

УДК 541.64:547(538.141+256.2)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И ГЕКСЕНА-1 НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $TiCl_4 \cdot Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ ¹

© 2007 г. И. В. Василенко, С. В. Костюк, Л. В. Гапоник, Ф. Н. Капуцкий

Учреждение Белорусского государственного университета
“Научно-исследовательский институт физико-химических проблем”
220030 Минск, ул. Ленинградская, 14

Поступила в редакцию 20.04.2006 г.

Принята в печать 10.11.2006 г.

Исследована сополимеризация стирола и гексена-1 на катализитической системе $TiCl_4 \cdot Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$. Изучены микроструктура полимерной цепи, молекулярно-массовые характеристики и теплофизические свойства полученных сополимеров, которые содержат в своем составе от 15 до 65 мол. % стирола и состоят преимущественно из изотактических блоков полистирола и полигексена-1.

ВВЕДЕНИЕ

Сополимеризация стирола с α -олефинами на катализаторах Циглера–Натта представляет большой научный и практический интерес и исследуется достаточно интенсивно [1–13]. Введение в цепь ПС даже небольшого количества α -олефинов приводит к модификации свойств сополимеров, что позволяет существенно расширить их ассортимент. Наиболее эффективными катализаторами сополимеризации стирола и этилена являются моноцикlopентадиенильные [3, 4, 6] или цикlopентадиениламидные [7, 9, 10] производные титана, а также некоторые *анса*-цирконы [2, 8], активированные полиметилалюминоксаном. В зависимости от типа катализитической системы образуются статистические, чередующиеся или блок-сополимеры, содержащие 20–80% звеньев стирола и характеризующиеся однородностью состава и отсутствием примесей гомополимеров [1–4, 6–10, 12]. В то же время сополимеризация стирола с пропиленом [13–18] и, особенно, с высшими α -олефинами [11, 19–24] исследована явно недостаточно. Как правило, металлоценовые катализаторы характеризуются довольно низкой активностью в сополимеризации стирола с пропиленом по сравнению с этиленом [13] и практически не эффективны в сополимеризации стирола с выс-

шими α -олефинами [11, 23]. Это, по-видимому, связано с разным типом внедрения по связи металл–углерод молекул стирола (вторичное внедрение по типу 2-1) и α -олефина (первичное внедрение по типу 1-2). Напротив, традиционные катализаторы Циглера–Натта позволяют получать сополимеры стирола как с пропиленом [14–18], так и с высшими α -олефинами [19–22, 24], хотя в большинстве случаев образование сополимеров достоверно не установлено. Учитывая это, несомненный интерес представляет исследование сополимеризации стирола с высшими α -олефинами на традиционных катализаторах Циглера–Натта, а также изучение состава и структуры образующихся сополимеров.

Ранее было найдено, что использование алкилалюминиймагниевых соединений ($AlMg(C_6H_{13})_5$) в качестве металлоорганической компоненты катализатора Циглера–Натта позволяет получать сверхвысокомолекулярный ПС с высокой степенью изотактичности [25, 26]. Недавно также было показано, что катализитическая система $TiCl_4 \cdot Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ обладает высокой активностью в полимеризации гексена-1 [27]. Цель настоящей работы – исследование сополимеризации стирола и гексена-1 на катализитической системе $TiCl_4 \cdot Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$, а также изучение влияния гексена-1 на микроструктуру и молекулярно-массовые характеристики образующихся сополимеров.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (код проекта X04M-130).

E-mail: kostjuks@bsu.by (Костюк Сергей Викторович).

