

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 197–207

СИНТЕЗ,  
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.313

### СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ В СРЕДЕ ЖИДКОГО ПРОПИЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ *анса*-МЕТАЛЛОЦЕНОВ $C_1$ -СИММЕТРИИ<sup>1</sup>

© 2007 г. П. М. Недорезова\*, Э. Н. Векслер\*, В. А. Оптов\*, А. М. Аладышев\*,  
В. И. Цветкова\*, Б. Ф. Шклярук\*\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова 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 30.03.2006 г.

Принята в печать 04.09.2006 г.

С использованием *анса*-металлоценов  $C_1$ -симметрии – *рац*-[1-(9- $\eta^5$ -флуоренил)-2-(5,6-цикlopента-2-метил-1- $\eta^5$ -инденил)этан]цирконий дихлорида и *рац*-[1-(9- $\eta^5$ -флуоренил)-2-(5,6-цикlopента-2-метил-1- $\eta^5$ -инденил)этан]гафний дихлорида, активированных метилалюмоксаном, проведено исследование сополимеризации пропилена с этиленом в среде жидкого пропилена. Исследована возможность использования триизобутилалюминия в качестве сокатализатора. Синтезированы сополимеры пропилена с этиленом с содержанием звеньев этилена 5–60 мол. %. Определены константы сополимеризации. При использовании цирконоцена молекулярная масса сополимеров по мере повышения содержания этилена уменьшается, а при использовании гафноцена увеличивается. Полученные сополимеры характеризуются низкой  $T_c$  (до  $-45^\circ\text{C}$ ). Показано, что введение небольшого количества этилена (5 мол. %) приводит к увеличению эластичности полимеров.

Новые возможности для увеличения областей применения материалов на основе гомо- и сополимеров  $\alpha$ -олефинов определились в связи с открытием высокоэффективных гомогенных систем на основе металлоценовых комплексов IVB группы [1–4]. Варьируя состав, структуру и тип симметрии металлоценов, можно направленно изменять стереоспецифичность металлоценовых систем и получать полиолефины с различной микроструктурой. Эти катализаторы вследствие однотипности активных центров обеспечивают возможность получения полимеров с узким ММР и однородных по композиционному составу сопо-

лимеров. Широкое развитие получили исследования по синтезу эластомерного ПП в связи с созданием металлоценовых катализаторов, обеспечивающих его образование с достаточно высоким выходом в качестве основного продукта. Обычно макромолекулы эластомерного ПП состоят из чередующихся стереоблоков различного строения или представляют собой макромолекулы одной структуры, разбиваемой на блоки регулярно возникающими стерическими ошибками [5–8].

Особый интерес представляет исследование возможностей получения эластомерных материалов с использованием металлоценов  $C_1$ -симметрии [9–12]. Рост полипропиленовой цепи на таких катализаторах приводит к чередованию коротких изотактических последовательностей, разделенных единичными стереоэффектами.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32872).

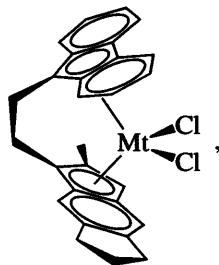
E-mail: pned@chph.ras.ru (Недорезова Полина Михайловна).

Для получения широкого класса эластомеров можно модифицировать свойства указанных полимеров путем проведения сополимеризации с олефинами, прежде всего с этиленом. В ряде работ было показано, что использование некоторых *анса*-металлоценов, характеризующихся  $C_1$ -симметрией, позволяет получить не только статистические, но и альтернативные сополимеры пропилена с этиленом [13, 14].

Цель настоящей работы – исследование влияния типа металла в металлоценах  $C_1$ -симметрии: *рац*-[1-(9- $\eta^5$ -Flu)-2-(5,6- $C_5H_5$ -2-Me-1- $\eta^5$ -Ind)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (**МЦ-1**), *рац*-[1-(9- $\eta^5$ -Flu)-2-(5,6- $C_5H_5$ -2-Me-1- $\eta^5$ -Ind)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]HfCl<sub>2</sub> (**МЦ-2**), способов их активации, условий сополимеризации пропилена с этиленом в среде жидкого мономера на каталитическую активность, константы сополимеризации, микроструктуру, теплофизические и механические свойства образующихся полимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**МЦ-1** и **МЦ-2** синтезировали по методикам, описанным в работах [10, 15]. Структура металлоценов представлена ниже.



где Mt = Zr, Hf.

Для синтеза металлоценов использовали как “классические” методы работы в инертной атмосфере, так и технику работы в вакуумированных цельнопаянных системах типа сосудов Шленка. Растворители абсолютировали согласно работе [16] и перегоняли в токе аргона.

Полиметилалюмоксан (**МАО**) фирмы “Witco” применяли в виде 10%-ного раствора в толуоле.

Триизобутилалюминий (**ТИБА**) фирмы “Aldrich” использовали без дополнительной очистки.

Пропилен полимеризационной степени чистоты производства Московского нефтеперераба-

тывающего завода применяли без дополнительной очистки.

Этилен пропускали через колонки, заполненные молекулярными ситами марки 4А, после чего использовали в сополимеризации.

Гомополимеризацию пропилена исследовали на установке с реактором автоклавного типа объемом 0.4 л в режиме полного заполнения системы жидким мономером. Предварительно установку вакуумировали в течение 1 ч при 60–70°C. При проведении полимеризации пропилена в заполненный жидким мономером реактор подавали МАО или ТИБА и при температуре полимеризации – раствор металлоцена в МАО.

