

УДК 541.64:547.313.3

## НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА В СРЕДЕ ЖИДКОГО ПРОПИЛЕНА НА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ<sup>1</sup>

© 2008 г. П. М. Недорезова, А. А. Ковальчук, А. М. Аладышев,  
А. Н. Клямкина, В. И. Цветкова

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

Дан краткий обзор исследований гомо- и сополимеризации пропилена с этиленом и высшими олефинами (бутеном-1, гексеном-1, 4-метилпентеном-1, октеном-1) в среде жидкого пропилена под действием гомогенных металлоценовых катализаторов различного типа. Обсуждаются основные кинетические закономерности процессов и свойства синтезированных полимеров. Описаны оптимальные условия получения с высокой активностью изотактического, синдиотактического, гемиизотактического и стереоблочного ПП. Показана перспективность использования комбинированного сокатализатора – полиметилалюмоксана совместно с  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ . При сополимеризации пропилена с этиленом в зависимости от типа используемого катализатора образуются сополимеры с блочным, статистическим или близким к альтернантному распределением звеньев сомономеров в полимерной цепи. Показано, что сополимеризация пропилена с высшими олефинами в массе мономера на высокоактивных стерически затрудненных изоспецифических каталитических системах носит идеальный характер с константами сополимеризации  $r_1 \approx r_2 \approx 1$ , т.е. состав сополимера при всех соотношениях равен составу мономерной смеси. Проведенные исследования показали перспективность синтеза гомо- и сополимеров пропилена в массе мономера при использовании современных гомогенных катализаторов для высокоэффективного получения как традиционных, так и новых полимерных материалов с уникальным набором физико-механических и теплофизических свойств.

### ВВЕДЕНИЕ

В течение долгого времени гомогенные катализитические системы считались малоэффективными для получения стереорегулярных полиолефинов. Так, известные катализаторы на основе циклопентадиенильных производных титана  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ , активированные  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$  или  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , проявляют низкую активность при полимеризации этилена и не приводят к образованию высокомолекулярного ПП. Их рассматривали главным образом как удобные объекты для исследования механизма действия металлокомплексных катализаторов [1–3]. В дальнейшем для исследования основных закономерностей полимеризации этилена и пропилена на металлокомплексных ка-

тализаторах были предложены гомогенные катализитические системы на основе ацетилацетонатов титана и ванадия [4, 5]. Обнаружено, что при использовании  $\text{Ti}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2\text{--AlEt}_2\text{Cl}$  в определенных условиях можно получить с небольшими скоростями ПП со средней степенью изотактичности. На основании анализа результатов сделан вывод об образовании полиядерных соединений титана, активных в полимеризации пропилена [6].

Дальнейшее развитие катализаторов для синтеза ПП на гомогенных системах связано с открытием новых высокоактивных стерически затрудненных стереоспецифических металлоценов на основе комплексов Ti, Zr, Hf, активированных полиметилалюмоксаном или другими активаторами [7–9]. Эти катализаторы вследствие однотипности активных центров обеспечили возможность получения полимеров с узким ММР и однородных по композиционному составу сополимеров. В ряде обзоров достаточно подроб-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32566, 05-03-32872, 06-03-81036 Бел-а).

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

но описаны особенности катализа на металлоценовых системах, наиболее вероятные механизмы протекания процессов полимеризации и свойства образующихся полимеров [10–13].

Установлено, что, меняя структуру металлоцена (МЦ), природу лигандов, тип симметрии стерически затрудненных *анса*-металлоценов, можно получать с различными свойствами изотактический ПП, а также другие стереоизомеры ПП. Ewen сформулировал правило симметрии, устанавливающее взаимосвязь между структурой катализатора-предшественника и микроструктурой ПП, синтезируемого на его основе [14]. Так, с использованием *анса*-металлоценов  $C_2$ -симметрии можно синтезировать изотактический ПП с содержанием пентад *mmmm* до 99%,  $C_s$ -симметрии – синдиотактический ПП с содержанием пентад *gtt* до 98%,  $C_{2v}$ -симметрии – атактический ПП,  $C_1$ -симметрии в зависимости от типа лигандов и заместителей в них – гемизотактический, изотактический или стереоблочный ПП. Принципиальное значение для развития металлоценового катализа имели работы Spaleck с соавторами, которые установили что при использовании рац-форм бисинденильных цирконоценов с силилиденовым мостом введение алкильных заместителей в положение 2 приводит к резкому росту ММ, а введение ароматических заместителей в положение 4 увеличивает изотактичность ПП и скорость полимеризации пропилена [15].

К настоящему времени синтезировано и исследовано в процессах гомо- и сополимеризации олефинов большое число мостичных и немостичных МЦ на основе ранних переходных металлов (Zr, Ti, Hf), содержащих незамещенные и замещенные цикlopентадиенильные, инденильные, флуоренильные и другие лиганды. В большинстве работ принят механизм формирования активных центров, основанный на концепции А.Е. Шилова и Ф.С. Дьячковского, включающий стадии алкилирования и ионизации соединения переходного металла с образованием координационно-ненасыщенных положительных ионов, содержащих активную связь металл–углерод [16].

На основе представлений о катионной природе активных центров разработаны также способы активации МЦ с применением боратов, образующих слабо координирующиеся анионы типа

$B(C_6F_5)_4^-$  или  $RB(C_6F_5)_3^-$ . Близкие к стехиометрическим соотношения алкилметаллоцена и борного активатора в сочетании с  $(i\text{-}Bu)_3Al$  обеспечивают высокую активность в процессах гомо- и сополимеризации олефинов, сравнимую с активностью катализитических систем на основе МАО.

Для гомогенных МЦ катализаторов в отличие от гетерогенных обнаружено существенное влияние условий полимеризации (температуры, природы растворителя, концентрации мономера) на стерео- и региоструктуру полимеров. Так, повышение концентрации мономера при синтезе изотактического и синдиотактического ПП на металлоценах  $C_2$ - и  $C_s$ -симметрии способствует увеличению степени регулярности полимера, а при синтезе стереоблочного ПП на металлоценах  $C_1$ -симметрии приводит к уменьшению регулярности ПП [17, 18].

