о существенных изменениях в микроструктуре полимеров. Эти изменения нашли отражение и в уменьшении  $T_{\text{пп}}$  и  $\chi$ . Так, например,  $T_{\text{пп}}$  ПП, полученного на МЦ-1/МАО равна  $151^\circ\text{C}$  (отметим, что в случае высокоизотактического и региорегулярного ПП  $T_{\text{пп}} \approx 165^\circ\text{C}$ ). Введение в полимерную цепь 0.9 и 5.3 мол. % гексена-1 привело к снижению  $T_{\text{пп}}$  сополимеров до 134 и  $98^\circ\text{C}$  соответственно (табл. 4). Изменение  $T_{\text{пп}}$  сополимеров, полученных на трех исследованных системах, в зависимости от содержания гексена-1 представлено на рис. 3.

Согласно данным РСА, при содержании гексена-1 5.3 и 3.8 мол. % в кристаллической структуре сополимеров (образцы 4 и 12) наряду с классической  $\alpha$ -модификацией появляется  $\gamma$ -фаза. В образце 4 ее содержание равно 17%, а в образце 12 – 30%. Дифрактограмма образца 4 приведена на рис. 4. В работах [29, 30] показано, что существует линейная корреляция между содержанием  $\gamma$ -фазы и средней длиной изотактического сегмента, расположенного между двумя стерическими ошибками типа [mrm] или химическими: 2,1-внедрение и 1,3-внедрение молекул пропилена. В случае сополимеров дополнительным дефектом в микроструктуре цепи является звено сомономе-

Таблица 4. Структурные и теплофизические характеристики полимеров

Каталитическая система	Образец, №	Содержание гексена-1 в сополимере, мол. %	$\frac{D_{998}}{D_{973}}$	$\frac{D_{841}}{D_{973}}$	$\frac{D_{870}}{D_{1155}}$	$\chi, \%$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$
МЦ-1/МАО (30°C)	1	0	0.87	0.68	—	70	151	91.3
	2	0.9	0.81	0.57	—	71	134	80.2
	3	1.7	0.73	0.49	—	58	123	66.8
	4	5.3	0.65	0.44	—	55	98	66.8
МЦ-2/МАО (30°C)	5	0	0.87	0.59	—	75	164	109.6
	6	~0.3	0.79	—	—	66	155	108.0
	7	0.8	—	—	—	58	137	65.7
	8	8.5	0.45	0.46	—	12	57	37.3
МЦ-2/МАО (50°C)	9	0	0.89	0.68	—	68	158	115.3
	10	0.7	0.86	0.62	—	—	140	93.2
	11	0.9	0.79	0.55	—	—	134	77.6
	12	3.8	0.66	0.43	—	55	108	23.4
МЦ-3/МАО (30°C)	13	0	—	—	0.85	47	130	65.5
	14	1.1	—	—	0.80	53	128	75.0
	15	1.7	—	—	0.55	43	—	—
	16	12.0	—	—	0.18	12	50	7.9

ра. Поскольку в полимерах, синтезированных на МЦ, в отличие от полимеров, полученных на гетерогенных катализаторах Циглера–Натта, распределение ошибок в цепи является статистическим, даже малые количества звеньев гексена-1 существенно уменьшают среднюю длину изотактических сегментов, способствуя кристаллизации

ПП в  $\gamma$ -фазе. Средняя длина изотактического сегмента определяет также  $T_{пл}$ . Сильное влияние содержания гексена-1 на  $T_{пл}$  и фазовый состав кристаллической структуры сополимеров является еще одним подтверждением статистического распределения мономерных звеньев в сополимерной цепи.