При сополимеризации пропилена с этиленом реактор на две трети заполняли жидким пропиленом с помощью градуированного шприца. Затем в реактор подавали этилен, давление которого изменялось от 0.5 до 13.2 атм сверх давления пропилена в реакторе, что соответствует изменению концентрации этилена в жидкой фазе от 0.084 до 1.85 моль/л [17, 18]. Сополимеризацию проводили при постоянном давлении сомономера при температуре 50°C и концентрации пропилена 11.8 моль/л. В ходе опыта давление в реакторе поддерживали постоянным за счет введения дополнительного количества этилена.

Микроструктуру образцов ПП и сополимеров пропилена с этиленом определяли методами спектроскопии ИК и ЯМР <sup>13</sup>C. Параметры стереорегулярности определяли из соотношения интенсивности полос поглощения  $D_{998}/D_{973}$  (макротактичность) согласно работе [19]. Долю пропилена и этилена в сополимере рассчитывали по отношению оптической плотности полос поглощения 1380 и 730 (720) см<sup>-1</sup>. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C 5%-ных растворов сополимеров в *o*-дихлорбензоле снимали на приборе “Bruker DPX-250” (частота 62.895 МГц) при 120°C. Из спектров ЯМР <sup>13</sup>C находили содержание стерических пентад, распределение звеньев сомономеров по диадам и триадам, состав сополимеров и константы сополимеризации [20, 21].

Молекулярно-массовые характеристики ПП и сополимеров пропилена с этиленом определяли на гель-хроматографе “Waters 150-C” при 145°C в *o*-дихлорбензоле с использованием линейной НТ- $\mu$ -styrigel колонки.

**Таблица 1.** Сополимеризация пропилена с этиленом в среде жидкого пропилена с использованием металлоценов при 50°C

Опыт, №	[МЦ], моль 10 <sup>-6</sup>	$\frac{\text{Al(МАО)}}{\text{Zr}}$ , моль/моль	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], моль/л	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> в моно-мерной смеси, мол. %	Время полимеризации, мин	Выход, г	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> в сополимере, мол. %	A*	$M_w \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$
МЦ-1 (Mt = Zr)										
1**	1.66	3800	—	—	45	26.3	—	21	167.7	2.5
2	0.74	4640	—	—	60	20	—	23	126.2	2.2
3	0.49	5600	0.084	0.74	60	17	5	35	108.4	2.4
4	0.93	4900	0.21	1.84	60	37	21	39.5	82.7	2.0
5	0.8	5150	0.42	3.7	60	28	38	35	—	—
6	0.5	5180	0.84	7.4	70	25	49	43.5	82.2	2.4
7	0.43	6800	1.85	16.2	60	14	62	35	—	—
8	2.5	300***	—	—	40	50	—	30	200.3	3.3
9	1.76	400****	0.21	1.84	70	25	32	14	83.3	2.5
МЦ-2 (Mt = Hf)										
10	1.73	4087	—	—	120	21	—	6.0	134.5	2.5
11	2.16	3430	0.42	3.7	60	5	26	2.3	—	—
12	1.76	3630	0.84	7.4	60	5	34	2.7	226.4	2.8

\* A – активность катализитических систем, кг ПП/ммоль Mt (Zr, Hf) ч.

\*\* Полимеризация при 30°C.

\*\*\* Вместе с МАО использован ТИБА в количестве 223 и \*\*\*\* 360 моль/моль Zr.

Температуру стеклования находили методом ДТА на приборе ДСК-30 с процессором ТС-15 и программным обеспечением STAR SW 8.00 фирмы “Mettler”. Образцы быстро охлаждали до -150°C, а затем нагревали со скоростью 20 град/мин до 40°C.

Рентгенографические измерения выполняли на дифрактометре ДРОН-3М в режиме съемки “на прохождение” (асимметричный, фокусирующий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке); использовали CuK<sub>α</sub>-излучение. Дифракционную картину сканировали в интервале углов дифракции 2θ = 6°–36°, с шагом Δ2θ = 0.04° и временем накопления τ = 10 с. Обработку дифрактограмм проводили пакетом Peak Fit ver. 4.0. Для определения степени кристалличности использовали рентгеноаморфный ПП.

Образцы для проведения физико-механических испытаний готовили прессованием при температуре 190°C и давлении 150 атм, после чего охлаждали до комнатной температуры со скоростью 20 град/мин. В качестве стабилизатора в насыщенный полимер вводили ирганокс-1010 в количестве ~0.8 мас. %. Испытания на растяжение вы-

полняли на машине “Instron 1122” на образцах в виде лопаток (сечение 1.5 × 5 мм, длина базы 35 мм) по следующей программе: растяжение со скоростью 500 мм/мин до трехкратного удлинения, обратный ход траверсы со скоростью 500 мм/мин до нулевой величины растягивающего усилия, повторное растяжение образца со скоростью 500 мм/мин до разрыва. Эластичность характеризовали величиной остаточного удлинения ε<sub>300</sub>, выраженной в процентах, которую определяли из уравнения

$$\varepsilon_{300} = (L_1 - L_0)/L_0 \times 100,$$

где L<sub>1</sub> – конечная длина образца после снятия нагрузки при удлинении на 300%, L<sub>0</sub> – исходная длина образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Сополимеризация пропилена с этиленом

