

УДК 541.64:547.313

## ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА С $\alpha$ -ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ<sup>1</sup>

© 2006 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. Косягина, 4

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

Поступила в редакцию 18.01.2005 г.  
Принята в печать 21.07.2005 г.

Изучена полимеризация и сополимеризация винилциклогексана с  $\alpha$ -олефинами в присутствии ряда гетерогенных и гомогенных катализитических систем. Показано, что активность исследованных катализаторов в полимеризации винилциклогексана изменяется в ряду  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub> < титаномагниевый катализатор < металлоценовый катализатор. Поливинилциклогексан, полученный на гетерогенных катализитических системах, является твердым аморфно-кристаллическими продуктом. Свойства полимеров, синтезированных на гомогенных системах, кардинально отличаются в зависимости от типа используемого металлоцена. В присутствии металлоценов  $C_2$ -симметрии получаются кристаллические порошкообразные вещества, в то время как при использовании металлоценов  $C_{1v}$ - и  $C_s$ -симметрии – аморфные вязкие продукты. ММР образцов поливинилциклогексана, синтезированных как на гетерогенных титаномагниевых катализаторах, так и на гомогенных металлоценовых комплексах, имеет бимодальный характер, который свидетельствует о неоднородности активных центров этих катализаторов. Введение сомономера (этилена, пропилена, гексена-1) в реакционную среду вызывает активацию всех исследованных катализитических систем. При использовании Me<sub>2</sub>C(3-Me-Cp)(Flu)ZrCl<sub>2</sub> и  $\mu$ -Me<sub>2</sub>SiInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> наличие звеньев этилена и пропилена в цепи поливинилциклогексана приводит к увеличению степени кристалличности сополимеров.

### ВВЕДЕНИЕ

Изотактический поливинилциклогексан (ПВЦГ) обладает такими ценными свойствами, как высокая температура плавления, теплостойкость и хорошие диэлектрические характеристики [1]. Традиционно ПВЦГ получали путем полимеризации винилциклогексана (ВЦГ) на катализаторах Циглера–Натта. Использование гомогенных металлоценовых катализаторов позволило значительно повысить эффективность полимеризации ВЦГ. Так, в присутствии катализитической системы  $\mu$ -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>–полиметилалюмоксан (МАО) выход ПВЦГ при 50°C составил 11–12 кг/моль Zr ч [2], что в ~550 раз выше выхода полимера, полу-

ченного на гетерогенной катализитической системе TiCl<sub>3</sub>–AlEt<sub>3</sub> [3].

Цель настоящей работы – исследование гомополимеризации ВЦГ и сополимеризации ВЦГ с  $\alpha$ -олефинами на гетерогенных катализаторах Циглера–Натта и на гомогенных металлоценовых комплексах различной стереоспецифичности, а также изучение свойств полученных полимеров и сополимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гетерогенные катализаторы  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub> и титаномагниевый катализатор TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>/дибутилфталат (ТМК), а также гомогенные комплексы на основе *анса*-металлоценов (МЦ) с различным типом симметрии:  $C_{1v}$ -симметрии Me<sub>2</sub>C(3-Me-Cp)(Flu)ZrCl<sub>2</sub> (МЦ-1),  $C_2$ -симметрии  $\mu$ -Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (МЦ-3),

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке фирмы “Bayer AG”, Leverkusen (контракт № 15.09.1999).

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

*rau*-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (МЦ-4), *rau*-Me<sub>2</sub>SiInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (МЦ-5), *rau*-Me<sub>2</sub>ClInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (МЦ-7) и C<sub>5</sub>-симметрии Ph<sub>2</sub>C(Cp)(Flu)ZrCl<sub>2</sub> (МЦ-2), Me<sub>2</sub>CCpFluZrCl<sub>2</sub> (МЦ-6).

ТМК применяли в виде суспензии в гексане; содержание Ti в ТМК составляло 3 мас. %. МЦ-1 и МЦ-2 синтезировали согласно работам [4, 5]; МЦ-3 и МЦ-4 были предоставлены фирмой "Boulder Scientific Co", а МЦ-5, МЦ-6 и МЦ-7 получали по методикам [6, 7]. Состав и структура циркоценов подтверждены методами элементного анализа и спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

В качестве сокатализаторов для гетерогенных систем Циглера–Натта применяли AlEt<sub>3</sub> и Al-*i*-Bu<sub>3</sub> фирмы "Aldrich", которые использовали без дополнительной очистки.

При полимеризации на МЦ сокатализаторами служили МАО фирмы "Witco" (10 мас. % в толуоле) или комбинация Al-*i*-Bu<sub>3</sub> с соединением бора – Ph<sub>3</sub>CB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> фирмы "Boulder Co".

Растворители толуол и гексан (ч.д.а.) кипятили над Na, перегоняли в токе аргона и хранили над Na.

Хроматографически чистый винилциклогексан фирмы "Aldrich" осушали молекулярными ситами и перегоняли над Na в токе аргона.