Сополимеризация стирола и гексена-1 на катализитической системе $TiCl_4 \cdot Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ ($[Ti] = 0.03$ моль/л, $[Ti] : [AlMg(C_6H_{13})_5] = 1 : 2$, [стирол + гексен-1] = 2.4 моль/л, температура полимеризации $45^\circ C$, продолжительность полимеризации 4 ч)

Опыт, №	Мольное соотношение стирол : гексен-1	Активность, г/г Ti ч	Выход, %	Содержание звеньев стирола в сополимере, мол. % (ЯМР)	T_c , °C	$T_{пл}$, °C	Растворимость, %		Вид продукта
							n -пентан	МЭК	
1	100 : 0	17.6	40.3	—	100	222	7	53	Порошок
2*	0 : 100	60.5	85.8	—	-51	—	100	26	Каучукоподобный
3	51 : 49	10.9	27.2	16	—	—	—	42	
4	67 : 33	10.2	25.0	25	—	—	79	48	
5	80 : 20	10.8	26.2	43	87	—	69	68	
6	86 : 14	6.4	15.4	48	—	217	50	80	Порошок
7	89 : 11	13.4	31.7	67	93	218	46	89	

* Продолжительность полимеризации 2 ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексен-1 фирмы "Aldrich" и n -гексан сушили и дважды перегоняли над CaH_2 . Стирол обрабатывали 10%-ным раствором KOH, многократно промывали водой, сушили $CaCl_2$, затем CaH_2 и дважды перегоняли над CaH_2 при пониженном давлении. $Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ синтезировали согласно методике [28]. Все операции по синтезу катализаторов и сополимеризацию осуществляли в атмосфере аргона.

Гомо- и сополимеризацию стирола и гексена-1 проводили в n -гексане при $45^\circ C$. Катализатор получали восстановлением $TiCl_4$ раствором $Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ в n -октане в течение 10 мин при $20^\circ C$, затем добавляли растворитель, повышали температуру до $45^\circ C$ и вводили в реактор мономер или смесь мономеров. Реакцию прекращали введением в реактор смеси этанола и HCl (10%-ный раствор). Сополимер отделяли от реакционной массы, многократно промывали спиртом и сушили в вакууме при 60 – $75^\circ C$ до постоянной массы.

Сополимеры фракционировали экстракцией их кипящими n -пентаном и МЭК в течение 6 ч.

Микроструктуру и состав сополимеров стирола и гексена-1 определяли методом спектроскопии ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C . Спектры ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C растворов сополимеров в $CDCl_3$ с концентрацией ~0.02 г/мл снимали на приборе "Bruker AC-400"

при $25^\circ C$ с рабочей частотой 400 и 100.6 МГц соответственно. При записи спектров ЯМР ^{13}C время сканирования составляло 12–14 ч. Содержание стирола в сополимере рассчитывали из данных спектров ЯМР 1H образцов, не растворимых в МЭК, по формуле $m_1 = 12I_{ap}/(9I_{ap} + 5I_{al})$, где m_1 – содержание стирола, мол. %, I_{ap} – интенсивность сигнала ароматических протонов (6.2–7.3 м.д.), I_{al} – интенсивность сигнала алифатических протонов (0.6–2.6 м.д.).

ММ и ММР полимеров определяли на гель-хроматографе "Shimadzu", снабженном двумя колонками (PL gel, 5 мкм, 300 мм, 500 и 100 Å) при температуре $30^\circ C$. В качестве растворителя использовали ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин. Систему колонок калибровали по ПС-стандартам с узким ММР ($M_w/M_n \leq 1.05$).

Температуру стеклования T_c и температуру плавления $T_{пл}$ сополимеров оценивали методом ДСК на анализаторе фирмы "Mettler Toledo" со скоростью нагревания 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по сополимеризации стирола и гексена-1 представлены в таблице. Как видно, активность катализитической системы $TiCl_4 \cdot Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ в сополимеризации стирола и гексена-1 ниже, чем в гомополимеризации каждого из мономеров. С увеличением содержания стирола в исходной смеси мономеров активность катализа

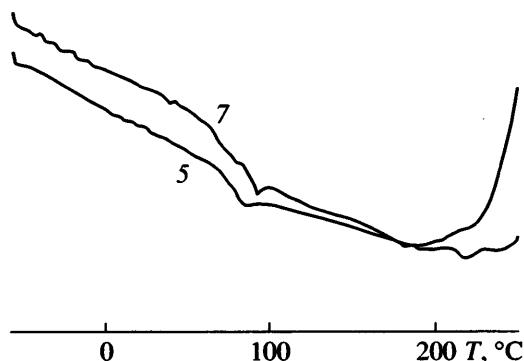


Рис. 1. Термограммы сополимеров стирола с гексеном-1. Здесь и на рис. 5 номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице.