В табл. 1 представлены результаты, полученные при гомо- и сополимеризации пропилена с этиленом на каталитических системах на основе МЦ-1 и МЦ-2, активированных МАО. Сополимеризацию проводили при температуре 50°C, изме-

**Таблица 2.** Пентадный состав ПП и полипропиленовых блоков в сополимерах пропилена с этиленом, полученных с использованием МЦ-1

Образец, №*	Содержание звеньев этилена в сополимере, мол. %	mmmm	mmmr	mmrg	mmrt	mrmt + mmrm	mrnr	ptt	mrrt	mrnm
		mmmm	mmmr	mmrg	mmrt	mrmt + mmrm	mrnr	ptt	mrrt	mrnm
2	—	34	17	3.4	22	5.7	1.5	3.4	5.3	7.2
4	21	12	15.8	4.8	11.1	16.4	9.9	2.8	7.6	19.4
6	49	2.6	3.6	2.6	1.9	6.3	12.5	5.2	14.6	50.9
10	—	4.3	15.5	2.4	14.5	4.66	4.7	2.2	4.25	7.4
12	34	7.5	11.3	4.5	5.7	17.4	13.2	3.8	9.4	27.2
8	—	43.7	15.8	2.6	16.0	6.3	2.1	2.15	3.9	7.4
9	32	12.1	14.2	4.7	10.4	16.8	10.8	2.7	9.1	19

\* Здесь и в табл. 3 и 4 номера образцов полимеров соответствуют номерам опытов в табл. 1.

нении концентрации этилена в жидким пропилене от 0.084 до 1.850 моль/л.

При использовании МЦ-1/МАО образуются сополимеры с содержанием звеньев этилена 5–60 мол. %. Как видно из табл. 1, введение этилена в реакционную среду вызывает повышение скорости образования полимерного продукта от 23 до 43 кг/ммоль Zr ч. На МЦ-2/МАО в отличие от системы МЦ-1/МАО введение этилена в реакционную среду приводит к уменьшению активности с 6.0 до 2.3 кг/ммоль Hf ч.

Молекулярная масса сополимеров, полученных на МЦ-1/МАО, уменьшается в ~ 1.5 раза при увеличении содержания этилена в сополимере до 50 мол. %. Причиной ее понижения в этилен-пропиленовых сополимерах может быть бимолекулярный β-гидридный перенос на этилен после внедрения пропилена [22]. Уменьшение ММ при повышении содержания этилена в сополимерах, синтезированных на металлоценовых катализаторах, также наблюдали в ряде работ [23, 24].

Интересно, что на системе МЦ-2/МАО в присутствии этилена увеличивается ММ сополимера по сравнению с ММ гомополимера, полученного в идентичных условиях (табл. 1). Известен ряд катализитических систем, для которых при введении этилена возрастает ММ сополимеров пропилена с этиленом, что связано с особенностями структуры соответствующих металлоценовых катализаторов [25, 26]. Именно такие катализаторы являются наиболее перспективными для создания

промышленных катализаторов синтеза полиолефинов с заданным комплексом свойств.

Ранее было показано, что частичная замена МАО на ТИБА практически не влияет на активность катализитической системы на основе МЦ-1 при проведении гомополимеризации пропилена. При этом наблюдалось увеличение почти в 2 раза молекулярной массы ПП [15]. Эти данные указывают на то, что в процессе гомополимеризации в присутствии ТИБА замедляются реакции ограничения роста полимерной цепи. Как и в случае гомополимеризации, при проведении сополимеризации пропилена с этиленом исследована возможность частичной замены МАО на ТИБА (табл. 1, опыт 9). Введение этилена при таком способе активации вызывает уменьшение активности катализитической системы с 30 до 14 кг ПП/ммоль Zr ч. Молекулярная масса синтезированного сополимера уменьшается с 200000 до 83340 и практически соответствует величине ММ сополимера, полученного в идентичных условиях при использовании в качестве сокатализатора одного МАО (табл. 1, опыт 4).

Отметим, что система МЦ-2/МАО-ТИБА практически не активна в гомополимеризации пропилена.

Анализ микроструктуры сополимеров, синтезированных с использованием катализитических систем МЦ-1/МАО и МЦ-2/МАО, с помощью ИК-спектроскопии указывает на то, что при содержании звеньев этилена до 38 мол. % в полимерной цепи имеются главным образом изолиро-

**Таблица 3.** Влияние условий сополимеризации на композиционный состав и константы сополимеризации (по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$ )

Образец, №	П	Э	ПП	ПЭ	ЭЭ	ППП	ППЭ + ЭПП	ЭПЭ	ПЭП	ЭЭП + ПЭЭ	ЭЭЭ	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2^*$
6	51	49	16.3	69.2	14.5	8.5	19.1	24.4	26.9	16.6	4.5	5.7	0.035	0.195
12	66	34	37.5	55.9	6.4	25.6	25.0	11.7	23.1	12.5	2.2	3.1	0.098	0.31
9	68	32	48.2	40.3	11.5	18.5	28.5	11.6	23.8	4.0	13.2	31	0.044	1.36

Примечание. П – звено пропилена, Э – этилена.