Полимеры, синтезированные на МЦ катализаторах, по сравнению с полимерами, полученными на традиционных гетерогенных катализаторах, характеризуются более равномерным распределением стерео- и региошибок, коротко- и длинноцепных разветвлений и сомономерных звеньев в основной полимерной цепи, что открывает новые возможности для получения полиолефинов с улучшенными характеристиками. Использование новых МЦ позволяет повысить выход полимеров в ~10–30 раз по сравнению с промышленными катализаторами Циглера–Натта, а также улучшить механические и теплофизические свойства полимеров, в том числе регулировать ударную прочность, твердость и молекулярно-массовые характеристики материалов. В настоящее время уже осуществляется промышленное получение большого ряда новых материалов с использованием МЦ катализаторов. Ведущие мировые компании – лидеры в области производства полимеров (“Exxon”, “Dow”, “Basell”, “Fina”, DSM, “Mitsui”, “Bayer AG” и другие) – создали технологии производства полимеров с использованием этих катализаторов.

В настоящее время одним из основных и непрерывно развивающихся процессов получения ПП является синтез в массе мономера. Перспективность гомо- и сополимеризации в среде жидкого пропилена показана в 60-х годах в работах

Н.М. Чиркова с сотрудниками [19–21]. Работ по синтезу ПП и сополимеров пропилена в среде жидкого мономера на МЦ катализаторах мало [22, 23]. Известно, что получение полимеров пропилена в массе пропилена на этих катализаторах прежде всего приводит к максимальному выходу и максимально возможной для данного катализатора ММ [24]. Особенность наших работ – исследование основных закономерностей гомо- и сополимеризации пропилена с этиленом или высшими олефинами в среде жидкого пропилена в режиме полного заполнения реактора мономером, что позволяет следить за изменением активности катализических систем в ходе полимеризации.

Данная работа является обобщением полученных нами результатов по синтезу полимеров пропилена в массе мономера на МЦ катализаторах различного типа. *Анса*-металлоцены были синтезированы в МГУ им. М.В. Ломоносова на химическом факультете в лаборатории координационных металлоорганических соединений под руководством Д.А. Леменовского, а немостичные бисинденильные МЦ в ИПХФ (Черноголовка) в лаборатории катализа полимеризационных процессов под руководством Н.М. Бравой.

В работе использовали большой ряд МЦ, в том числе *анса*-металлоцены  $C_2$ -симметрии *рац*- $X\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$  ( $X = \text{Me}_2\text{Si}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{Me}_2\text{C}$ ) (МЦ-1, МЦ-2, МЦ-3 соответственно),  $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-Et-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (*рац* : *мезо* = 1 : 2) (МЦ-4), *рац*- $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (МЦ-5),  $C_s$ -симметрии  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  (МЦ-6),  $C_1$ -симметрии  $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCpFlu})\text{ZrCl}_2$  (МЦ-7), *рац*-[1-(9- $\eta^5$ -Flu)-2-(5,6-субцепента-2-Ме-1- $\eta^5$ -Ind)] $\text{C}_2\text{H}_4\text{JMtCl}_2$  ( $Mt = \text{Zr, Hf}$ ) (МЦ-8 и МЦ-9 соответственно), немостичные металлоцены  $(2\text{-Ph-Ind})_2\text{MtCl}_2$  ( $Mt = \text{Zr, Hf}$ ),  $(2\text{-pTol-Ind})_2\text{MtCl}_2$  ( $Mt = \text{Zr, Hf}$ ),  $(2\text{-Ph-Ind})_2\text{ZrMe}_2$  (МЦ-10–МЦ-14 соответственно).

Исследовано влияние условий гомо- и сополимеризации пропилена в массе мономера, путей активации на каталитическую активность, молекулярно-массовые характеристики, константы сополимеризации, микроструктуру, теплофизические и механические свойства образующихся полимеров. Разработанные МЦ оказались чрезвычайно эффективными для получения ПП с различной микроструктурой: высококристаллического изотактического, синдиотактического, ге-

мизотактического, эластомерного стереоблочного, двойных и тройных сополимеров [25], а также различных композиционных материалов на их основе [26].

## СИНТЕЗ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА – *изо*-, *синдио*-, *ГЕМИЗОТАКТИЧЕСКОГО,* *СТЕРЕОБЛОЧНОГО НА ГОМОГЕННЫХ* *МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ*

### *Изотактический ПП*

Для синтеза изотактического ПП были использованы МЦ  $C_2$ -симметрии. Как известно, у этих катализаторов два активных места эквивалентны и стереохимическая природа активных центров сохраняется как при прямом внедрении мономера, так и при миграционном росте полимерной цепи. Исследован большой ряд *анса*-металлоценов  $C_2$ -симметрии, отличающихся природой мостика, заместителями в мостике, содержащих незамещенные и замещенные в положении 2 и 4 инденильные лиганды [27–29]. В работе были использованы металлоцены, представляющие собой как чистую *рац*-форму МЦ, так и смеси *рац*- и *мезо*-форм.

При исследовании влияния различных путей формирования каталитических систем на активность и свойства образующегося ПП формирование каталитических систем проводили различными способами.

1. МЦ, растворенный в толуоле, вводили в реактор, заполненный жидким пропиленом, содержащим необходимое количество МАО.

2. МЦ, растворенный в 10%-ном толуольном растворе МАО, вводили в реактор, заполненный жидким пропиленом, содержащим дополнительное количество МАО.

3. МЦ, растворенный в 10%-ном толуольном растворе МАО, вводили в реактор, заполненный жидким пропиленом, содержащим  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ .

4. МЦ, растворенный в толуоле, вводили в реактор, заполненный жидким пропиленом, содержащим  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ . После этого вводили  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  при соотношении  $\text{B} : \text{Zr} = 1.2$ .

Формирование каталитических систем по способам 3 и 4 обеспечивает возможность значительного уменьшения (способ 3) или полного исключе-

Таблица 1. Полимеризация пропилена в массе на МЦ катализаторах различного типа, активированных МАО

МЦ	ПП	Температура синтеза, °С	Активность, кг ПП/ммоль Mt (Zr, Hf) ч	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$T_{пл}$ , °С	$D_{998}/D_{973}$	mmmm, %	ппп, %
МЦ-1	Изотактический	50	130	58	2.1	144	0.90	83	2
МЦ-2	»	50	75	37	1.7	141	0.84	—	—
МЦ-3	»	50	136	63	3.0	134	0.80	—	—
МЦ-4	»	60	427	690	2.9	163	0.95	97	0.1
МЦ-5	»	60	485	770	2.2	162	0.98	98	0.1
МЦ-6	Синдиотактический	60	120	465	3.2	138	—	0.3	83.5
МЦ-7	Гемиизотактический	60	21	52	2.0	—	—	16	19.5
МЦ-8	Стереоблок	50	25	146	1.9	123	0.33	34	3.4
МЦ-9	»	50	6	177	1.8	80	0.42	40	2.2
МЦ-10	»	30	3.7	145	3	150	0.30	32	2.2
МЦ-11	»	30	1.7	190	2.8	—	0.15	12	3.2
МЦ-12	»	30	2.3	360	4.5	151	0.41	36	2.4
МЦ-13	»	30	0.5	60	2.1	—	0.15	—	—
МЦ-14	»	30	1.8	230	2.8	—	0.26	28	2.3

Примечание. Параметры стереорегулярности ПП определяли из соотношения интенсивности полос поглощения  $D_{998}/D_{973}$  (макротактичность), характеризующего долю пропилена в изотактических последовательностях длиной 11–13 единиц, согласно работе Kissin Yu.V. Isospecific Polymerization of Olefins. New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.