Гомо- и сополимеризацию ВЦГ проводили в стальном реакторе, снабженном механической мешалкой, в гексане и в толуоле при использовании гетерогенных и гомогенных катализаторов соответственно. Перед проведением эксперимента реактор вакуумировали в течение 1 ч при 70°C, после чего заполняли аргоном при температуре реакции. Реакционную смесь, состоящую из растворителя, сокатализатора и мономеров, готовили заранее в стеклянной колбе при комнатной температуре в атмосфере аргона. Сополимеризацию ВЦГ с этиленом и пропиленом проводили при начальном давлении этилена 0.016–0.048 МПа, пропилена 0.016–0.2 МПа. Концентрацию мономеров в реакционной среде определяли по закону Генри. Катализатор в стеклянной ампуле помещали в специальное устройство, размещенное в нижней части реактора. Ампулу с катализатором разбивали после введения реакционной смеси. Полимеризацию при 0°C проводили в стеклянном реакторе с магнитной мешалкой.

Во всех опытах 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, отнесенному к 1 молью переходного металла, времени полимеризации и начальной концентрации ВЦГ (кг/моль (Ti или Zr) ч моль ВЦГ/л).

Температуру плавления  $T_{\text{пп}}$  и температуру стеклования  $T_c$  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 программируемая по индию.

Рентгеновские спектры насcentных полимеров снимали на дифрактометре ДРОН-2 (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр, скорость сканирования 1 град/мин). Степень кристалличности  $\chi$  образцов находили по соотношению интегральной интенсивности кристаллической составляющей и общей интенсивности рентгеновской дифракции.

ИК-спектры образцов регистрировали на Фурье спектрометре фирмы "Perkin-Elmer". Из ИК-спектров определяли индекс изотактичности ПВЦГ по отношению оптических плотностей полос поглощения 952 и 850  $\text{cm}^{-1}$ :  $D_{952}/D_{850}$  [8]. Полоса поглощения 952  $\text{cm}^{-1}$  обусловлена спиральной конформацией изотактических цепей, интенсивность полосы 850  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующей деформационные колебания циклогексанового кольца и не зависящей от стереорегулярности ПВЦГ, принята в качестве внутреннего эталона толщины образца.

Спектры ЯМР <sup>13</sup>C растворов гомо- и сополимеров снимали в 1,1,2,2-дидейтеротетрахлорэтане (5–8 мас. %) при 110°C на приборе "Bruker AC-200".

Содержание этилена и пропилена в сополимерах определяли на основании данных ИК-спектроскопии: этилена – по отношению оптических плотностей полос поглощения 725 и 895  $\text{cm}^{-1}$ :  $D_{725}/D_{895}$  [1, 8], пропилена – по отношению оптических плотностей полос поглощения 1380 и 895  $\text{cm}^{-1}$ :  $D_{1380}/D_{895}$  [9]. Содержание гексена-1 находили из спектров ЯМР <sup>13</sup>C согласно работам [10–12].

Таблица 1. Полимеризация ВЦГ

Опыт, №	Каталитическая система	T, °C	ВЦГ, г	[ВЦГ], моль/л	Катализатор, г	Ti(Zr) × 10 <sup>4</sup> , моли	Al/Ti (Al/Zr)	Выход полимера	
								г	кг ПВЦГ/моль (Ti, Zr) ч моль ВЦГ/л
1	TiCl <sub>3</sub> /Al-i-Bu <sub>3</sub>	70	15	2.4	0.30	19.4	4	1.5	0.05
2	TMK/AlEt <sub>3</sub>	70	20	2.4	0.58	3.6	36	2.5	0.45
3	МЦ-1/МАО	70	14.4	1.5	0.05	1.2	233	1.2	1.2
4*	МЦ-1/Al-i-Bu <sub>3</sub> + Ph <sub>3</sub> CBr(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	0	8.0	2.4	0.025	0.6	45	3.7	11.0
5	МЦ-3/МАО	60	16.0	1.6	0.12	1.4	192	5.4	2.8
6	МЦ-5/МАО	30	8.0	1.2	0.03	0.7	486	7.3	16.4
7	МЦ-4/МАО	30	8.0	1.2	0.02	0.5	560	7.7	25.6
8	МЦ-7/МАО	30	8.0	2.4	0.025	0.6	466	7.5	17.4
9	МЦ-2/МАО	30	20.0	1.8	0.08	1.4	200	4.0	0.6
10	МЦ-6/МАО	30	8.0	2.4	0.07	1.5	182	1.3	0.7

\* B : Zr = 0.76.