тора изменяется незначительно, в то время как вид сополимера меняется от каучукоподобного до порошкообразного.

В ранних исследованиях одним из основных доказательств образования сополимеров, а также методом анализа состава полученных продуктов являлось их фракционирование [19–22]. Сопоставление данных по фракционированию полученных сополимеров *n*-пентаном и МЭК показало, что с повышением содержания звеньев стирола в сополимере его растворимость в *n*-пентане уменьшается, а в МЭК – увеличивается (таблица). Это свидетельствует не только об экстракции примесей соответствующих гомополимеров, но и о частичной растворимости в МЭК сополимеров, обогащенных стиролом, а в *n*-пентане – гексеном-1. В данном случае фракционирование сополимеров не дает полной информации об их составе и строении.

Состав и строение полученных сополимеров также исследовали методами ДСК и спектроскопии ЯМР ^{13}C .

Термограммы ДСК полученных сополимеров представлены на рис. 1. Образец с высоким содержанием стирола в сополимере (рис. 1, кривая 7) характеризуется наличием двух эндотермических пиков, соответствующих температурам стеклования ($T_c = 93^\circ\text{C}$) и плавления ($T_{\text{пл}} = 218^\circ\text{C}$), значения которых ниже по сравнению с T_c и $T_{\text{пл}}$ изотактического ПС (таблица). Это указывает на образование сополимеров, а не смеси гомополимеров. Увеличение доли гексена-1 в сополимере постепенно понижает его T_c и $T_{\text{пл}}$ вплоть до полного исчезновения соответствующих им пиков в исследо-

ванном интервале температур (25 – 300°C) в сополимерах, обогащенных гексеном-1 (рис. 1, таблица). Полученные данные можно объяснить образованием в полимерной цепи блоков изотактического ПС, длина которых уменьшается с увеличением доли гексена-1 в сополимере (например, до одной–двух молекул стирола). Это в свою очередь может приводить к потере свойств (температуры плавления, стеклования), характерных для изотактического ПС [10]. Более низкая температура плавления сополимера по сравнению с изотактическим полистиролом (таблица) связана, вероятно, с уменьшением степени кристалличности [17] или длины изотактических последовательностей стирола в сополимере [29].

На рис. 2 приведен спектр ЯМР ^{13}C не растворимой в МЭК фракции сополимера гексена-1 и стирола, а также предполагаемая структура образующегося сополимера. Как видно, спектр характеризуется набором из 12 резонансных сигналов. Шесть сигналов с хим. сдвигами при 40.6 (1S), 42.9 (2S), 125.7 (6S), 127.4 (5S), 128.1 (4S) и 146.3 м.д. (3S) соответствуют звеньям стирола, а шесть других сигналов 14.1 (6H), 23.2 (5H), 28.7 (4H), 32.4 (2H), 34.6 (3H) и 40.3 м.д. (1H) – последовательностям гексена-1 в сополимере. Следует отметить, что в приведенных спектрах хим. сдвиги, соответствующие последовательностям стирол–гексен-1–стирол (SHS), стирол–гексен-1–гексен-1 (SHH), а также HSH и SSH, не обнаружены, что может быть обусловлено трудностью получения качественных спектров ЯМР ^{13}C из-за высокой вязкости анализируемых растворов даже при низкой их концентрации (~ 0.02 г/мл). Более того, учитывая блочную структуру образующегося сополимера, концентрации указанных выше последовательностей будут достаточно низкими, поэтому их определение в исследуемых образцах методом спектроскопии ЯМР ^{13}C может быть затруднено из-за высокой молекулярной массы сополимера ($M_w > 10^6$) [30]. С другой стороны, узкий сигнал атома бензольного кольца при 146.3 м.д. (3S), соответствующий стерическим [mmmm] пентадам изотактического ПС [17, 24, 31], а также сигнал атома углерода при 34.6 м.д. (3H), приписываемый [mmmm] пентадам изотактического полигексена-1 (рис. 3) [32, 33], указывают на наличие в сополимере блоков изотактических полистирола и полигексена-1 [24]. Учитывая изложенное, на основании данных