чения дорогостоящего МАО (способ 4). Показано, что условия формирования влияют на активность катализатора, характер кинетических кривых и на свойства синтезированного ПП. Максимальный выход наблюдался при использовании способа 1. При применении способов 3 и 4 максимальная активность была в начальный период, после чего происходила дезактивация, особенно резкая при формировании по способу 4 [30]. Интересно отметить, что системы на основе МЦ с замещенными бисинденильными лигандами (МЦ-4 и МЦ-5) практически не активны при полимеризации в массе пропилена при формировании комплексов по способу 3. Однако при полимеризации в среде толуола или гептана каталитическая система на основе МЦ-5 при таком же способе формирования проявляет высокую активность [31]. Разницу в поведении каталитических систем в различных средах можно объяснить разной природой активных центров, образующихся при их формировании в среде растворителя или жидкого пропилена.

Показано, что активность и стереоспецифичность синтезированного изотактического ПП за-

висят от условий предварительной активации исходного МЦ. Так, при увеличении соотношения Al : Zr (МЦ-4, МЦ-5) на этой стадии от 200 до 2000 активность возрастает почти в 3 раза и степень макротактичности полимера изменяется от 94 до 98%. Полученные данные можно объяснить различной структурой комплексов, образующихся при разных соотношениях Al : Zr [32].

С использованием ряда *анса*-металлоценов синтезирован изотактический ПП с  $T_{пл}$  между 140 и 165°C, узким ММР (2–3), характеризующийся низким содержанием фракции, растворимой в *n*-гептане при комнатной температуре (меньше 0.5%). Соответствующие данные представлены в табл. 1. Формирование каталитических комплексов проводили по способу 1.

Как видно из табл. 1, при использовании МЦ-4 и МЦ-5 с замещенными бисинденильными лигандами получен высокомолекулярный изотактический ПП с  $T_{пл} = 162$ –163°C. Активность системы на основе  $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-Et-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (*рац* : *мезо* = 1 : 2)–МЦ-4, сформированной в оптимальных условиях, мало отличается от активности системы на основе *рац*- $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  –

**Таблица 2.** Термофизические и деформационно-прочностные характеристики изотактического ПП, синтезированного на МЦ-4/МАО, МЦ-5/МАО и титан-магниевом катализаторе (температура полимеризации 60°C, скорость растяжения 50 мм/мин)

Кatalитическая система	$D_{998}/D_{973}$	Степень кристалличности, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$E, \text{МПа}$	$\sigma_t, \text{МПа}$	$\epsilon_t, \%$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\epsilon_p, \%$
МЦ-4/МАО	0.95	55	162	1830	35.6	8.0	39.6	530
МЦ-5/МАО	0.98	65	161	1800	38.8	8.1	26.7	130
(Ti/Mg · D <sub>1</sub> ) + Et <sub>3</sub> Al + D <sub>2</sub>	0.96	48	163	1550	37.3	8.3	34.0	500

Примечание. Здесь и в табл. 3 в качестве доноров D<sub>1</sub> и D<sub>2</sub> – дибутилфталат и силан соответственно.

МЦ-5. Таким образом, было показано, что использование МЦ, представляющих собой смесь *рац*- и *мезо*-форм, позволяет с очень высокими скоростями синтезировать высокомолекулярный изотактический ПП и тем самым исключить стадию выделения чистого *рац*-изомера при синтезе катализатора.

Понижение температуры полимеризации приводит к увеличению ММ изотактического ПП. При изменении температуры полимеризации от 80 до 10°C на МЦ-5/МАО был получен изотактический ПП с  $M_w = (4 \times 10^5) - (3 \times 10^6)$ . Влияние температуры полимеризации на ММ “металлоценового” полимера, в отличие от ПП, синтезированного на гетерогенных катализаторах, обычно объясняется большей подвижностью лигандов в гомогенных системах и значительным ускорением реакций ограничения роста цепи при более высоких температурах. Для систем на основе МЦ *C<sub>2</sub>*-симметрии наблюдается рост изотактичности ПП при увеличении концентрации мономера. Такие эффекты не характерны для изоспецифических титан-магниевых катализаторов.

Исследована возможность регулирования ММ изотактического ПП путем варьирования концентрации водорода. Показано, что чувствительность МЦ систем к водороду намного выше, чем для титан-магниевых катализаторов. При одной и той же концентрации водорода ММ полимера, полученного на МЦ, уменьшается более резко, чем для ПП, синтезированного на титановом катализаторе. При этом при одной и той же ММ показатель текучести расплава “металлоценового” полимера значительно выше, чем “титанового” ПП.

В табл. 2 приведены физико-механические характеристики изотактического ПП, синтезиро-

ванного на замещенных МЦ, и для сравнения аналогичные данные для изотактического ПП, полученного на промышленном титан-магниевом катализаторе. При использовании МЦ синтезирован высокомолекулярный изотактический ПП с  $T_{\text{пл}}$ , типичной для изотактического ПП, полученного с использованием гетерогенного титан-магниевого катализатора. МЦ с однородными активными центрами обеспечивают синтез ПП с узким ММР и однородным распределением дефектов в полимерных цепях. Однородность полимерных цепей приводит к более высокой кристалличности и жесткости ( $E = 1700 - 2000 \text{ МПа}$ ), меньшей эластичности полимера. Увеличение доли аморфной фазы в изотактическом ПП, синтезированном на МЦ, представляющем собой смесь *рац*- и *мезо*-изомеров, обеспечивает синтез полимера, сочетающего высокий модуль упругости с высокой эластичностью.

Особенности морфологии ПП, синтезированного на МЦ, должны привести к различной газопроницаемости полимеров. Показано, что изотактический ПП обладает пониженной газопроницаемостью и повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции [33]. Известно, что процесс окисления протекает преимущественно в аморфной фазе полимеров. Так как “металлоценовый” изотактический ПП обладает более однородным строением кристаллических областей и, как следствие этого, более однородной структурой межкристаллических проходных цепей, его аморфная фаза менее доступна для протекания реакций окисления, поэтому образцы ПП, полученные на гомогенных МЦ и гетерогенных титановых катализаторах, отличаются по устойчивости к действию кислорода воздуха.