Гель-хроматограммы образцов полимеров записывали на гель-хроматографе "Waters 150-C" с использованием  $\mu$ -styragel НТ колонки в *o*-дихлорбензоле при 140°C. Для ПВЦГ отсутствуют данные о коэффициентах Марка–Куна–Хаувинка *K* и  $\alpha$ , необходимые для расчета ММ в этом растворителе. Поэтому средние ММ рассчитывали по универсальной калибровочной кривой с использованием ПС стандартов и коэффициентов Марка–Куна–Хаувинка для ПП.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Реакции полимеризации ВЦГ и свойства полученных полимеров

В табл. 1 приведены результаты исследования полимеризации ВЦГ на гетерогенных катализаторах Циглера–Натта и гомогенных металлоценовых комплексах. Видно, что активность исследованных катализаторов изменяется в ряду  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub> < TMK < МЦ. Максимальной активностью, в ~400 раз превышающей активность  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub>, обладают МЦ *C*<sub>2</sub>-симметрии (МЦ-5, МЦ-4, МЦ-7) с незамещенными бисиндиенильными лигандами. Более низкую активность стерически затрудненного МЦ-3, вероятно, можно объяснить трудностью внедрения в связь Zr–C объемной молекулы ВЦГ.

Теплофизические, структурные и молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов ПВЦГ представлены в табл. 2. Из этих

данных следует, что полимеры, полученные на гетерогенных каталитических системах, являются аморфно-кристаллическими продуктами (степень кристалличности  $\chi = 33\text{--}36\%$ ) с  $T_{\text{пл}} \leq 380^{\circ}\text{C}$ .

Полимеры, синтезированные на гомогенных системах, кардинально различаются по своим свойствам в зависимости от типа используемого МЦ. Так, в присутствии МЦ *C*<sub>2</sub>-симметрии (МЦ-3, МЦ-5 МЦ-4, МЦ-7) получаются твердые кристаллические порошкообразные вещества, в то время как в присутствии МЦ *C*<sub>1</sub>- и *C*<sub>s</sub>-симметрии (МЦ-1, МЦ-2 и МЦ-6), – аморфные вязкие продукты. Дифрактограммы образцов 5 и 9 приведены на рис. 1.

Для ПВЦГ, синтезированного на  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub>, характерно широкое молекулярно-массовое распределение ( $M_w/M_n = 6.8$ ). ММР полимеров, синтезированных как на гетерогенных ТМК, так и на гомогенных МЦ, имеет ярко выраженный бимодальный характер (рис. 2). Бимодальный характер ММР полимера, а также широкое ММР высокомолекулярной фракции свидетельствуют о неоднородности активных центров исследованных катализаторов в полимеризации ВЦГ. Известно, что металлоценовые катализаторы являются одноСентровыми, вследствие чего ММР линейных полиолефинов, синтезированных в их присутствии, является узким ( $M_w/M_n \approx 2$ ) [13]. Выяснение причины неоднородности активных центров МЦ в полимеризации ВЦГ будет предметом наших дальнейших исследований.

Таблица 2. Термофизические, структурные и молекулярно-массовые характеристики ПВЦГ

Опыт*, №	Индекс изотактичности, %	$T_{пл}$ , °C	$\chi$ , %	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	97	378	33	100	135.5	20	6.8	—	—	—	—
2	70	370	36	47	283	78.5	3.6	53	2.2	1.0	2.2
3	50	—	4	15	950	19	4.9	85	6.1	2.5	2.4
4	100	350	25	100	920	260	3.5	—	—	—	—
5	90	340	65	57	290	45	6.4	43	1.5	0.6	2.6
6	85	—	43	37	278	95	3	63	5.7	1.9	3
7	60	—	58	43	420	108	3.9	57	5.6	1.9	2.8
8	60	—	56	62	379.5	103.4	3.5	38	2.3	1.3	1.8
9	—	—	Аморф- ный	24	166	72	2.3	76	3.7	1.2	3.1
10	—	—	»	57	314	175	1.8	43	1.3	0.7	2

\* Номера опытов соответствуют табл. 1.

### Микроструктура ПВЦГ

На рис. 3 представлены ИК-спектры образцов ПВЦГ, полученных на исследованных катализитических системах. Все спектры содержат полосы 830, 847 и 885–890 см<sup>-1</sup>, характеризующие колеба-

ния монозамещенного циклогексанового кольца [1]. При этом в спектрах полимеров, синтезированных как на ТМК, так и на МЦ  $C_1$  и  $C_2$ -симметрии, присутствует полоса 952 см<sup>-1</sup>, характеризующая изотактическое присоединение звеньев ВЦГ. Полосы 748 и 929 см<sup>-1</sup> (1178 см<sup>-1</sup>), которые имеются в спектре образца, полученного на катионном катализаторе  $AlCl_3$ , отсутствуют в спектрах этих полимеров. Таким образом, можно считать, что характерный для катионных катализаторов