$$^* r_1 r_2 = \text{ЭЭ}[\text{ПП}/(\text{ПЭ}/2)^2].$$

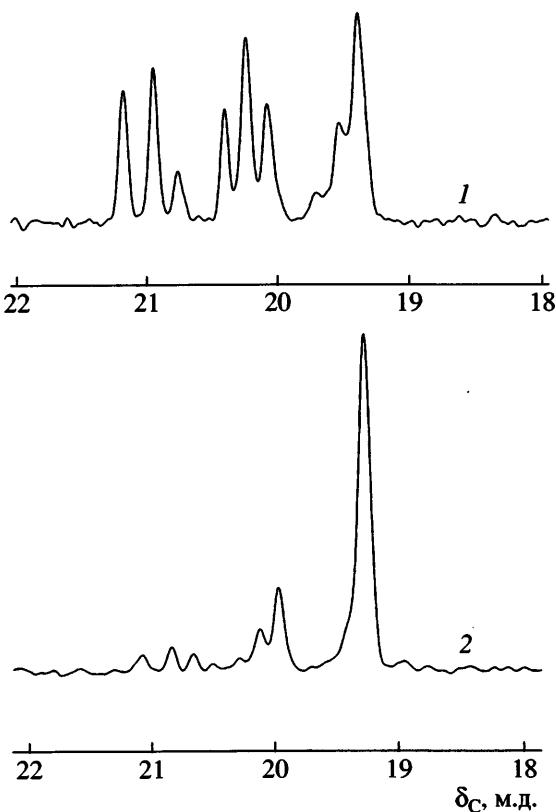
ванные этиленовые звенья (полоса поглощения  $730 \text{ см}^{-1}$ ). Дальнейшее увеличение содержания этилена (50–60 мол. %) приводит к появлению коротких этиленовых блоков (в ИК-спектре наблюдается плечо полосы поглощения  $720 \text{ см}^{-1}$ ).

Распределение сомономерных звеньев в сополимерах определялись из анализа спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ . В табл. 2 и 3 представлены данные о стерео- и композиционном составе ПП и сополимеров пропилена с этиленом, полученных с использованием МЦ-1 и МЦ-2. Отнесение полос проводили согласно работам [20, 21]. Образование единичных стереоэффектов, приводящих к появлению  $\text{mrrm}$  последовательностей в полимерной цепи, обычно подтверждается тем, что соотношение между пентадами  $\text{mmmr} : \text{mrrm} : \text{mgtm}$  должно составлять  $2 : 2 : 1$ . Как видно из полученных результатов (табл. 2), значения соответствующих пентад в образцах ПП, синтезированных на МЦ-1/МАО, МЦ-1/МАО + ТИБА и МЦ-2/МАО, удовлетворительно соответствуют соотношению  $\text{mmmr} : \text{mrrm} : \text{mgtm} = 2 : 2 : 1$ .

Совсем по-другому выглядит область  $\text{CH}_3$ -пентад (18–22 м. д.) в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров (рис. 1). Как видно из рис. 1 и табл. 2, в образцах сополимеров, синтезированных на МЦ-1/МАО, резко уменьшается доля изотактических и увеличивается доля синдиотактических последовательностей. Отметим, что для образца с высоким содержанием звеньев этилена (49 мол. %), когда можно предположить наличие альтернантных РЕРЕР последовательностей, спектр метильных групп должен представлять собой одну линию на  $\sim 19.2$  м. д., согласно работе [20]. В данном случае возможно перекрывание сигналов синдиотактических пентад с сигналами метильных групп таких последовательностей. В спектре ЯМР сополимеров с содержанием звеньев этилена 21 мол. % отчетливо видны сигналы всех известных ме-

тильных пентад, положение которых отличается от сигнала альтернантных последовательностей пропилена с этиленом. Доля синдиотактических последовательностей заметно увеличивается и в образце сополимера, синтезированного на МЦ-1/МАО–ТИБА (табл. 2). Эти данные свидетельствуют о том, что в присутствии этилена меняется характер стереорегулирования полимерной цепи.

В спектре сополимера, синтезированного на МЦ-1/МАО–ТИБА, есть полосы, указывающие



**Рис. 1.** Область метильных пентад для образцов сополимеров пропилена с этиленом, синтезированных на МЦ-1/МАО. Содержание звеньев этилена 21 (1) и 50 мол. % (2).