“Металлоценовый” ПП характеризуется низким содержанием примесей, в частности хлора, и

Таблица 3. Кинетические параметры процесса полимеризации пропилена в массе мономера

Катализатор	ПП	$k_p/k_o^M$	$k_p/k_o^H$	$k_o^H/k_o^M$	$E_{\text{эфф}}, \text{кДж/моль}$	$(E_p - E_o^M), \text{кДж/моль}$
МЦ-1/МАО	Изотактический ПП	480	62	7.8	32.7	-13.1
МЦ-4/МАО	»	4350	3	1450	42.2	-35.5
МЦ-6/МАО	Синдиотактический ПП	3450	7.5	460	44.3	-12.5
$(\text{Ti}/\text{Mg} \cdot \Delta_1) + \text{Et}_3\text{Al} + \Delta_2$	Изотактический ПП	8000	21	385	4.2	-

может быть использован в качестве упаковочного материала в пищевой промышленности.

### Синдиотактический ПП

Одной из наиболее интересных особенностей МЦ систем является возможность высокоэффективного синтеза синдиотактического ПП. Современные *анса*-металлоцены  $C_s$ -симметрии позволяют получать синдиотактический ПП с большим выходом (до  $10^5$  кг/(моль Zr ч) и высокой степенью синдиотактичности (до 99%) [34, 35]. Активные центры, образующиеся при использовании МЦ  $C_s$ -симметрии, содержат два неэквивалентных координационных места, доступных для миграционной полимеризации олефинов.

Нами подробно изучена полимеризация пропилена в массе мономера на МЦ  $C_s$ -симметрии  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  [27, 36]. Исследованы пути активации синдиоспецифического катализатора. Показано, что формирование каталитической системы  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  в среде жидкого пропилена при низкой температуре ( $10^\circ\text{C}$ ) или в присутствии  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$  приводит к образованию наиболее однородных активных центров и получению полимера с ММР, равным двум. Рассмотрена возможность регулирования ММ полимера с использованием водорода.

Синтезированный синдиотактический ПП характеризуется следующими свойствами:  $T_{\text{пл}} = 130\text{--}150^\circ\text{C}$ , напряжение при пределе текучести  $\sigma_t = 19\text{--}21 \text{ МПа}$ , модуль упругости при разрыве  $E = 700\text{--}900 \text{ МПа}$ , удлинение при разрыве  $\varepsilon_p = 100\text{--}400\%$ , ударная прочность с надрезом 60–625 Дж/м при  $M = (1.5\text{--}5.0) \times 10^5$  соответственно. Особенностью синдиотактического ПП является низкая скорость кристаллизации.

Материалы на основе синдиотактического ПП наряду с повышенной ударной прочностью и эла-

стичностью характеризуются высокой прозрачностью и повышенной устойчивостью к  $\gamma$ -облучению, что определяет перспективность использования синдиотактического ПП при изготовлении изделий медицинского назначения.

Для исследованных нами катализитических систем проведен анализ данных о влиянии температуры полимеризации и концентрации водорода на активность и молекулярно-массовые характеристики изотактического ПП и синдиотактического ПП. Были рассчитаны (табл. 3) значения эффективной энергии активации, разница между энергией активации реакций роста и ограничения полимерной цепи на мономере ( $\Delta E = E_p - E_o^M$ ) и соотношения констант  $k_p/k_o^M$ ,  $k_p/k_o^H$  и  $k_o^H/k_o^M$  по уравнению

$$1/P_n = k_o^M/k_p + k_o^{Zr}/k_p C_m + k_o^H C_H/k_p C_m.$$

Для сравнения в этой же таблице представлены аналогичные данные для полимеризации пропилена в массе мономера на титан-магниевом катализаторе [37]. Как видно, величина  $\Delta E$  для системы, в которой был использован МЦ с замещенными инденильными лигандами (МЦ-4/МАО) составляет 35.5 кДж/моль, что значительно выше аналогичного значения (13.1 кДж/моль), полученного для системы МЦ-1/МАО, в которой был использован МЦ с незамещенными инденильными лигандами. Более высокое значение  $\Delta E$  соответствует более высокой ММ изотактического ПП, синтезированного на системе МЦ-4/МАО.

Видно, что значения отношения констант скорости роста и передачи на водород для высокоактивных МЦ систем (МЦ-4/МАО и МЦ-6/МАО) достаточно низкие (3.0–7.5), в то время как для титан-магниевой каталитической системы это отношение около 20. Приведенные данные соответствуют более эффективному влиянию водорода

на молекулярную массу ПП, синтезированного на МЦ катализаторах.

### *Гемиизотактический ПП*

Впервые возможность получения гемиизотактического ПП появилась только с разработкой МЦ  $C_1$ -симметрии. В полимерную цепь этого ПП в изотактические последовательности входит каждый четный (или нечетный) асимметрический атом углерода, а нечетные (или четные) атомы углерода имеют произвольную конфигурацию.

При использовании МЦ-7/МАО определены условия получения в массе пропилена полимера со структурой, близкой к идеальной структуре гемиизотактического ПП, в которой соблюдается следующее соотношение метильных пентад (данные ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии): mmmm : mmrrr : rmmrr : mmrrr : mmrrm : rmrrr : rrtr : rrtrr : mrrrr = 3 : 2 : 1 : 4 : 0 : 0 : 3 : 2 : 1 [27].

Гемиизотактический ПП представляет собой аморфный материал. Исследованы термодинамические характеристики этого полимера [38]. Показано, что при введении 50–100 мг гемиизотактического ПП на 1 л нефти температура застывания снижается с +16 до  $-4^\circ\text{C}$ , т.е. такой полимер можно использовать в качестве депрессорной присадки к нефтям.

На основе данных об активности исследованных МЦ каталитических систем в гомополимеризации пропилена в массе и о молекулярно-массовых характеристиках полученных полимеров можно рассчитать время роста полимерной цепи, время внедрения одной молекулы пропилена и количество полимерных молекул на молекулу МЦ. Если предположить, что практически все молекулы МЦ активны [39], то при исследованных нами условиях одна молекула МЦ производит 500–10000 молекул ПП в час, время роста молекулы ПП составляет 1–6 с, а время внедрения одного мономерного звена – менее  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  с.