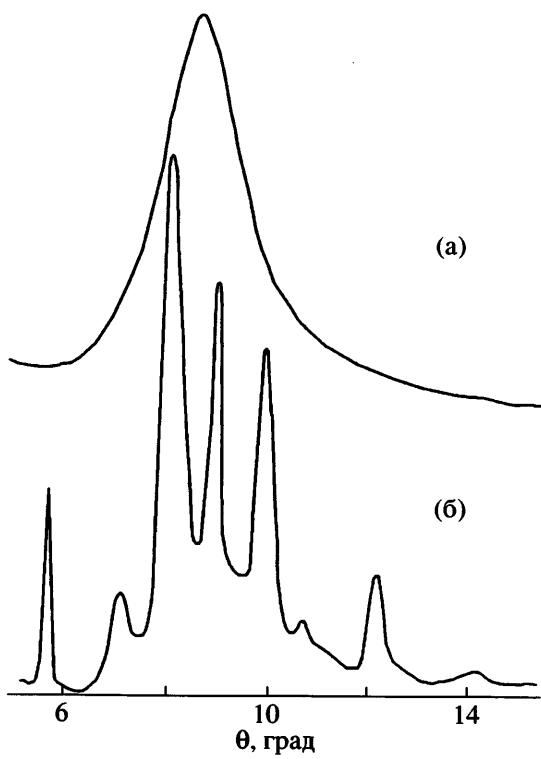


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ПВЦГ 9 (а) и 5 (б), полученных на МЦ-2 и МЦ-3 соответственно.

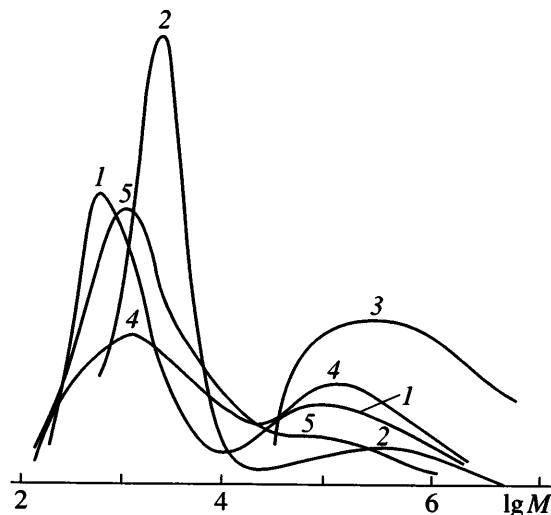


Рис. 2. Кривые ММР образцов ПВЦГ 2 (1), 3 (2), 4 (3), 7 (4) и 9 (5), полученных на катализитических системах ТМК/ $AlEt_3$ , МЦ-1/МАО, МЦ-1/ $Al-i-Bu_3 + Ph_3CB(C_6F_5)_4$ , МЦ-4/МАО и МЦ-2/МАО соответственно.

механизм 1–3 внедрения [1] не реализуется при полимеризации ВЦГ на ТМК и на МЦ.

Стереорегулирующую способность катализаторов при полимеризации ВЦГ оценивали по калибровочной кривой  $D_{952}/D_{850}$  – индекс изотактичности ПВЦГ [8]. Значения индекса изотактичности ПВЦГ, полученного на  $TiCl_3$  и ТМК, соответственно равны 97 и 70% (табл. 2). Сравнительно низкое значение индекса изотактичности ПВЦГ, синтезированного на ТМК, может быть связано с тем, что полимеризацию ВЦГ проводили без внешнего донора, повышающего стереоспецифичность катализатора. При полимеризации на металлоценах  $C_2$ -симметрии наиболее стереорегулярный ПВЦГ, (образец 5, индекс изотактичности 90%) получен на МЦ с замещенными инденильными лигандами, который является высокостереоспецифическим катализатором полимеризации пропилена [14].

Интересно отметить, что спектр аморфного полимера (образец 3), синтезированного на МЦ  $C_1$ -симметрии, также содержит полосу  $952\text{ cm}^{-1}$ . По-видимому, это связано с наличием в цепи ПВЦГ коротких изотактических блоков.

В спектре аморфных образцов ПВЦГ, синтезированных на МЦ  $C_s$ -симметрии, полоса  $952\text{ cm}^{-1}$  не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии в полимерной цепи изотактических последовательностей звеньев ВЦГ.

#### *Влияние сокатализатора*

Интересные результаты были получены при полимеризации ВЦГ на МЦ-1 в присутствии комбинированного сокатализатора  $Al-i-Bu_3 + Ph_3CB(C_6F_5)_4$ . Выход полимера в этом случае составил 11 кг ПВЦГ/моль Zr ч моль ВЦГ/л, т.е. примерно на порядок больше по сравнению с системой МЦ-1/МАО (табл. 1). Природа сокатализатора влияет также на свойства ПВЦГ. В присутствии МАО получается аморфный полимер, имеющий бимодальное ММР ( $M_w$  высокомолекулярной фракции  $950 \times 10^3$ , ее содержание 15%) (табл. 2). При использовании в качестве сокатализатора смеси  $Al-i-Bu_3$  и  $Ph_3CB(C_6F_5)_4$  индекс изотактичности ПВЦГ возрастает, и полимер становится частично кристаллическим (табл. 2). ПВЦГ, синтезированный на системе МЦ-1/ $Al-i-Bu_3 + Ph_3CB(C_6F_5)_4$ , – твердый высокомолекулярный