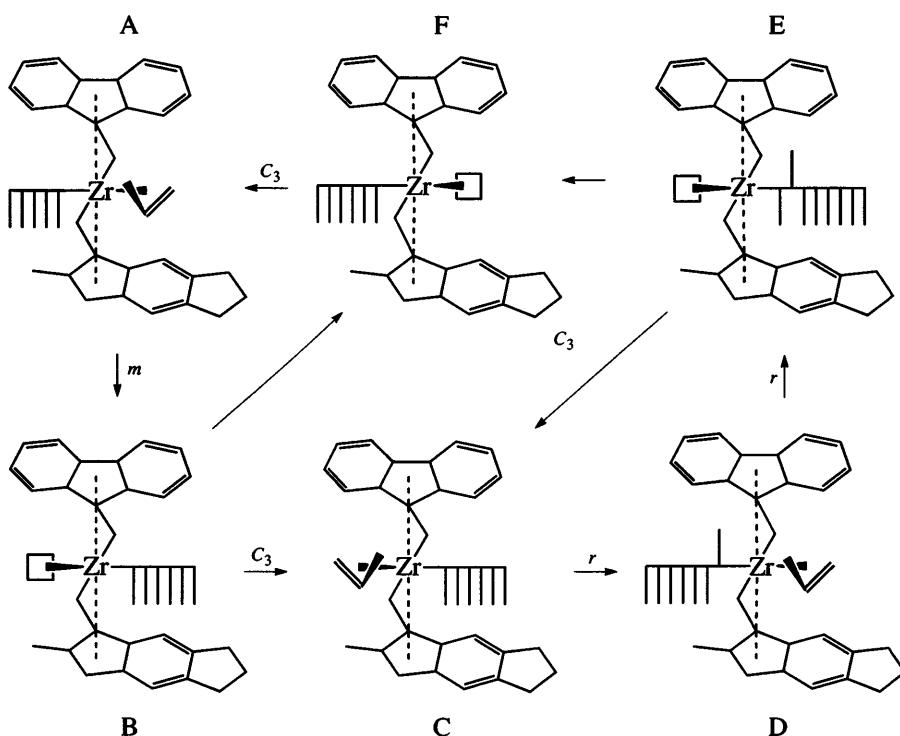
на наличие коротких блоков этилена (29.7–30.3 м. д.). В спектре сополимера, полученного на МЦ-1/МАО, интенсивность этих полос заметно меньше. Видно (табл. 3), что в сополимере, синтезированном на МЦ-1/МАО–ТИБА, обнаруживается большее содержание этиленовых триад (13.2%) по сравнению с сополимерами, полученными на МЦ-1/МАО (4.5%) или на МЦ-2/МАО (2.2%).

Из данных спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  определены константы сополимеризации пропилена с этиленом для катализитических систем МЦ-1/МАО, МЦ-1/МАО–ТИБА, МЦ-2/МАО (табл. 3). Для систем МЦ-1/МАО и МЦ-2/МАО значения произведения констант близки и составляют соответственно 0.195 и 0.310. Для системы МЦ-1/МАО–ТИБА величина произведения констант равна 1.360. Низкое значение значения произведения констант сополимеризации ( $r_1r_2 < 1$ ) при составе сополимера 50 : 50 свидетельствует о наличии в основном изолированных этиленовых звеньев в полимерной цепи. При использовании комбинированного сокаталлизатора в полимерной цепи образуются короткие блоки сомономеров ( $r_1r_2 > 1$ ).

### Механизм гомо- и сополимеризации на металлоценах $C_1$ -симметрии

Характерной особенностью металлоценов  $C_1$ -симметрии является их “стереодвойственность”, связанная с наличием в асимметрических металлоценах двух различных активных мест, доступных для координации и внедрения мономера [9, 10]. Рост полимерной цепи осуществляется двумя путями – путем миграции полимерной цепи к мономеру с учетом двух координационных вакансий в активном центре или миграции растущей цепи без внедрения к координационной вакансии.

В отличие от металлоценов  $C_2$ -симметрии [27, 28] и  $C_s$ -симметрии [29], для металлоценов  $C_1$ -симметрии увеличение степени изотактичности с уменьшением концентрации мономера и повышением температуры полимеризации является характерным. Эти изменения становятся понятными из рассмотрения схемы синтеза ПП на металлоценах  $C_1$ -симметрии согласно работам [30, 31].



На активном центре А мономер координируется между двумя стерически затрудненными

флуоренил-инденильными лигандами, а на центре С координация мономера осуществляется

между менее стерически затрудненными фрагментами металлокомплекса. Миграционное внедрение мономера на центре А (путь АВ) и последующая стадия миграции полимерной цепи без внедрения (путь ВF) способствует образованию изотактических последовательностей mmmm (путь ABFA). Вероятность того, что произойдет реакция миграции полимерной цепи без внедрения, зависит от разницы между энергиями активации этой реакции и реакции образования промежуточного комплекса С. При малой концентрации мономера должна преобладать миграция цепи без внедрения (BF); при увеличении концентрации мономера возрастает вероятность координации и внедрения мономера на стерически менее затрудненной вакансии (путь CD). В результате возникают "ошибки", которые "исправляются" следующим актом присоединения мономера (путь DE), который подобно пути АВ является стереоселективным и приводит к образованию синдиотактических гг-последовательностей. В дальнейшем более вероятен путь EF, включающий миграцию полимерной цепи без внедрения, и в результате опять возможен изоспецифический цикл ABFA.

В результате такого механизма полимеризации при повышении концентрации мономера наблюдается уменьшение степени регулярности ПП [9]. Увеличение температуры реакции способствует относительному росту скорости реакции миграции цепи без внедрения и соответственно увеличению содержания изотактических пен-тад. ПП, образующийся по такому механизму, представляет собой изотактическую макромолекулу, разделенную на короткие изотактические сегменты регулярно возникающими ошибками.

Наличие в сополимерах значительного количества тгтм последовательностей (табл. 2) дает возможность предположить, что при сополимеризации пропилена с этиленом предпочтительным является путь, предлагающий полный цикл по пути ABCDEF.

Присутствие в металлоценах  $C_1$ -симметрии двух неравноценных координационных места (менее и более стерически затрудненных) может явиться также причиной формирования сополимеров со структурой полимерной цепи, имеющей тенденцию к образованию альтернативных последовательностей сомономеров. Более массивный

мономер (пропилен) и менее массивный (этилен) могут по-разному координироваться на этих местах [32]. Этилен предпочтительно координируется и внедряется на стерически затрудненном центре А, в то время как пропилен внедряется на менее затрудненном активном месте С.