### *Стереоблочный эластомерный ПП*

МЦ каталитические системы открывают также новые возможности для селективного получения стереоблочного ПП, обладающего эластомерными свойствами. Эластомерные материалы

характеризуются способностью быстро растягиваться и сокращаться, проявлять в растянутом состоянии высокую прочность и высокий модуль упругости и возвращаться к исходным размерам при снятии нагрузки. Свойства таких материалов определяются образованием в них химических или физических сеток. Уникальные свойства эластомерного ПП, получаемого на МЦ катализаторах, определяются наноразмерными кристаллитами, формирующими полимерную сетку.

Интерес к эластомерному стереоблочному ПП связан с возможностью синтеза термопластичного материала в одном реакторе с использованием одного мономера, что имеет очевидные преимущества по сравнению с процессами, требующими применения по крайней мере двух мономеров. Существует несколько типов гомогенных МЦ каталитических систем, эффективных в синтезе эластомерного ПП. Основные типы каталитических систем для получения эластомерного ПП следующие: *анса*-металлоцены  $C_1$ -симметрии; бисиндиенильные 2-арилзамещенные МЦ “осциллирующего” типа; “гибридные” металлоценовые системы, в которых используются несколько типов МЦ одновременно. В настоящее время широко развиваются работы по синтезу эластомерного ПП на гомогенных пост-металлоценовых каталитических системах [40, 41].

Большой цикл работ проделан по использованию немостичных бисиндиенильных цирконоценов с фенильным заместителем в 2-положении в комбинации с МАО для синтеза эластомерного ПП (“осциллирующие” катализаторы) [42–44]. Рентгеноструктурное исследование показало, что комплексы такого типа существуют в виде двух изомеров вращения относительно связи металл–*гапто*-связанный лиганд. В ходе роста полимерной цепи происходит многократная изомеризация комплекса из изоспецифической *рац*-формы в аспецифическую *мезо*-форму. Внедрение пропилена за время существования *рац*-формы активного центра приводит к образованию изотактической последовательности, а внедрение пропилена на *мезо*-форме активного центра – к образованию атактического блока. Таким образом, полимерная цепь, растущая на “осциллирующем” активном центре, имеет стереоблоочное строение. При этом длина изотактических последовательностей невелика, и стереоблочный ПП, полученный на МЦ такого типа, обладает низкой степен-

**Таблица 4.** Влияние условий полимеризации пропилена и природы активаторов на выход и свойства ПП, полученного с использованием МЦ-8, активированного комбинированным сокатализатором МАО +  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$  (температура полимеризации 50°C, объем реактора 0.4 л)

МЦ × 10 <sup>6</sup> , моли	Мольное соотношение		Время опыта, мин	Выход, г	Активность, кг ПП ммоль Zr ч	$D_{998}/D_{973}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
	Al(MAO) Zr	Al( $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ ) Zr						
0.74	4640	—	60	20	23	0.24	126	2.2
1.53	300	1050	60	40	27	0.25	235	3.2
1.27	300	750	60	36	28	0.22	240	2.8
2.5	300	220	40	50	30	0.36	200	3.3

нью кристалличности. Регулярность ПП, синтезированного на МЦ “осцилирующего” типа, определяется соотношением скоростей роста и изомеризации, поэтому повышение концентрации мономера приводит к увеличению регулярности ПП. Изотактические последовательности выполняют функцию физических сшивок между макромолекулами под действием нагрузки. В табл. 1 представлены значения активности и некоторые свойства ПП, синтезированного на катализаторах данного типа (МЦ-10–МЦ-14). Как следует из таблицы, комплексы на основе Zr (МЦ-10, МЦ-12) несколько более активные, чем на основе Hf (МЦ-11, МЦ-13). Обычно это объясняется более высокой энергией связи Hf–C по сравнению со связью Zr–C, что затрудняет координацию и внедрение мономера. Разработаны оптимальные условия получения материала с хорошими эластомерными свойствами [45, 46]. Показано, что деформационно-прочностные свойства определяются рядом характеристик: величиной ММ, степенью кристалличности и стереорегулярностью полученного полимера. Как показали гистерезис-тесты, после растяжения на 300% и снятия нагрузки остаточная деформация образцов ПП составляет 30–70%. Для “осцилирующего” катализатора на основе 2-PhInd<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> была обнаружена возможность активации в присутствии только  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ . Сделан вывод, что для некоторых комплексов определенной структуры функцию МАО как слабо координирующего противоиона выполняет  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$  [47, 48].

Перспективными катализаторами для синтеза эластомерного ПП являются *анса*-металлоцены  $C_1$ -симметрии, содержащие смешанные цикlopентадиенильные, инденильные и флуоренильные лиганды [49–52]. Особенность асимметрич-

ных *анса*-металлоценов – наличие двух неравнозначных мест различной стереоспецифичности в активном центре, доступных для координации мономера и роста полимерной цепи. ПП, синтезированный на МЦ такого типа, представляет собой изотактическую макромолекулу, разделенную на короткие непрерывные изотактические сегменты с регулярно возникающими ошибками.

В нашей работе были использованы *анса*-металлоцены  $C_1$ -симметрии, содержащие заместители в положении 5, 6 инденильного кольца. Были исследованы основные закономерности полимеризации пропилена в массе в присутствии синтезированных по оригинальным методикам металлокомплексов МЦ-8 и МЦ-9, активированных МАО или смесью МАО и  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$  [53]. В отличие от МЦ  $C_2$ - и  $C_s$ -симметрии повышение температуры реакции приводит к росту стереорегулярности и кристалличности ПП на МЦ такого типа, а повышение концентрации мономера увеличивает вероятность внедрения мономера на неселективной координационной вакансии, что приводит к снижению изотактичности ПП. Показано, что использование  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$  в сочетании с МАО позволяет снизить концентрацию алюминийорганического соединения до 0.26 г/л (табл. 4). Видно, что в присутствии  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$  молекулярная масса ПП увеличивается, что указывает на участие алюминийорганических соединений в реакциях ограничения роста полимерной цепи.

Образцы, сочетающие высокую ММ и умеренную изотактичность, проявляют высокие эластомерные и прочностные свойства. В табл. 5 представлены некоторые физико-механические характеристики ПП, синтезированного на исследованном нами МЦ-8  $C_1$ -симметрии. Видно,

**Таблица 5.** Деформационно-прочностные характеристики полимеров, синтезированных в среде жидкого пропилена на МЦ-8/МАО и МЦ-10/МАО

МЦ	$T_g$ , °C	$D_{998}/D_{973}$	Степень кристалличности, %	$E$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$\epsilon_{300}$ , %
МЦ-8	30	0.25	0	3.4	>1.4	>1750	19
	50	0.33	12.3	21.6	9.1	880	43
	50*	0.22	7.0	7.2	8.1	1000	10.8
	70	0.58	37.5	324	19.1	740	62
МЦ-10	30	0.26	5.6	9.2	4.8	880	68

\* Активация МЦ-8 комбинированным сокатализатором (МАО + триизобутилалюминий) по способу 3.