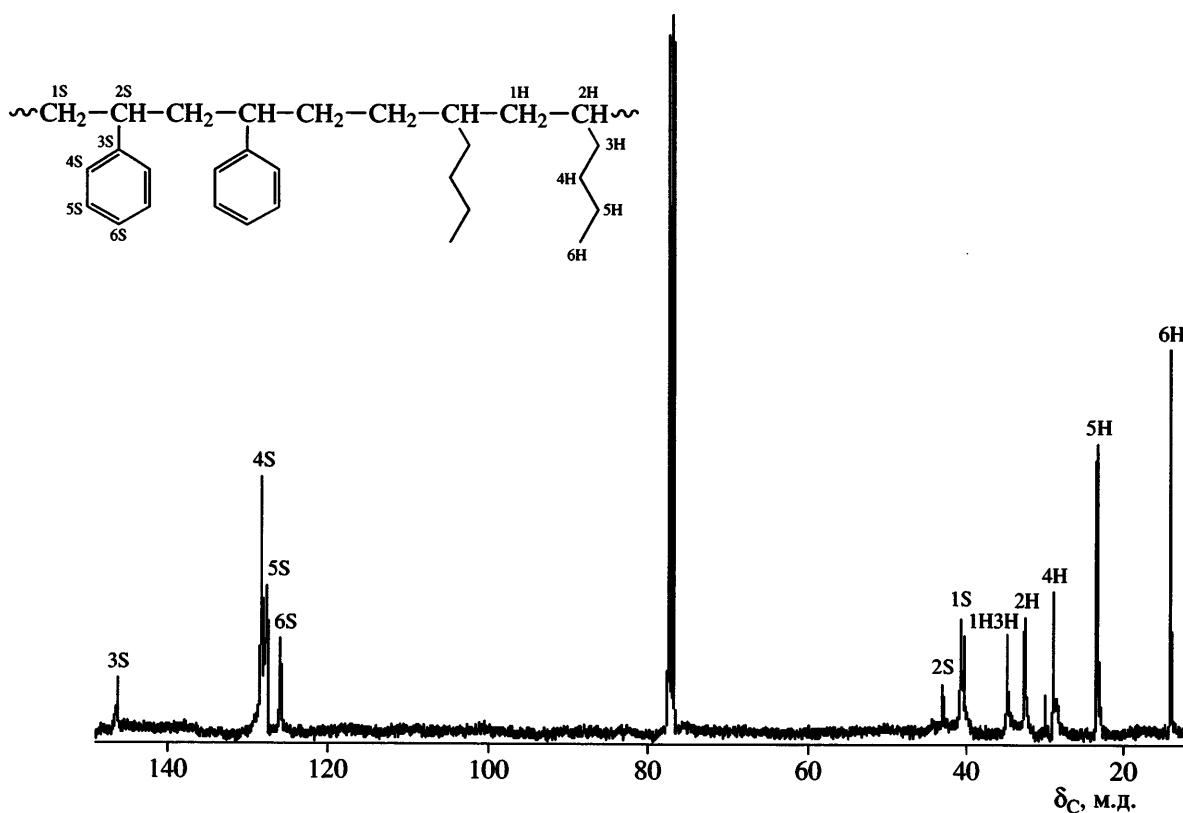


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C не растворимой в МЭК фракции сополимера гексена-1 и стирола, полученного на катализитической системе $\text{TiCl}_4\text{-Al(C}_6\text{H}_{13})_3\text{-Mg(C}_6\text{H}_{13})_2$ (таблица, опыт 5).