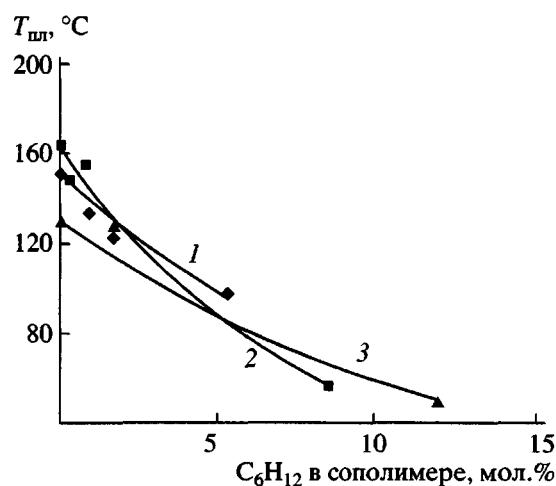


Рис. 3. Зависимость  $T_{пл}$  от содержания гексена-1 в сополимере: 1–3 – каталитические системы МЦ-1/МАО, МЦ-2/МАО, МЦ-3/МАО (табл. 4).

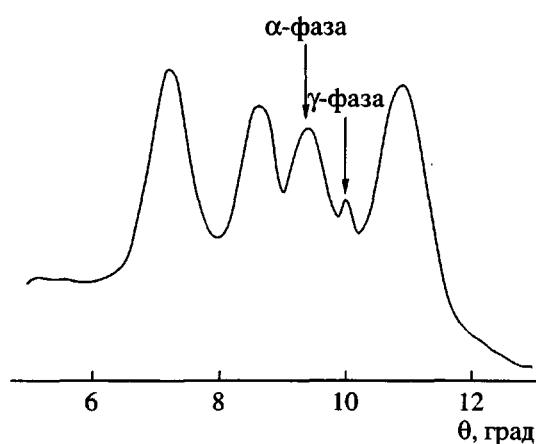


Рис. 4. Дифрактограмма образца 4. Содержание гексена-1 – 5.3 мол. %.

Таблица 5. Деформационно-прочностные характеристики полимеров

Каталитическая система	Образец, №	Содержание гексена-1 в сополимере, мол. %	Показатель текучести расплава, г/10 мин	$E$ , МПа	$\sigma_t$ , МПа	$\varepsilon_t$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$\varepsilon_{ост}$ , %	$a$ , кДж/м <sup>2</sup>
МЦ-1/МАО (30°C)	1	0	78	2590	-	-	24.3	~2	-	1.0
	2	0.9	-	1360	-	-	29.3	~5	-	1.4
	3	1.7	77	820	-	-	22.4	8	-	1.3
	4	5.3	96	470	14.5	11	21.3	455	85	7.4
МЦ-2/МАО (30°C)	5	0	0.8	1920	38.1	5	36.7	6	-	-
	8	8.5	-	165	5.5	11	32.8	560	76	-
МЦ-2/МАО (50°C)	9	0	95	1980	-	-	24.1	~2	-	1.2
	10	~0.3	72	1510	-	-	34.9	7	-	1.8
	11	0.9	25	1155	28.6	9	27.0	500	92	2.3
	12	3.8	19	400	13.4	12	36.1	730	82	13.3
МЦ-3/МАО (30°C)	13	0	0.3	1170	22.6	9	15.1	160	58	-
	15	1.7	-	500	13.3	10	21.2	450	48	-
	16	12.0	-	56	3.1*	6	6.4	475	14	-

Примечание.  $E$  – модуль упругости;  $\sigma_t$  и  $\sigma_p$  – напряжение при пределе текучести и разрушении;  $\varepsilon_t$  и  $\varepsilon_p$  – деформация при пределе текучести и разрушении;  $\varepsilon_{ост}$  – остаточная деформация после растяжения образца на 100%;  $a$  – ударная прочность.

\* Условный предел текучести, определенный как точка перегиба на кривой  $\sigma$ – $\varepsilon$ .

Деформационно-прочностные свойства ПП и сополимеров пропилена и гексена-1 представлены в табл. 5 и на рис. 5.

ПП и сополимеры с малым содержанием гексена-1, синтезированные на изоспецифических

катализитических системах МЦ-1/МАО и МЦ-2/МАО, хрупко разрушаются до начала пластического течения. Увеличение содержания гексена-1 обусловливает переход к пластическому течению и повышение предельного удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$ . Однако переход к пластическому течению в сополимерах, полученных на МЦ-1 и МЦ-2, происходит при различном содержании гексена-1. Так, в случае сополимера 11, содержащего 0.9 мол. % гексена-1 (система МЦ-2/МАО), значение удлинения при разрыве составляет 499% при сохранении высоких значений модуля жесткости ( $E = 1155$  МПа) и предела текучести ( $\sigma_t = 28.6$  МПа). Для сополимера 4 (система МЦ-1/МАО) удлинение при разрушении достигает 456% только при содержании гексена-1 5.3 мол. %, при этом значения  $E$  и  $\sigma_t$  существенно снижаются. Максимальное значение  $\varepsilon_p = 730\%$  было получено для образца 12 с содержанием гексена-1 3.8 мол. % (система МЦ-2/МАО).