что эластомерные свойства ПП улучшаются при понижении температуры полимеризации. Более стереорегулярные образцы ПП с высокой степенью кристалличности характеризуются большей прочностью, модулем упругости и остаточным удлинением. Хорошими эластомерными свойствами обладают также образцы ПП, полученные при активации  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ , остаточная деформация после растяжения на 300% составляет всего 10.8%.

Для сравнения в табл. 5 приведены также свойства эластомерного ПП, синтезированного на "осцилирующем" катализаторе МЦ-10. Более высокое остаточное удлинение ПП при низких значениях стереорегулярности и степени кристалличности можно объяснить тем, что в этом случае изотактические блоки в полимерной цепи обладают более регулярным строением. Полимеры, синтезированные на "осцилирующих" катализаторах (МЦ-10–МЦ-14), имеют более высокую  $T_g$  и кристаллизуются в  $\alpha$ -модификацию, в то время как в полимерах, полученных на МЦ-8 и МЦ-9, наблюдаются низкие  $T_g$  и кристаллизация в виде  $\gamma$ -модификации ПП.

**Таблица 6.** Константы сополимеризации пропилена с этиленом в массе пропилена для МЦ катализаторов различного типа

Каталитическая система	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$
МЦ-1/МАО	4.3	0.22	0.95
МЦ-4/МАО	3.5	0.34	1.6
МЦ-5/МАО	1.9	1.1	2.1
МЦ-8/МАО	5.7	0.03	0.2
МЦ-9/МАО	3.1	0.1	0.3

Таким образом, направленно регулируя условия полимеризации пропилена и природу МЦ, можно получать материалы с очень широким диапазоном свойств – от кристаллического жесткого термопластика до аморфного эластомера.

#### Этилен-пропиленовые сополимеры

Для расширения области использования ПП желательным является регулирование теплофизических характеристик, повышение его гибкости и прозрачности. Сополимеризация ПП с различными олефинами обеспечивает низкие температуры плавления и стеклования полимера, позволяет регулировать морфологию полимера.

Меняя состав и структуру МЦ, можно регулировать константы сополимеризации и получать сополимеры с различным распределением мономерных звеньев в полимерной цепи [54, 55]. В табл. 6 представлены значения констант сополимеризации для ряда исследованных нами катализаторических систем. Видно, что использование стерически затрудненных МЦ  $C_2$ -симметрии приводит к синтезу блочных сополимеров [56], МЦ с незамещенными лигандами – статистических сополимеров [57], а на МЦ  $C_1$ -симметрии образуются сополимеры, для которых характерна тенденция к альтернативному распределению звеньев [58]. Все сополимеры характеризуются узким ММР и однородностью по композиционному составу. При сополимеризации пропилена с этиленом на системах МЦ-4/МАО, МЦ-5/МАО, МЦ-8/МАО молекулярная масса сополимера уменьшается по сравнению с ММ гомополимера, на системе МЦ-9/МАО практически не меняется, а при использовании системы МЦ-1/МАО увеличивается.

Характер распределения сомономерных звеньев в полимерной цепи оказывает большое влияние на теплофизические и физико-механические характеристики материала. Включение звеньев второго мономера в макроцепь ПП приводит к значительному снижению степени кристалличности и температуры плавления сополимера, что обусловлено уменьшением длины и стереорегулярности кристаллизующихся последовательностей пропиленовых звеньев. При этом для сополимеров, синтезированных на МЦ, это влияние более эффективно по сравнению с сополимерами, полученными на гетерогенных титан-магниевых катализаторах [59]. При введении этилена заметно увеличивается эластичность сополимеров.

В отличие от сополимеров, образующихся при использовании титан-магниевых катализаторов, сополимеры, полученные на МЦ катализаторах, характеризуются меньшим количеством растворимых фракций и не содержат низкомолекулярных фракций, обогащенных сомономером.

#### *Сополимеры пропилена с высшими $\alpha$ -олефинами*

При использовании МЦ катализаторов различие в реакционной способности этилена, пропилена, высших  $\alpha$ -олефинов, ряда других мономеров значительно меньше, чем для титановых и ванадиевых катализитических систем. Это дает возможность получать новые типы сополимеров, которые было невозможно получить ранее. Нами исследована сополимеризация пропилена с бутеном-1, гексеном-1, 4-метилпентеном-1 и октеном-1 в среде жидкого пропилена в присутствии высокоактивных анса-металлоценов  $C_2$ -симметрии МЦ-5 и  $C_s$ -симметрии МЦ-6, активированных МАО [60, 61]. Были получены сополимеры в широком диапазоне составов, определены основные закономерности влияния сомономера на скорость реакции сополимеризации, микроструктуру и свойства синтезированных сополимеров.

Из данных спектроскопии ИК и ЯМР  $^{13}\text{C}$  найдены значения констант сополимеризации пропилена с исследованными  $\alpha$ -олефинами. Обнаружено, что при сополимеризации на металлоцене  $C_2$ -симметрии (МЦ-5), в отличие от металлоцена  $C_s$ -симметрии (МЦ-6), для всех сомономеров  $r_1 \approx r_2 \approx 1$ . На рис. 1 представлена зависимость состава сополимеров пропилен–гексен-1, 4-метилпен-

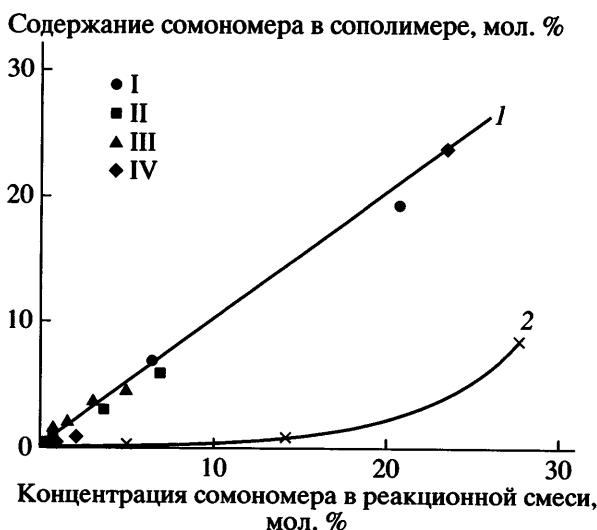


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от состава сомономерной смеси при проведении на системе МЦ-5/МАО сополимеризации пропилена с бутеном-1 (1), гексеном-1 (II), 4-метилпентеном-1 (III) и октеном-1 (IV) в массе пропилена (1) и пропилена с гексеном-1 в среде толуола (2) по данным работы [62].