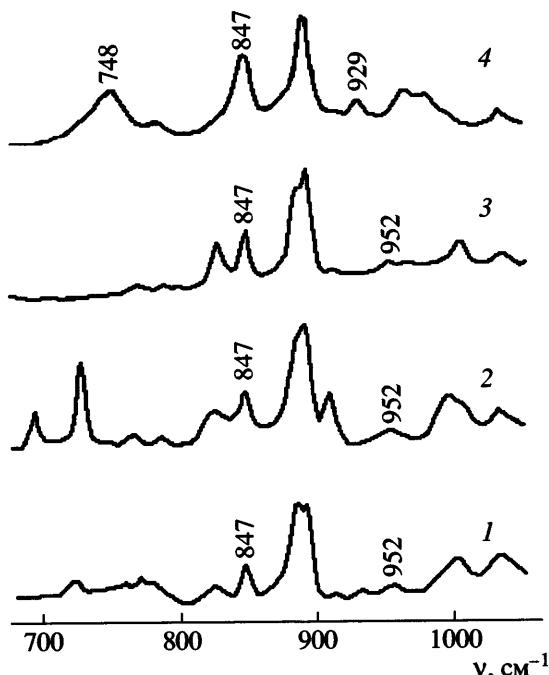


Рис. 3. ИК-спектры образцов ПВЦГ 2 (1), 3 (2), 5 (3), синтезированных на катализитических системах ТМК/ $AlEt_3$ , МЦ-1/МАО, МЦ-3/МАО соответственно, а также спектр образца, синтезированного на  $AlCl_3$ (4).

полимер ( $T_{пл} = 350^\circ\text{C}$ ,  $\chi = 25\%$ ,  $M_w = 920 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 3.5$ ), не содержащий низкомолекулярной фракции (рис. 2, кривая 3). Таким образом,  $Al-i-Bu_3$  в сочетании с  $Ph_3CB(C_6F_5)_4$  является эффективным активатором МЦ в полимеризации ВЦГ и может использоваться в качестве сокатализатора наряду с МАО.

#### *Реакции сополимеризации ВЦГ с линейными $\alpha$ -олефинами*

Результаты, полученные при исследовании активности различных катализитических систем в реакциях сополимеризации ВЦГ с этиленом и пропиленом, приведены в табл. 3 и 4. Введение небольшого количества сомономера вызывает активацию всех исследованных катализитических систем. При сополимеризации на ТМК наличие в мономерной смеси уже 0.4 мол. % этилена приводит к повышению выхода от 0.45 до 2.0 кг сополимера/моль Ti ч моль ВЦГ/л (табл. 3). При сополимеризации ВЦГ с пропиленом наибольший выход 2.6 кг сополимера/моль Ti ч моль ВЦГ/л наблюдается при содержании пропилена в мономерной смеси 2.8 мол. %. Дальнейшее увеличение содер-

**Таблица 3.** Сополимеризация винилциклогексана с этиленом и пропиленом на катализитической системе ТМК/AlEt<sub>3</sub> ( $T = 70^\circ\text{C}$ )

Опыт, №	ВЦГ, г	[ВЦГ], моль/л	Сомономер в мономерной смеси, мол. %	Сомономер в сополимере, мол. %	Катализатор, г	Ti $\times 10^4$ , моли	Al/Ti	Выход сополимера	
								г	кг сополимера/моль Ti ч моль ВЦГ/л
2	20	2.4	—	—	0.58	3.6	36	2.5	0.45
11	16	2.4	Этилен 0.4	3	0.75	4.7	24	11.5	2.0
12	8.0	1.0	Этилен 3.8	5	0.78	4.9	17.5	4.5	1.8
13	16	1.8	Пропилен 2.8	6	1.0	6.3	12	15	2.6
14	9.6	1.4	Пропилен 6.7	8	0.8	5.0	17	7	2.0
15	8.0	1.2	Пропилен 35.1	25	1.2	7.6	12	6	1.3

**Таблица 4.** Сополимеризация ВЦГ с этиленом и пропиленом на МЦ

Опыт, №	Катализитическая система	T, °C	ВЦГ, г	[ВЦГ], моль/л	Сомономер в мономерной смеси (мол. %)	Сомономер в сополимере, мол. %	Катализатор, г	Zr $\times 10^4$ , моли	Al/Zr	Выход сополимера	
										г	кг сополимера/моль Zr ч моль ВЦГ/л
3	МЦ-1/МАО	70	14.4	1.5	—	—	0.05	1.2	233	1.2	1.2
16		70	8.0	1.2	Этилен (4.8)	9	0.03	0.7	400	5.7	13.6
17		30	8.0	1.2	Пропилен (6.3)	11	0.04	0.8	358	2.7	5.8
18		30	8.0	1.2	Пропилен (35.6)	29	0.03	0.7	400	2.45	5.8
5	МЦ-3/МАО	60	16.0	1.7	—	—	0.12	1.4	192	5.4	2.8
19		60	16.0	1.8	Этилен (1.6)	7	0.06	1.0	144	5.0	4.7
20		60	8.0	1.2	Пропилен (4.2)	5	0.05	0.8	333	5.1	9.9
6		30	8.0	1.2	—	—	0.03	0.7	486	7.3	16.4
21	МЦ-5/МАО	30	8.0	1.2	Этилен (6.3)	6	0.03	0.7	580	7.8	18.3
22		30	8.0	1.2	Пропилен (4.8)	9	0.04	0.8	350	8.1	16.8
7	МЦ-4/МАО	30	8.0	1.2	—	—	0.02	0.5	560	7.7	26
23		30	8.0	1.0	Этилен (1.9)	10	0.01	0.2	740	3.5	29
24		30	8.0	1.2	Пропилен (6.5)	8	0.02	0.6	607	5.5	16
9	МЦ-2/МАО	30	20.0	1.8	—	—	0.08	1.4	200	4	0.6
25		30	8.0	1.2	Этилен (4.8)	5	0.05	0.8	350	3.4	7.1
26		30	8.0	1.2	Пропилен (6.5)	12	0.04	0.7	383	1.3	3.0