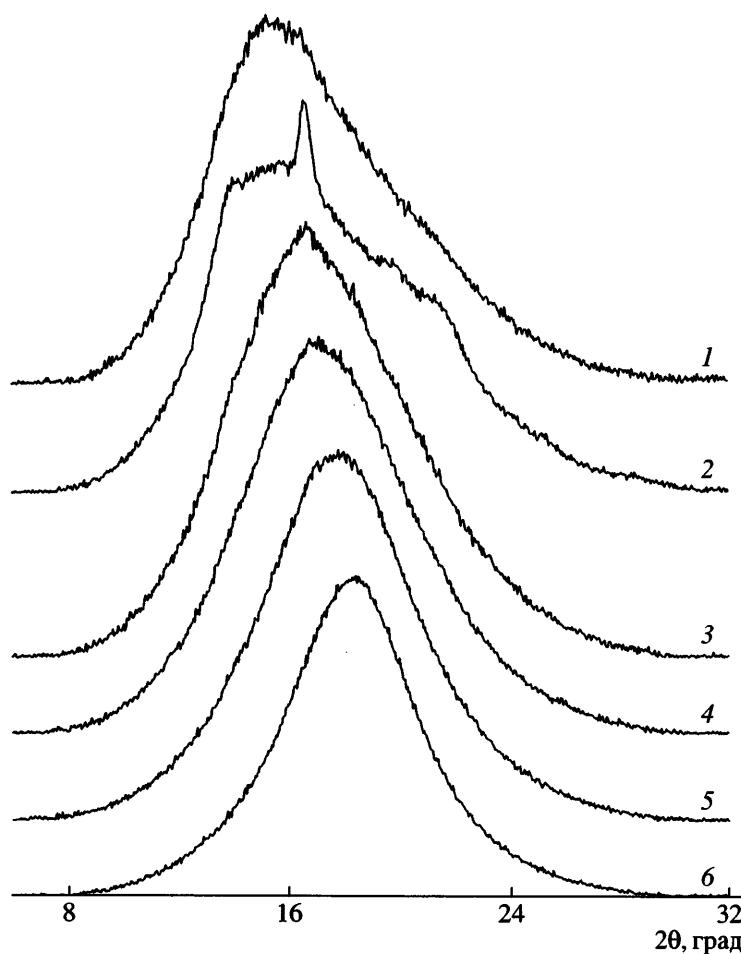
Так, в образце 6 (система МЦ-1/МАО) обнаружено преимущественное образование последовательностей ЭПЭ и ПЭП (около 50%) – табл. 3. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  этого образца пик, относящийся к последовательностям ЭПЭ (~32.7 м. д.), значительно более интенсивный, чем в образце 9 (система МЦ-1/МАО–ТИБА). Наличие коротких пропиленовых (ППЭ) последовательностей указывает на существование множественных внедрений на стереоспецифическом месте, вызванных механизмом возврата полимерной цепи до внедрения следующего мономера. Использование комбинированного сокатализатора, в котором доля таких последовательностей максимальна (28.5%), делает этот путь полимеризации более вероятным.

Таким образом, при использовании металлоценов  $C_1$ -симметрии, направленно варьируя условия гомо- и сополимеризации, а также природу сокатализатора, можно получать полимеры с контролируемым композиционным и стереосоставом.

### Свойства полимеров

Ранее нами было показано [15], что увеличение температуры реакции от 30 до 70°C, приводит к образованию ПП, свойства которого изменяются от полностью аморфного до ПП с ярко выраженным пиками кристалличности. Интересно, что полимер, полученный на системах МЦ-1/МАО и МЦ-2/МАО при повышенных температурах, кристаллизуется в  $\gamma$ -фазу что, очевидно, связано со значительным количеством стереоили регионашибок в полимерной цепи.

На рис. 2 изображены дифрактограммы образцов ПП, полученные при различной температуре полимеризации, и сополимеров пропилена с этиленом, синтезированных на МЦ-1/МАО при разном содержании этилена. Обращает на себя внимание тот факт, что на дифрактограмме рентгеноаморфного образца ПП (полимер получен при 30°C) аморфное гало асимметрично, и максимум его наблюдается при угле дифракции  $2\theta \approx 16^\circ$ . ПП,



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов ПП (1, 2) и сополимеров пропилена с этиленом (3–6), полученных с использованием катализитической системы МЦ-1/МАО. Температура полимеризации 30 (1) и 50°C (2–6); содержание звеньев этилена 5 (3), 21 (4), 38 (5) и 49 мол. % (6).

синтезированный при 50°C, обладает слабым пиком кристалличности (4%). Введение этилена приводит к полной аморфизации полимерного продукта. Видно, что по мере увеличения в образцах сополимеров содержания звеньев этилена аморфное гало становится симметричным, и его максимум прибли-

жается к значению угла дифракции  $2\theta \approx 19^\circ$ , характерного для рентгеноаморфного полиэтилена.