тен-1 и октен-1 от состава мономерной смеси при проведении сополимеризации на системе МЦ-5/МАО в массе пропилена и аналогичные данные при сополимеризации пропилена с гексеном-1 в толуоле по данным работы [62]. Было показано, что при сополимеризации в среде толуола константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  равны 3.7 и 0.21 соответственно.

Таким образом, на высокоактивной изоспецифической системе МЦ-5/МАО сополимеризация пропилена с высшими  $\alpha$ -олефинами в массе пропилена носит азеотропный (идеальный) характер. Похожие данные были получены при сополимеризации пропилена в массе мономера с бутеном-1 и октеном-1 на системе  $\text{rac}-\text{Me}_2\text{Si}(\text{2Me-BenzInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  [63]. Разница в значениях констант сополимеризации в массе пропилена и в толуоле, очевидно, связана с различной природой активных центров, образующихся в среде растворителя и жидкого мономера. Можно полагать, что в среде жидкого пропилена мономер участвует в формировании активных центров полимеризации. Идеальный характер сополимеризации пропилена с высшими олефинами является спецификой полимеризации в массе, что важно при промышленной реализации этих процессов.

Модифицирование ПП даже небольшими добавками высших  $\alpha$ -олефинов (до 10 мол. %) влияет на регулярность полимерной цепи, молекулярно-массовые характеристики сополимера, его температуру плавления и степень кристалличности и позволяет в широких пределах варьировать баланс между жесткостью и эластичностью полимеров.

Показано, что по сравнению с введением в цепь ПП этилена введение звеньев высшего  $\alpha$ -олефина приводит к значительно более резкому изменению свойств сополимера, что проявляется даже при небольших добавках сомономера. Варьируя содержание высшего  $\alpha$ -олефина, можно синтезировать широкий спектр материалов – от типичных термопластов до эластомеров, существенно различающихся по своим характеристикам.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез гомо- и сополимеров пропилена в массе мономера с использованием МЦ катализаторов позволил не только получить с высоким выходом большой ряд разнообразных полимерных материалов, но и выявить ряд характерных особенностей, связанных с влиянием мономера на активные центры и механизм полимеризации.

Проведенные исследования показали перспективность синтеза гомо- и сополимеров пропилена в массе мономера при использовании современных МЦ катализаторов для высокоэффективного получения как традиционных, так и новых полимерных материалов с уникальным набором физико-механических и теплофизических свойств.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Breslow D.S., Newburg N.R. // J. Am. Chem. Soc.* 1957. V. 79. № 18. P. 5072.
2. Фушман Э.А., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 164. № 5. С. 1085.
3. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
4. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 4. С. 762.
5. Бокарева Н.В., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2707.
6. Недорезова П.М., Цветкова В.И. Комплексные металлорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. VIII. Черноголовка, 1980. С. 24.
7. Brintzinger H.H., Fischer D., Mulhaupt R., Rieger B., Waymouth R.M. // Angew. Chem. Int. Engl. 1995. V. 34. № 11. P. 1143.
8. Metallocene-Based Polyolefins: Preparation, Properties and Technology / Ed. by J. Scheirs, W. Kaminsky. New York: Wiley, 2000. V. 1–2.
9. Kaminsky W. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 12. P. 3907.
10. Hlatky G.G. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1374.
11. Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1253.
12. Keii T. Heterogeneous Kinetics Theory of Ziegler-Natta-Kaminsky Polymerization. Tokyo: Kodansha Springer, 2004.
13. Цветкова В.И. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1954.
14. Ewen J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 21. P. 6355.
15. Spaleck W., Kuber F., Winter A., Rohrmann J., Bochmann B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F. // Organometallics. 1994. V. 13. № 3. P. 954.
16. Dyachkovskii F.S., Shilova A.K., Shilov A.E. // J. Polym. Sci. C. 1967. V. 3. № 16. P. 2333.
17. Guerra G., Cavallo L., Moscardi G., Vacatello M., Corradini P. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 12. P. 4834.
18. Rieger B., Jany G., Fawzi R., Steimann M. // Organometallics. 1994. V. 13. № 2. P. 647.
19. Цветкова В.И., Пирогов О.Н., Лисицын Д.М., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1961. Т. 3. № 4. Р. 585.
20. Пирогов О.Н., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 10. С. 1798.
21. Далин М.А., Бахши-заде А.А., Камбаров Ю.Г., Седидов Н.М., Чирков Н.М., Цветкова В.И., Лисицын Д.М., Арутюнов И.А. А. с. 172989 СССР // Б.И. 1965. № 14.
22. Resconi L., Piemontesi F., Camurati I., Sudmeijer O., Nifant'ev I.E., Ivchenko P.V., Kuz'mina L.G. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 10. P. 2308.