жания пропилена до 35.1 мол. % приводит к уменьшению выхода сополимера, тем не менее, он почти в 3 раза превосходит выход ПВЦГ.

Повышение активности катализатора при введении небольших количеств сомономера происходит и в присутствии МЦ различных типов симметрии:  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_s$  (табл. 4). Наибольший сомономерный эффект наблюдали при сополимеризации на МЦ-1, МЦ-3 и МЦ-2.

В табл. 5 приведены структурные и молекулярно-массовые характеристики сополимеров ВЦГ с этиленом и пропиленом. Видно, что образцы сополимеров, полученные при использовании ТМК и МЦ  $C_2$ -симметрии (МЦ-3, МЦ-4 и МЦ-5), как и гомополимеры, являются аморфно-кристаллическими продуктами. Сополимеры и гомополимеры, синтезированные на МЦ  $C_s$ -симметрии (МЦ-2) – аморфные вещества. Интересно,

Таблица 5. Структурные и молекулярно-массовые характеристики сополимеров ВЦГ с этиленом и пропиленом

Опыт, №	Каталитическая система	Сомономер в сополимере (мол. %)	Индекс изотактичности, %	$\chi$ , %	Высокомолекулярная фракция				Низкомолекулярная фракция			
					мас. %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	мас. %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
2	TMK/AlEt <sub>3</sub>	—	70	36	47	283	78.5	3.6	53	2.2	1.0	2.2
12		Этилен (3–5)	80	28	21	259	69	3.7	79	3.8	0.9	4.3
13	МЦ-1/МАО	Пропилен (6)	80	30	100	2120	682	3.1	—	—	—	—
3		—	50	4	15	950	19	4.9	85	6.1	2.5	2.4
16	МЦ-3/МАО	Этилен (9)	—	61	42	17	65	2.6	58	3.3	1.7	1.9
17		Пропилен (11)	100	59	46	512.5	127	4	54	2.9	1.7	1.8
5	МЦ-5/МАО	—	90	65	57	290	45	6.4	43	1.5	0.6	2.6
19		Этилен (7)	90	64	32	1549	123	12.6	68	3.6	2.8	1.2
20	МЦ-5/МАО	Пропилен (5)	—	63	84	411	146	2.8	16	2.6	1.8	1.4
6		—	85	56	37	278	95	3	63	5.7	1.9	3
21	МЦ-4/МАО	Этилен (6)	100	77	57	235	67	3.5	43	3.9	1.7	2.3
22		Пропилен (9)	100	70	65	623	128	4.8	35	5.2	1.9	2.7
7	МЦ-2/МАО	—	60	58	54.5	420	108	3.9	45.5	5.6	1.9	2.8
23		Этилен (10)	70	60	—	—	—	—	100	12	5.6	2.1
24	МЦ-2/МАО	Пропилен (8)	80	63	30	203	59.5	3.4	70	—	—	—
9		—	—	Аморфный	24	166	72	2.3	76	3.7	1.2	3.1
25	МЦ-2/МАО	Этилен (5)	—	»	49	216	91	2.3	51	1.4	1.0	1.3
26		Пропилен (12)	—	»	—	—	—	—	100	1.7	1.1	1.5

Таблица 6. Сополимеризация ВЦГ с гексеном-1

Опыт, №	Каталитическая система	T, °C	ВЦГ, г	[ВЦГ], моль/л	Гексен-1 в мономерной смеси, мол. %	Гексен-1 в сополимере, мол. %	Катализатор, г	Ti (Zr) × 10 <sup>4</sup> , моли	Al/Ti (Al/Zr)	Выход сополимера	
										г	кг сополимера/моль Ti(Zr) чмоль ВЦГ/л
2	TMK/AlEt <sub>3</sub>	70	20	2.4	—	0.58	3.6	37	2.5	0.45	
27	TMK/Al-i-Bu <sub>3</sub>	30	12	2.4	1.43	6	0.33	2.1	19	2.1	4.2
28	TMK/Al-i-Bu <sub>3</sub>	30	8.0	1.8	5.26	20	0.39	2.4	17	1.5	0.9
29	TMK/Al-i-Bu <sub>3</sub>	30	8.0	1.8	10.15	45	0.24	1.5	22	1.4	2.1
30	TMK/Al-i-Bu <sub>3</sub>	30	8.0	2.2	24.65	75	0.69	0.44	12	2.5	15.5
6	МЦ-5/МАО	30	8.0	1.2	—	—	0.03	0.73	486	7.3	16.4
31		30	8.0	2.2	24.9	16	0.03	0.73	436	8	19.2

что сополимеры, синтезированные на МЦ-1, в отличие от практически аморфного гомополимера имеют высокую степень кристалличности ( $\chi \approx 60\%$ , образцы 3, 16 и 17).