спектроскопии ЯМР ^{13}C мы можем привести только предполагаемую структуру образующихся сополимеров (рис. 2).

Из спектров ЯМР ^{13}C также видно, что экстракция сополимера МЭК способствует значительному сужению сигнала 3S атома бензольного кольца за счет удаления фракции низкомолекулярного атактического ПС (рис. 3а), существенно не влияя при этом на вид сигнала 3Н атома углерода, соответствующего [mmmm] пентадам изотактического полигексена-1 (рис. 3б). Более того, степень изотактичности блоков полигексена-1 в сополимере, рассчитанная по отношению интенсивности частичного сигнала атома углерода при 34.6 м.д. (3Н) к интенсивности всего сигнала (33.6–34.6 м.д.) [34], составляет 65%, в то время как полигексен-1, полученный на той же катализической системе, содержит не более 35% изотактических [mmmm] пентад [27]. Увеличение степени изотактичности последовательностей гексена-1 в сополимере по сравнению с гомополимером может быть связано с ростом стереоселективности катализатора в присутствии стирола, способного

дополнительно координироваться за счет π -электронов бензольного кольца к электроноакцепторному атому переходного металла, что может приводить к модификации активных центров полимеризации *in situ*.

Анализ данных ГПХ полистирола, полигексена-1 и их сополимеров указывает на явное различие в форме пиков и ширине MMP (рис. 4). Если ПС и сополимер стирола с гексеном-1 характеризуются унимодальным (с расширением в низкомолекулярную область) и достаточно узким MMP, то кривая распределения полигексена-1 полимодальна, а его MMP – широкое (рис. 4). С увеличением доли гексена-1 в сополимере кривые MMP становятся бимодальными и даже полимодальными, MMP полученных сополимеров уменьшается, а MMP расширяется (рис. 5). Это, по-видимому, связано с образованием неоднородных по составу сополимеров, содержащих фракции, обогащенные одним из сомономеров и(или) наличием примесей гомополимеров. Такое поведение исследуемой каталитической системы в сополимеризации стирола с гексеном-1 обусловлено, ве-