Механизм деформирования ПП и сополимеров, синтезированных на синдиоспецифической каталитической системе МЦ-3/МАО, не зависит от содержания гексена-1. Для всех полимеров характерно пластическое течение с образованием шейки. С увеличением содержания гексена-1 со-

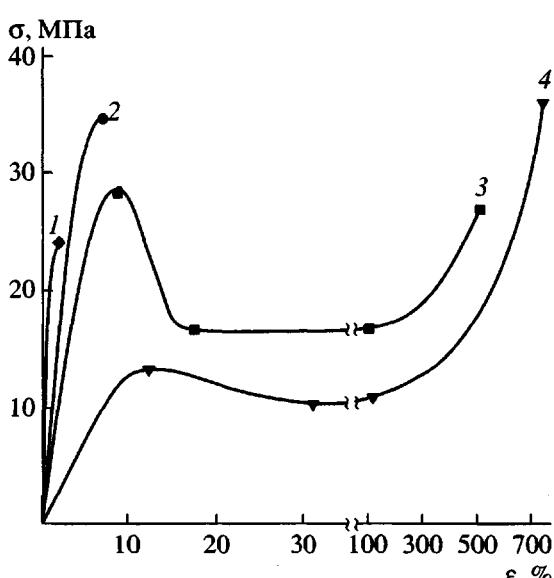


Рис. 5. Диаграммы растяжения образцов ПП и сополимеров пропилена и гексена-1. Кривые 1–4 соответствуют образцам 9–12 в табл. 5.

храняются пластические свойства материала и повышается его удлинение при разрушении, но модуль упругости и предел текучести резко падают. Все полимеры обладают хорошо выраженным эластичными свойствами: остаточное удлинение при двукратном растяжении уменьшается от 58% для гомополимера до 13% для сополимера, содержащего 12 мол. % гексена-1 (образец 16).

Сополимеризация пропилена с малыми добавками гексена-1 приводит к существенному увеличению ударной вязкости полимеров. Так, ударная прочность  $\alpha$  гомополимера 9 составляет 1.2 кДж/м<sup>2</sup>, в то время как для сополимера 12, содержащего 3.8 мол. % гексена-1, она равна 13.3 кДж/м<sup>2</sup>.

Таким образом, при введении в ПП даже небольшого количества гексена-1 увеличиваются эластичность и ударная прочность полимера.