Из анализа ИК-спектров сополимеров следует, что при введении этилена и пропилена в цепь ПВЦГ сохраняется изоспецифический характер

стереорегулирования. В случае МЦ-1 и МЦ-5 индекс изотактичности сополимеров по сравнению с гомополимером даже возрастает, приближаясь к максимально возможным значениям и, как следствие, увеличивается степень кристалличности, рассчитанная из данных РСА (табл. 5). Известно, что введение небольшого количества  $\alpha$ -олефинов в цепь ПП и ПЭ приводит к сниже-

**Таблица 7.** Термофизические, структурные и молекулярно-массовые характеристики сополимеров ВЦГ и гексена-1

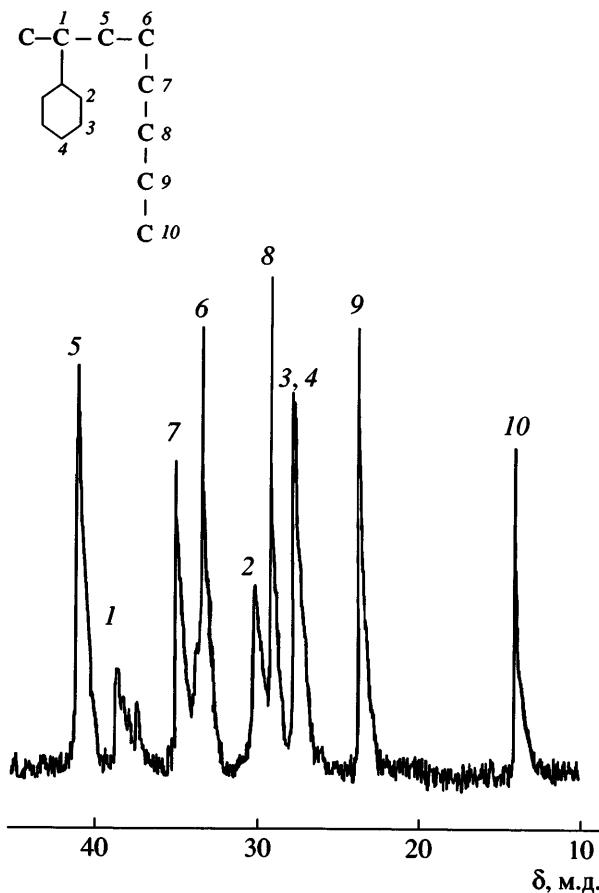
Опыт, №	Каталитическая система	Гексен-1 в сополимере, мол. %	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\chi, \%$	Высокомолекулярная фракция				Низкомолекулярная фракция			
					мас. %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	мас. %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
2	TMK/AlEt <sub>3</sub>	—	120	36	47	283.0	78.5	3.6	53	2.2	1.0	2.2
27	TMK/Al-i-Bu <sub>3</sub>	6	110	Аморфный	—	—	—	—	—	—	—	—
28	TMK/Al-i-Bu <sub>3</sub>	20	—	»	100	160.9	71.5	2.3	—	—	—	—
29	TMK/Al-i-Bu <sub>3</sub>	45	—	»	—	—	—	—	—	—	—	—
30	TMK/Al-i-Bu <sub>3</sub>	75	45	»	100	745.3	130.1	5.7	—	—	—	—
6	МЦ-5/МАО	—	—	56	37	278.3	95.0	3.0	63	5.7	1.9	3.0
31	МЦ-5/МАО	16	—	50	22	528.1	257.2	2.0	78	23.5	8.1	2.9

нию кристалличности сополимеров [1]. Поэтому полученные результаты являются неожиданными. Можно предположить, что звенья линейных сомономеров способствуют лучшей упаковке

пространственно затрудненных разветвленных звеньев ВЦГ в полимерной цепи.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров, а также содержание высокомолекулярной и низкомолекулярной фракций меняются в зависимости от используемой каталитической системы и типа сомономера. Например, в образце 13 (6 мол. % пропилена), полученном на TMK, низкомолекулярная фракция вообще отсутствует, а средневесовая молекулярная масса сополимера возрастает по сравнению с  $M_w$  высокомолекулярной фракции гомополимера в 7.5 раз и составляет  $2120 \times 10^3$ . При использовании МЦ-4 молекулярно-массовое распределение образца 23 является узким ( $M_w/M_n = 2.1$ ) т.е. сополимеризация ВЦГ с этиленом в этом случае происходит на центрах одного типа. Однако  $M_w$  достигает только  $12 \times 10^3$ , в то время как  $M_w$  высокомолекулярной фракции гомополимера равна  $420 \times 10^3$  (образец 7).