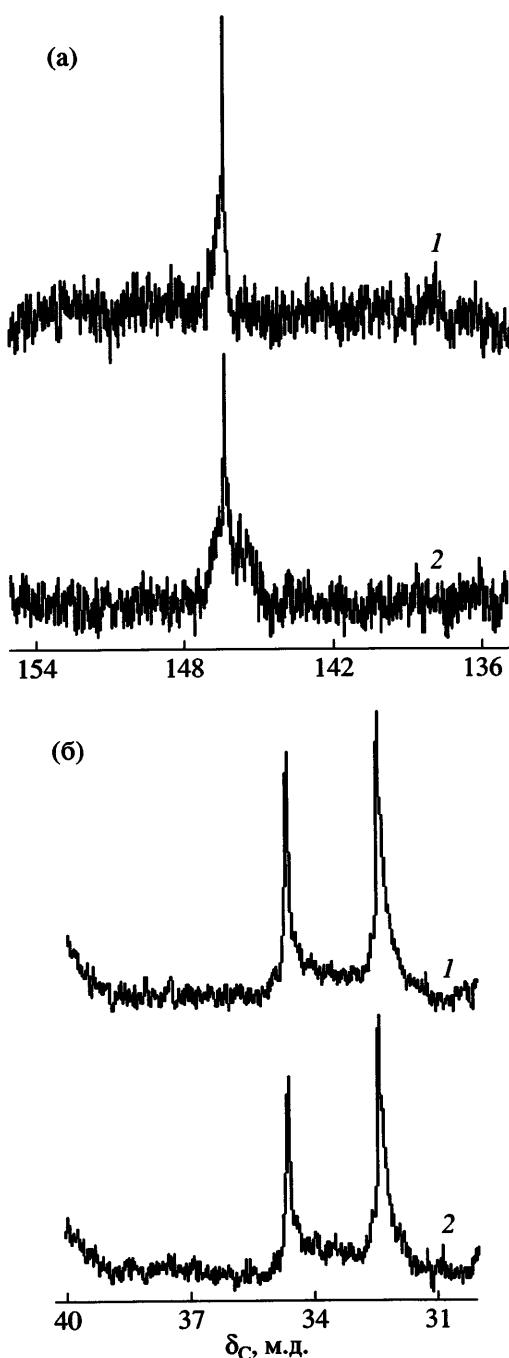


Рис. 3. Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C : а – 3S атом углерода бензольного кольца последовательностей стирола; б – атом углерода 3Н последовательностей гексена-1. 1 – Сополимер, не растворимый в МЭК; 2 – сополимер до экстракции МЭК.

роятно, наличием нескольких типов активных центров, отличающихся своей активностью в отношении каждого из сомономеров, что, в принципе, является общим свойством традиционных катализаторов Циглера–Натта [17, 18, 35]. Приведенные данные подтверждают образование

сополимера в исследуемой системе и указывают на участие стирола в формировании или модификации активных центров полимеризации.

Для определения констант сополимеризации стирола с гексеном-1 на катализитической системе

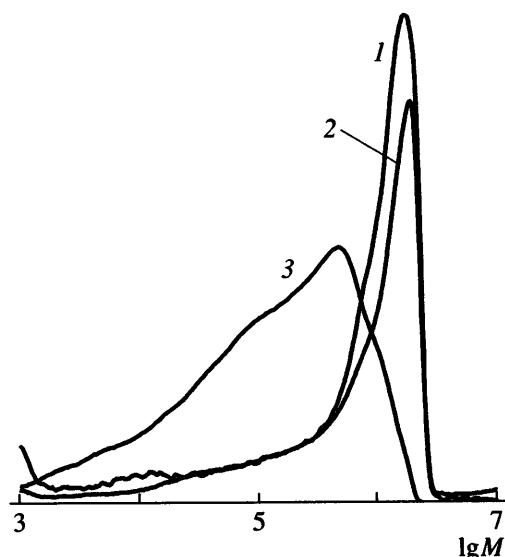


Рис. 4. Кривые ММР полимеров, полученных на катализитической системе $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3 \cdot \text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$: 1 – полистирол, 2 – сополимер стирол–гексен-1 (таблица, опыт 6), 3 – полигексен-1 после экстракции МЭК. $M_w \times 10^{-6} = 1.51$ (1), 1.57 (2) и 0.48 (3); $M_w/M_n = 1.21$ (1), 1.29 (2) и 7.10 (3).

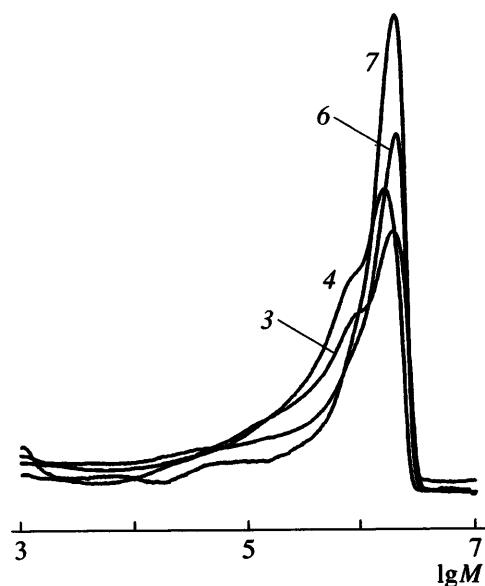


Рис. 5. Кривые ММР не растворимых в МЭК сополимеров стирола с гексеном-1. $M_w \times 10^{-6} = 1.03$ (3), 1.12 (4), 1.57 (6) и 1.63 (7); $M_w/M_n = 2.66$ (3), 1.77 (4), 1.29 (6) и 1.18 (7).