23. Kaminsky W., Rabe O., Schauwienold A.M., Schupfner G.U., Hanss J., Kopf J. // *J. Organomet. Chem.* 1995. V. 497. P. 181.
24. Stebling U., Diebold J., Kirsten R., Roll W., Brintzinger H.H. // *Organometallics*. 1994. V. 13. № 3. P. 964.
25. Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Koval'chuk A.A., Galashina N.M., Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I. // Proc. Int. Olefin Polymerization Conference MOSPOL. M., 2004. P. 150.
26. Недорезова П.М., Шевченко В.Г., Щеголихин А.Н., Цветкова В.И., Королев Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 426.
27. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Аладышев А.М., Савинов Д.В., Клямкина А.Н., Оптов В.А., Леменовский Д.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 595.
28. Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Savinov D.V., Dubnikova I.L., Bravaya N.M., Borzov M.V., Krutko D.P. // *Polimery*. 1997. V. 42. № 10. P. 599.
29. Недорезова П.М., Аладышев А.М., Савинов Д.В., Векслер Э.Н., Цветкова В.И., Леменовский Д.А. // *Кинетика и катализ*. 2003. Т. 44. № 3. С. 341.
30. Недорезова П.М., Векслер Э.Н., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Оптов В.А., Брусова Г.П., Леменовский Д.А. // *Кинетика и катализ*. 2006. Т. 47. № 2. С. 248.
31. Bravaya N.M., Faingold E.E., Sanginov E.A., Panin A.N., Babkina O.N., Saratovskikh S.L., Chukanova O.N., Ryabenko A.G., Ushakov E.N. // *Progress in Olefin Polymerization Catalysts and Polyolefin Materials* / Ed. by T. Shiono, K. Nomura, M. Terano. Amsterdam: Elsevier, 2006. P.77.
32. Wieser U., Schaper F., Brintzinger H.H. // *Macromol. Symp.* 2006. V. 236. № 1. P. 63.
33. Монахова Т.В., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 4. С. 744.
34. Razavi A., Peters L., Nafpliotis L. // *J. Mol. Catal.* A. 1997. V. 115. № 7. P. 129.
35. Schwerdtfeger E.D., Miller S.A. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 16. P. 5662.
36. Aladyshev A.M., Tsvetkova V.I., Nedorezova P.M., Optov V.A., Ladygina T.A., Savinov D.V., Borzov M.V., Krutko D.P., Lemenovskii D.A. // *Polimery*. 1997. V. 42. № 10. P. 595.
37. Аладышев А.М., Исиченко О.П., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Гаврилов Ю.А., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1708.
38. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.Ф., Маркин А.В., Быкова Т.А., Недорезова П.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1177.
39. Chien C.W., Wang B.P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. № 21. P. 1539.
40. Mitani M., Furuyama R., Mohri J.I., Saito J., Ishii S., Terano H., Kashiwa N., Fujita T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 27. P. 7888.
41. Ришина Л.А., Галашина Н.М., Гагиева С.Ч., Тускаев В.А., Булычев Б.М., Белоконь Ю.Н. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 2. С. 208.
42. Coates G.W., Waymouth R.M. // *Science*. 1995. V. 267. № 2. P. 217.
43. Бравая Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И. // *Успехи химии*. 2002. Т. 71. № 1. С. 49.
44. Bruce M.D., Coates G.W., Hauptman E., Waymouth R.M., Ziller J.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 46. P. 1174.
45. Цветкова В.И., Недорезова П.М., Бравая Н.М., Савинов Д.В., Дубникова И.Л., Оптов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 389.
46. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Бравая Н.М., Савинов Д.В., Оптов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 901.
47. Panin A.N., Dzhabieva Z.M., Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Saratovskikh S.L., Babkina O.N., Bravaya N.M. // *J. Polym. Sci., Chem.* 2001. V. 39. № 11. P. 1915.
48. Бабкина О.Н., Бравая Н.М., Недорезова П.М., Саратовских С.Л., Цветкова В.И. // *Кинетика и катализ*. 2002. Т. 43. № 3. Р. 371.
49. Chien J.C.W., Llinas G.H., Rausch M.D., Lin J., Winter H.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 22. P. 8569.
50. Dietrich U., Hackmann M., Rieger B., Klinga M., Leskel M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 18. P. 4348.
51. Gautier W.G., Corrigan F.J., Nicholas N.J., Collins S. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 11. P. 3771.
52. Cobzaru C., Hild S., Boger A., Troll C., Rieger B. // *Coordination Chem. Revs.* 2006. V. 250. № 1–2. P. 189.
53. Недорезова П.М., Векслер Э.Н., Новикова Е.С., Оптов В.А., Баранов А.О., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Шклярук Б.Ф., Крутько Д.П., Чубриков А.А. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 11. С. 1177.

- раков А.В., Кузьмина Л.Г., Ховард Дж.А.К. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. Т. 41. № 2. С. 392.*
54. *Galimberti M., Piemontesi F., Baruzzi G., Mascellani N., Camurati I., Fusco O. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 1. P. 202.*
55. *Fink G., Richter W.J. Polymer Handbook / Ed. by J. Braundrup, E. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 1999. V. II. P. 329.*
56. *Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Dubnikova I.L. // Polimery. 2001. V. 46. № 6. P. 402.*
57. *Ковалчук А.А., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Оптов В.А., Шклярук Б.Ф., Клейнер В.И., Антипов Е.М. // Пласт. массы. 2005. № 8. С. 10.*
58. *Недорезова П.М., Векслер Э.Н., Оптов В.А., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Шклярук Б.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 197.*
59. *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.*
60. *Koval'chuk A.A., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Nedorezova P.M., Antipov E.M. // Polym. Bull. 2006. V. 56. № 2–3. P. 145.*
61. *Koval'chuk A.A., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Nedorezova P.M., Optov V.A., Shklyaruk B.F., Antipov E.M., Kleiner V.I. // Proc. Blue Sky Conf. on Catalytic Olefin Polymerization. Italy, Sorrento, 2005.*
62. *Ришина Л.А., Галашина Д.М., Недорезова П.М., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Баранов А.О., Оптов В.А., Киссин Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1493.*
63. *Meinecke A., Haubler M., Lehmus P., Pitkanen P., Hakala K., Arnold M. // Proc. Eur. Polymer Conf. on Stereospecific Polymerization and Stereoregular Polymers EUPOC 2003. Milano, Italy, 2003. P. 189.*

## Targeted Synthesis of Homo- and Copolymers of Propylene in Liquid Propylene Initiated by Highly Efficient Homogenous Metallocene Catalysts

**P. M. Nedorezova, A. A. Koval'chuk, A. M. Aladyshev,  
A. N. Klyamkina, and V. I. Tsvetkova**

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: pned@chph.ras.ru*

**Abstract**—Studies devoted to the homo- and copolymerization of propylene with ethylene and higher olefins (1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene) in liquid propylene under the action of homogeneous metallocene catalysts of various types are surveyed in brief. The main kinetic features of the processes and the properties of the polymers are discussed. The optimal conditions for the highly efficient syntheses of isotactic, syndiotactic, hemiisotactic, and stereoblock PPs are described. It is shown that the combined cocatalyst—polymethylaluminoxane coupled with  $(iso\text{-}Bu)_3Al$ —shows promise for the processes under consideration. Depending on the type of catalyst used, the copolymerization of propylene with ethylene yields copolymers with a block, random, or close to alternating distribution of comonomer units in a polymer chain. The copolymerization of propylene with higher olefins in the monomer bulk initiated by highly active sterically hindered isospecific catalytic systems shows an ideal character, and the reactivity ratios are  $r_1 \approx r_2 \approx 1$ ; that is, the composition of the copolymer is equal to the composition of the monomer mixture at all comonomer ratios. It is demonstrated that the synthesis of homo- and copolymers of propylene in the monomer bulk in the presence of modern homogeneous catalysts is promising for highly efficient production of both traditional and new polymer materials with a unique combination of mechanical and thermal properties.