Авторы благодарны Д.А. Леменовскому за предоставленные металлоценовые комплексы, К.П. Брылякову за анализ образцов методом спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C, А.Н. Щеголихину – за исследования образцов методами ИК-спектроскопии и ДСК, Д.П. Шашкину – за съемку рентгеновских дифрактограмм, С.М. Березиной – за испытание образцов на ударную прочность.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brintzinger H.H., Fisher D., Mulhaupt R., Rieger B., Waymouth R. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. P. 1143.
2. Kaminsky W. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 12. P. 3907.
3. Kaminsky W., Arndt M. // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 127. P. 144.
4. Цветкова В.И. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1954.
5. 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. 41. № 4. С. 595.
6. Galimberti M., Piemontesi F., Baruzzi G., Mascellani N., Camurati I., Fusco O. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 10. P. 2029.
7. 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.
8. Razavi A., Atwood J.G. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 497. P. 105.
9. Kissin Y.V., Tsvetkova V.I., Chirkov N.M. // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. № 4. P. 529.
10. Rishina L.A., Kissin Y.V., Dyachkovsky F.S. // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. № 10. P. 727.
11. Kissin Y.V. // Isospecificic Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler–Natta Catalysts. New York: Springer, 1985.
12. Turner-Jones A., Aizewood J.M., Beckert D.R. // Makromol. Chem. 1964. B. 75. № 1. S. 134.
13. Turner-Jones A. // Polymer. 1971. V. 12. № 8. P. 487.
14. Gultseva N.M., Ushakova T.M., Aladyshev A.M., Raspopov L.N., Meshkova I.N. // Polym. Bull. 1992. V. 29. P. 639.
15. Soga K., Yanagihara H., Li D.H. // Makromol. Chem. 1989. B.190. № 5. S. 995.
16. Forlini F., Fan Z.-Q., Tritto I., Locatelli P., Sacchi M.C. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. № 8. P. 2397.
17. Herfert N., Montag P., Fink G. // Makromol. Chem. 1993. B.194. № 11. S.3167.
18. Kim I., Kim Y.J. // Polym. Bull. 1998. V. 40. P. 415.
19. Tsutsui T., Kashiwa N., Misuno A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1990. V. 11. № 11. P. 565.
20. Busico V., Cipullo R., Corradini P. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1992. V. 13. № 1. P. 15.
21. Kissin Y.V., Rishina L.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 9. P. 1353.
22. Kim I. // Macromol. Rapid Commun.1998. V. 19. № 6. P. 299.
23. Krentsel B.A., Kissin Y.V., Kleiner V.I., Stotskaya L.L. Polymers and Copolymers of Higher  $\alpha$ -Olefins. New York: Hanser, 1997.
24. Kissin Y.V., Brandolini A.J. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 9. P. 2632.
25. Uozumi T., Soga K. // Makromol. Chem. 1992. B.193. №.8. S. 823.
26. Soga K., Uozumi T., Park J.R. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 12. S. 2853.

27. Panin A.N., Dzabieva Z.M., Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Saratovskich S.L., Babkina O.N., Bravaya N.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 11. P. 1915.
28. Файнгольд Е.Е., Чуканова О.М., Бравая Н.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 2004 (в печати).
29. Fisher D., Mulhaupt R. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. № 4. P. 1433.
30. Fisher D., Jungling S., Schneider M.J., Suhm J., Mulhaupt R. // Metallocene-based Polyolefins / Ed. by Scheirs J., Kaminsky W. New York: Wiley, 2000. P. 103.

## Copolymerization of Propylene and 1-Hexene in the Presence of Homogeneous Metallocene Catalysts

L. A. Rishina\*, N. M. Galashina\*, P. M. Nedorezova\*, A. N. Klyamkina\*, A. M. Aladyshev\*, V. I. Tsvetkova\*, A. O. Baranov\*, V. A. Optov\*, and Yu. V. Kissin\*\*

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

\*\*Department of Chemistry, Rutgers University,  
610 Taylor Road, Piscataway, New Jersey 08854, USA

**Abstract**—The copolymerization of propylene and 1-hexene initiated by isospecific catalytic systems containing *ansa*-metallocene complexes with a C<sub>2</sub> symmetry, *rac*-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> and *rac*-Me<sub>2</sub>Si(4-Ph-2-Me-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, and a syndiospecific catalytic system based on a C<sub>s</sub> symmetric complex Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)ZrCl<sub>2</sub> was studied. Polymethylaluminoxane or a mixture of polymethylaluminoxane and Al-*i*-Bu<sub>3</sub> was used as a cocatalyst. The addition of small amounts of 1-hexene to the reaction mixture brings about activation of isospecific catalytic systems. The activity of 1-hexene in copolymerization varies in the sequence: *rac*-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> < *rac*-Me<sub>2</sub>Si(4-Ph-2-Me-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> < Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)ZrCl<sub>2</sub>. It was shown that the resulting copolymers are characterized by a monomer unit distribution close to random ( $r_1 r_2 = 0.7\text{--}1.9$ ). An optimum Al-*i*-Bu<sub>3</sub> : Zr ratio ensuring a marked reduction in the consumption of polymethylaluminoxane with a concomitant increase in the copolymer yield was determined. It was shown that the incorporation of even small amounts of 1-hexene (0.9–12.0 mol %) into PP chains leads to a decrease in its melting temperature and the degree of crystallinity and causes an appreciable rise in the elasticity and impact strength of the final polymers.