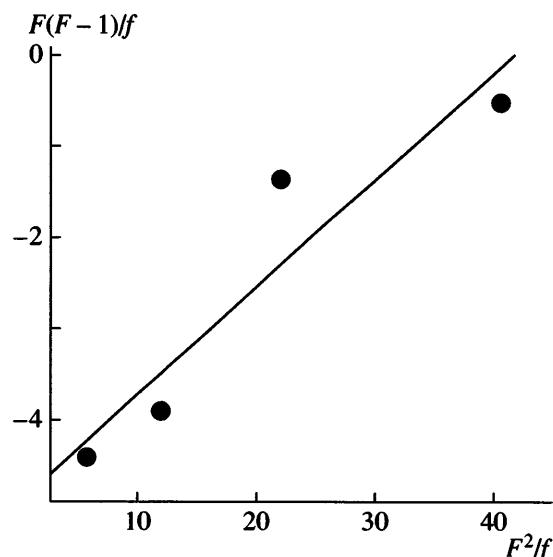


Рис. 6. Зависимость Файнемана–Росса для сополимеризации стирола (M_1) и гексена-1 (M_2) на катализитической системе $TiCl_4 \cdot Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$. $r_1 = 0.12$, $r_2 = 4.89$, $r_1r_2 = 0.59$.

$TiCl_4 \cdot Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ использовали уравнение Файнемана–Росса [36]

$$F(F - 1)/f = (F^2/f)r_1 - r_2,$$

где F и f – соответственно отношение мольных концентраций сомономеров в исходной смеси и в сополимере. Состав сополимера рассчитывали из данных спектров ЯМР 1H . Основываясь на полученных результатах, были определены константы сополимеризации стирола (r_1) и гексена-1 (r_2), которые составили 0.12 и 4.89 (рис. 6). Необходимо отметить, что близкие значения r_1 и r_2 получены для сополимеризации стирола с 5-метилгексеном-1 ($r_1 = 0.89$, $r_2 = 3.67$) на катализитической системе $\alpha\text{-}TiCl_3 \cdot AlEt_3$ при $45^\circ C$ [21]. Статистический анализ, проведенный в указанной работе, показал, что при мольном соотношении стирола и 5-метилгексена-1 в равномольной смеси мономеров 50 : 50 образующийся сополимер содержит короткие блоки поли-5-метилгексена-1 (до шести молекул), разделенных одной–двумя молекулами стирола. Если мольное соотношение стирол : 5-метилгексен-1 было 80 : 20, в сополимере образовывались короткие блоки полистирола, что хорошо согласуется с полученными в настоящей работе результатами.

Таким образом, проведенные исследования показали, что катализитическая система $TiCl_4 \cdot$

$Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ позволяет синтезировать сополимеры стирола с гексеном-1, содержащие в своем составе 15–65 мол. % звеньев стирола. Состав и структура полученных сополимеров изучены методами ДСК, спектроскопии ЯМР и ГПХ. Установлено, что сополимеры состоят из блоков преимущественно изотактических ПС и полигексена-1, а также характеризуются достаточно высокой молекулярной массой ($M_w \sim 1 \times 10^6$ – 1.8×10^6) и относительно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.2$ – 2.7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Longo P., Grassi A., Oliva L. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 10. S. 2387.
2. Ren J., Hatfield G.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 7. P. 2588.
3. Oliva L., Mazza S., Longo P. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 10. P. 3115.
4. Wu Q., Ye Z., Gao Q., Lin S. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 8. P. 1715.
5. Longo P., Proto A., Oliva P., Sessa I., Zambelli A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 13. P. 2697.
6. Xu G., Lin S. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 685.
7. Sernetz F.G., Mülhaupt R., Amor F., Eberle T., Okuda J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 8. P. 1571.
8. Arai T., Ohtsu T., Suzuki S. // Macromol. Rapid Commun. 1998. V. 19. № 6. P. 327.
9. Skeril R., Sindelar P., Salajka Z., Varga V., Cisarova I., Pinkas J., Horacek M., Mach K. // J. Macromol. Catalysis A. 2004. V. 224. № 1–2. P. 97.
10. Yokota K., Kohsaka T., Ito K., Ishihara N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 21. P. 5041.
11. Rabagliati F.M., Cancino R.A., Martinez de Ilarduya A.M., Munoz-Guerra S. // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 5. P. 1013.
12. Capacchione C., Proto A., Ebeling H., Mulhaupt R., Okuda J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 6. P. 1908.
13. Kirillov E., Razavi A., Carpentier J.-F. // J. Macromol. Catalysis, Chemical. 2006. V. 249. P. 230.