Исследовано влияние содержания этилена на изменение температуры стеклования сополимеров, синтезированных на МЦ-1/МАО. Показано, что при

**Таблица 4.** Термофизические и деформационно-прочностные характеристики ПП и сополимеров пропилена с этиленом, синтезированных на МЦ-1 (скорость растяжения 500 мм/мин)

Образец, №	$D_{998}/D_{973}$	Кристалличность %	$T_c$ , °C	$E$ , МПа	$\sigma_t$ , МПа	$\sigma_{300}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$\varepsilon_{300}$ , %
1	0.25	0	2	3.4	0.9	0.9	>1.5	>1750	19.8
2	0.24	4	7	14.7	1.5	1.9	7.1	1280	47
3	0.21	0	-10	7.0	0.5	0.4	0.2	1600	123
4	0.15	0	-14	2.2	0.3	0.2	0.1	400	183
5	0.07	0	-30	-	-	-	-	-	-
6	-	0	-45	-	-	-	-	-	-
11	0.11	0	-	3.1	0.33	-	0.2	200	-

введении этилена изменяется  $T_c$  от +7°C для исходного ПП до -45°C для сополимера с содержанием этилена 49 мол. % (табл. 4).

При исследовании механических характеристик образцов ПП и сополимеров пропилена с этиленом, синтезированных на МЦ-1 и МЦ-2, установлено, что лучшими эластомерными свойствами обладают образцы ПП, синтезированные при более низких температурах (30°C). Очень хорошими эластомерными характеристиками обладают также образцы ПП, полученные при активации ТИБА, для которых остаточная деформация после растяжения на 300% составляет всего 10.8% [15].

На рис. 3 приведены кривые растяжения образцов ПП, синтезированных на МЦ-1/МАО при 30 и 50°C, а также сополимера пропилена с этиленом с содержанием звеньев этилена 5 мол. %. В табл. 4 представлены данные о деформационно-прочностных характеристиках синтезированных гомо- и сополимеров. Видно, что при введении даже небольшого количества этиленовых звеньев в ПП наблюдается его существенная модификация. Обычно введение этилена в полимерную цепь ПП приводит к снижению модуля упругости и напряжения при пределе текучести и возрастанию деформационных характеристик при растяжении [33]. Это связывают с тем, что небольшое количество этиленовых звеньев можно рассматривать в качестве структурных дефектов полимерной цепи, приводящих к нарушениям длины регулярных последовательностей в основной цепи кристаллизующегося ПП. Как результат нарушения регулярности молекулярной структуры модифицированного ПП с ростом содержания звеньев этилена наблюдается уменьшение содержания и степени совершенства кристаллической фазы.

Очевидно, что введение этилена в цепь ПП, состоящего из небольших изотактических полипропиленовых блоков, разделенных стереодефектами, приводит к уменьшению длины изотактических последовательностей до величин, которые уже практически не способны к образованию кристаллитов, выполняющих функцию физических узлов зацеплений между макромолекулами. Результатом этого является то, что значительно возрастает величина остаточного удлинения и

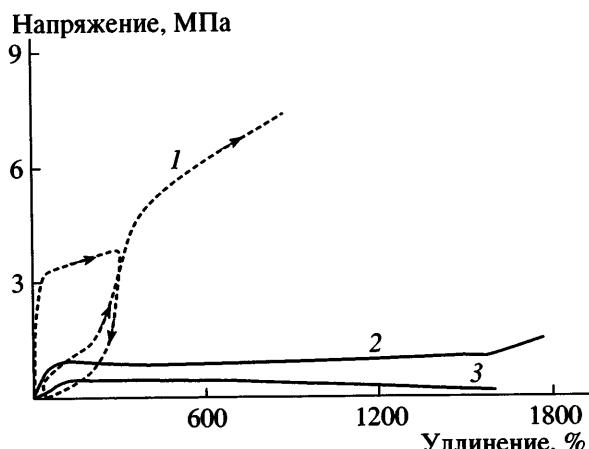


Рис. 3. Кривые растяжения ПП (1, 2) и сополимера с содержанием звеньев этилена 5% (3), полученных с использованием системы МЦ-1/МАО. 1–3 – образцы 2, 1 и 3 из табл. 1 соответственно. Стрелки на кривой 1 указывают направление деформации.

кривые напряжение–деформация имеют характер, типичный для вязкого течения образцов полимеров (рис. 3, кривая 3). На диаграммах нет участка, связанного с упрочнением материала в ходе деформации, как у образцов эластомерного ПП (рис. 3, кривые 1 и 2). Как видно из табл. 4, введение звеньев этилена в цепь ПП приводит к увеличению деформации при растяжении до 1600%, но при этом растет значение остаточного удлинения после растяжения на 300% и снятия нагрузки (с 47 до 123%). Наблюдается также значительное уменьшение разрывного напряжения до величин, характерных для синтетических каучуков (0.1–0.2 МПа).

Таким образом, как видно из полученных данных, направлению регулируя строение металлоценового катализатора  $C_1$ -симметрии и условия процессов гомо- и сополимеризации, можно получить полимерные материалы, свойства которых меняются от довольно жесткого термопластика до аморфного эластомера; при этом можно понизить  $T_c$  до -45°C.