Сополимеризацию ВЦГ и гексена-1 проводили на системах TMK/Al-i-Bu<sub>3</sub> и МЦ-5/МАО (табл. 6). Синтезированы сополимеры в широком диапазоне составов. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C образца 29, содержащего 45 мол. % гексена-1, приведен на рис. 4. Выход сополимеров, синтезированных на TMK, по сравнению с выходом гомополимера, существенно увеличивается, даже несмотря на более низкую температуру сополимеризации и использование менее активного сокатализатора Al-i-Bu<sub>3</sub> [1].



**Рис. 4.** Спектр ЯМР <sup>13</sup>C сополимера ВЦГ и гексена-1, полученного на TMK/Al-i-Bu<sub>3</sub> (табл. 6, 7, образец 29). Отнесение сигналов (см. фрагмент цепи ПВЦГ с внедренной молекулой гексена-1) согласно работам [10–12].

Характеристики основных свойств полученных сополимеров приведены в табл. 7. Сополимеры ВЦГ и гексена-1, полученные на TMK, – аморфные высокомолекулярные продукты в отли-

чие от сополимеров ВЦГ с этиленом и пропиленом. Интересно отметить, что ММР сополимеров ВЦГ и гексена-1 имеет унимодальный характер.

Таким образом, применение катализитических систем на основе ТМК и МЦ в полимеризации и сополимеризации ВЦГ с  $\alpha$ -олефинами позволяет с высокой эффективностью получать как кристаллические, так и аморфные полимеры с различными молекулярно-массовыми характеристиками.

Авторы благодарны Д.А. Леменовскому за предоставленные металлоценовые комплексы, А.Н. Щеголихину – за исследования образцов методами ИК-спектроскопии и ДСК, Д.П. Шашкину – за съемку рентгеновских дифрактограмм, И.Л. Дубниковой – за исследования молекулярно-массовых характеристик образцов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krentsel B.A., Kissin Yu.V., Kleiner V.I., Stotskaya L.L. // Polymers and Copolymers of Higher  $\alpha$ -Olefins, Vienna, New York: Hanser Publ., 1997.
2. Marques M., Yu Z., Raush M.D., Chien J.C.W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 15. P. 2787.
3. McCarty W.H., Parravano G. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 12. P. 4029.
4. Razavi A., Atwood J.G. // J. Organomet. Chem. 1993. V. 459. № 1–2. P. 117.
5. Razavi A., Atwood J.G. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 497. № 1–2. P. 105.
6. 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.
7. Nifant'ev I.E., Ivchenko P.V. // Organometallics. 1997. V. 16. № 4. P. 713.
8. Кренцель Б.А., Клейнер В.И., Стоцкая Л.Л. // Высшие полиолефины. М.: Химия, 1984. С. 112.
9. Kissin Yu.V. // Advances in Polymer Science. Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1974. V. 15. P. 128.
10. Ammendola P., Tancredi T., Zambelli A. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 2. P. 307.
11. Soga K., Uozumi T., Park J.R. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 12. S. 2853.
12. Forlini F., Tritto I., Locateli P., Sacchi M.C., Piemontesi F. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 4. P. 401.
13. Kaminsky W. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 12. P. 3907.
14. Spaleck W., Kuber F., Winter A., Rohrmann J., Bochmann B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F. // Organometallics. 1994. V. 13. № 3. P. 954.

### Homo- and Copolymerization of Vinylcyclohexane with $\alpha$ -Olefins in the Presence of Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Systems

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 and copolymerization of vinylcyclohexane with  $\alpha$ -olefins in the presence of several heterogeneous and homogeneous catalytic systems were studied. It was shown that, with respect to activity in the polymerization of vinylcyclohexane, the tested catalysts can be arranged in the following order:  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub> < titanium–magnesium catalyst < metallocene catalyst. Poly(vinylcyclohexane) prepared with heterogeneous catalytic systems is a solid semicrystalline polymer. The properties of polymers synthesized with homogeneous systems differ essentially depending on the type of the metallocene used. In the presence of metallocenes with a C<sub>2</sub> symmetry, crystalline powderlike products arise, while in the case of metallocenes with C<sub>1</sub> and C<sub>s</sub> symmetries, polymerization yields amorphous viscous products. Molecular-mass distributions of poly(vinylcyclohexane) samples prepared using both heterogeneous titanium–magnesium catalysts and homogeneous metallocene complexes show a bimodal pattern, indicating the heterogeneity of active centers of these catalysts. Upon introduction of a comonomer (ethylene, propylene, and 1-hexene) into the reaction mixture, the activity of all the studied catalytic systems increases. When Me<sub>2</sub>C(3-Me-Cp)(Flu)ZrCl<sub>2</sub> and rac-Me<sub>2</sub>SiInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> are used as catalysts, the degree of crystallinity of the copolymers grows due to the presence of ethylene or propylene units in poly(vinylcyclohexane) chains.