14. Черновская Р.П., Лебедев В.П., Минскер К.С., Разуваев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1964. Т. 6. № 7. С. 1313.
15. Разуваев Г.А., Минскер К.С., Шапиро И. // Высокомолек. соед. А. 1962. Т. 4. № 12. С. 1833.
16. Lin S., Xu G. // Polymer. 1996. V. 37. № 3. P. 421.
17. Talapatra S., Rao P.V.C., Ravindranathan M. // Eur. Polym. J. 1998. V. 35. № 6. P. 1073.
18. Soga K., Yanagihara H. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 7. P. 2875.
19. Overberger C.G., Miyamichi K. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. P. 2021.
20. Baker B., Tait P.J.T. // Polymer. 1967. V. 8. P. 225.
21. Anderson I.H., Burnett G.M., Tait P.J.T. // J. Polym. Sci. 1962. V. 56. P. 391.
22. Kissin Yu.V., Goldfarb Yu.A., Krentsel B.A., Uyliem H. // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. № 3. P. 487.
23. Rabagliati F.M., Cancino R.A., Rodriguez F.J. // Polym. Bull. 2001. V. 46. № 6. P 427.
24. Gao F., Lin S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 14. P. 2909.
25. Gaponik L.V., Antipova A.M., Morozova T.K., Mardykin V.P. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. P. 1975.
26. Антипова А.М., Морозова Т.К., Гапоник Л.В., Мардыкин В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 182.
27. Василенко И.В., Костюк С.В., Гапоник Л.В., Капущкий Ф.Н. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 2. С. 295.
28. Мардыкин В.П., Гапоник Л.В., Морозова Т.К. // Весці АН БССР. Сер. хім. науок. 1987. № 2. С. 67.
29. Ришина Л.А., Галашина Н.М., Недорезова П.М., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Баранов А.О., Оптов В.А., Kissin Yu.V. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1493.
30. Ечевская Л.Г., Захаров В.А., Семиколенова Н.В., Микенас Т.Б., Соболев А.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 3. С. 390.
31. Schellenberg J., Tomotsu N. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 9. P. 1925.
32. Asakura T., Demura M., Nishiyama Y. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 9. P. 2334.
33. Asanuma T., Nishimori Y., Ito M., Uchikawa N., Shiomura T. // Polym. Bull. 1991. V. 25. № 5. P. 567.
34. Kothandaraman H., Saroja Devi M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 7. P. 1283.
35. Сигаева Н.Н., Широкова Е.А., Муллагалиев И.Р., Ионова И.А., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1269.
36. Fineman F., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 2. P. 259.

Copolymerization of Styrene and 1-Hexene with a $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3 \cdot \text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ Catalytic System

I. V. Vasilenko, S. V. Kostyuk, L. V. Gaponik, and F. N. Kaputskii

Research Institute of Physicochemical Problems, Belarusian State University,
Leningradskaya ul. 14, Minsk, 220030 Belarus

e-mail: kostjuk@bsu.by

Abstract—The copolymerization of styrene and 1-hexene with the $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3 \cdot \text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ catalytic system has been investigated. The microstructure of polymer chains, molecular-mass characteristics, and thermophysical properties of the resulting copolymers have been studied. These copolymers contain 15 to 65 mol % styrene and mostly consist of isotactic polystyrene and poly(1-hexene) blocks.