Авторы выражают благодарность К.П. Брылякову за анализ образцов полимеров методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ , А.Н. Щеголихину за исследования образцов полимеров методами ИК-спектроскопии и А.О. Баранову за исследование механических свойств полимеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brintzinger H.-H., Fischer D., Mulhaupt R. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995. V. 34. P. 1143.
2. Metallocene-Based Polyolefins: Preparation, Properties and Technology / Ed. by Scheirs J., Kaminsky W. New York, 2000. V. 1–2.
3. Цветкова В.И. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1954.
4. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Аладышев А.М., Савинов Д.В., Клямкина А.Н., Оптов В.А., Леменновский Д.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 605.
5. Natta G., Mazzanti G., Crespi G., Moraglio G. // *Chim. Ind.* Milan 1957. V. 39. P. 275.
6. Coates G.W., Waymouth R.M. // *Science*. 1995. V. 267. P. 217.
7. Браяя Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 1. С. 49.
8. Gautier W.J., Corrigan J.F., Taylor N.J., Collins S. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 11. P. 3771.
9. Kukral J., Rieger B. // *Macromol. Symp.* 2002. V. 177. № 1. P. 71.
10. Dietrich U., Hackmann M., Rieger B., Klinga M., Leskel M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 18. P. 4348.
11. Guerra G., Cavallo L., Moscardi G., Vacatello M., Corradini P. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 12. P. 4834.
12. Kukral J., Lehmus P., Feifel T., Troll C., Rieger B. // *Organometallics*. 2000. V. 19. № 19. P. 3767.
13. Jin J., Uozumi T., Sano T., Teranishi T., Soga K., Shiono T. // *Macromol. Rapid Commun.* 1998. V. 19. № 7. P. 337.
14. Fan W., Waymouth R. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 9. P. 3010.
15. Недорезова П.М., Векслер Э.Н., Новикова Е.С., Оптов В.А., Баранов А.О., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Шклярук Б.Ф., Крутъко Д.П., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г., Ховард Дж.А.К. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 2. С. 392.
16. Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1966.
17. Чирков Н.М., Матковский П.Е. Сополимеризация на комплексных катализаторах. М.: Наука, 1974. С. 96.
18. Сеидов Н.М., Далин М.А., Кабаров Ю.Г., Арутюнов И.А., Бахшизаде А.А. // Азерб. хим. журнал. 1965. № 3. С. 73.
19. Kissin Yu.V. // Isospecific Polymerization of Olefins. New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
20. Randall J.C. // *Macromol. Chem. Phys.* 1989. V. 29. № 2. P. 201.
21. Kakugo M., Naito Y., Mizunuma K., Miyatake T. // *Macromolecules*. 1982. V. 15. № 4. P. 1150.
22. Resconi L., Piemontesi F., Jones R.L. // Metallocene-Catalyzed Polymers. Properties, Processing and Markets / Ed. by Benedikt G.M., Goodall B.L. New York: Plastics Design Library, 1998. P. 43.
23. Balboni D., Moscardi G., Baruzzi G., Braga V., Camarati I., Piemontesi F., Resconi L., Nifant'ev I.E., Venditto V., Antinucci S. // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 10. P. 2010.
24. Voegeli J., Troll C., Rieger B. // *Macromol. Chem. Phys.* 2002. V. 203. № 13. P. 1918.
25. Ushioda T., Uwai T., Nakano M. // Current Achievements on Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts / Ed. by Minoru Terano. Sankeisha: Co., Ltd, Nagoya, 2004. P. 172.
26. Elder M.J., Okumara Y., Jones R.L., Richter B., Seidel N. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 2. С. 196.
27. Chien C.W., Wang B.P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. № 21. P. 1539.
28. Auriemma F., De Rosa C. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 24. P. 9057.
29. Busico V., Caporaso L., Cipullo R., Landriani L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 8. P. 2105.
30. Muller G., Rieger B. // *Prog. Polym. Sci.* 2002. V. 27. P. 815.
31. Cobzaru C., Hild S., Boger A., Troll C., Rieger B. // *Coordination Chem. Revs.* 2006. V. 250. № 1–2. P. 189.
32. Fan W., Leclerc M.K., Waymouth R.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 39. P. 9555.
33. Дубникова И.Л., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Клямкина А.Н., Задорин А.Н., Корниенко Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2025.

## Synthesis of Propylene-Ethylene Copolymers in Liquefied Propylene Using *ansa*-Metallocenes of the $C_1$ Symmetry

P. M. Nedorezova<sup>a</sup>, E. N. Veksler<sup>a</sup>, V. A. Optov<sup>a</sup>, A. M. Aladyshev<sup>a</sup>,  
V. I. Tsvetkova<sup>a</sup>, and B. F. Shklayruk<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: pned@chph.ras.ru

**Abstract**—The copolymerization of ethylene with ethylene in the liquefied propylene initiated by *ansa*-metallocenes of the  $C_1$  symmetry, *rac*-[1-(9- $\eta^5$ -fluorenyl)-2-(5,6-cyclopenta-2-methyl-1- $\eta^5$ -indenyl)ethane]zirconium dichloride and *rac*-[1-(9- $\eta^5$ -fluorenyl)-2-(5,6-cyclopenta-2-methyl-1- $\eta^5$ -indenyl)ethane]hafnium dichloride, activated by methylaluminoxane has been studied. Triisobutylaluminum has been used as a cocatalyst. The propylene–ethylene copolymers thus prepared contain 5–60 mol % of ethylene units. The reactivity ratios have been measured. In the case of the zirconocene-based catalyst, the molecular mass of the copolymers decreases with an increase in the content of ethylene units. The reverse situation is observed in the case of the hafnocene-based catalytic system. The copolymers are characterized by the low  $T_g$  values (down to  $-45^\circ\text{C}$ ). It has been demonstrated that the incorporation of a small amount of ethylene units (5 mol %) results in a rise in the elasticity of the polymers.