

УДК 541(64+127):542.952

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ – СОВРЕМЕННОЕ НАПРАВЛЕНИЕ СОЗДАНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С НОВЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ

© 2008 г. И. Н. Мешкова, Т. М. Ушакова, Н. М. Гульцева, В. Г. Гринев,
Т. А. Ладыгина, Л. А. Новокшонова

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

В обзоре обобщены экспериментальные данные, полученные при изучении последовательных мультистадийных процессов каталитической полимеризации олефинов. Такие процессы, как последовательная гомо- и сополимеризация этилена и α -олефинов, сополимеризация этилена и циклического мономера с проведением последующих постполимеризационных полимераналогичных превращений озонолизом боковых винилиденовых связей, получение при полимеризационном наполнении многослойных полиолефиновых композиций, позволяют регулировать состав, молекулярно-массовые характеристики, надмолекулярную структуру и свойства полиолефинов. Изучены кинетические особенности процесса последовательной полимеризации олефинов – “мономерный эффект” и отсутствие влияния предварительной стадии полимеризации на состав и молекулярно-массовые характеристики полимерных продуктов, полученных на последующих стадиях. Установлено взаимное влияние компонентов мультифазных полимерных систем на морфологию и физико-механические свойства конечных продуктов.

ВВЕДЕНИЕ

Полиолефины являются одним из основных видов крупнотоннажных синтетических полимерных материалов. Мировые мощности по производству ПЭ в 2004 г. достигли 70 млн. тонн [1], ПП – около 40 млн. тонн [2]. Успехи в производстве полиолефинов, как и появление новых разнообразных материалов на их основе, связаны с модифицированием традиционных полимеров ПЭВП и изотактического ПП, разработкой новых процессов синтеза полиолефинов.

Получение модифицированных полиолефинов в процессе синтеза осуществляют введением малых количеств сомономера в основную ПЭ- или ПП-цепь при сополимеризации этилена [3] или пропилена [4] с другими сомономерами; созданием гетерофазных “реакторных” смесей гомополимер–сополимер при проведении последовательных многостадийных процессов гомо- и сополимеризации [5]; введением в структуру полиолефинов полярных групп путем полимераналогичных превращений [6]; введением в поли-

олефиновую матрицу наполнителей методом полимеризационного наполнения [7].

Модифицирование структуры и свойств неразветвленного ПЭ и изотактического ПП было одним из важных направлений исследований, развивавшихся в ИХФ АН СССР под руководством профессора Н.М. Чиркова. Наряду с созданием способа синтеза ПП и этилен-пропиленовых сополимеров в среде жидкого пропилена [8–10] были разработаны кинетические подходы и предложены экспериментальные методы изучения полимеризации и сополимеризации олефинов в условиях стационарного [11–13] и нестационарного [14, 15] действия комплексных металлоорганических катализаторов. На основе этих методов в дальнейшем развивались работы по получению полиолефиновых материалов с новым комплексом свойств.

В настоящем обзоре рассматриваются основные результаты выполненных в ИХФ РАН работ по модифицированию полиолефинов: синтез морозостойкого изотактического ПП с малыми (менее 10 мас. %) добавками СКЭП в двухстадийном последовательном процессе сополимеризации

E-mail: Inov@chph.ras.ru (Мешкова Ирина Николаевна).

этилена и пропилена после гомополимеризации пропилена; создание "реакторных" смесей ПЭ с сополимерами этилена и высших α -олефинов; модифицирование полиолефинов введением в структуру функциональных групп сополимеризацией этилена с циклическим олефином с последующими постполимеризационными полимераналогичными превращениями; получение полимеризационно наполненных полиолефинов с улучшенными физико-механическими свойствами путем регулирования состава и свойств полимерной матрицы при последовательной гомо- и сополимеризации олефинов в присутствии катализитически активированного наполнителя. Представлены результаты исследования различных двустадийных последовательных процессов гомополимеризации этилена и пропилена и сополимеризации этилена с α -олефинами (пропиленом, гексеном-1, октеном-1, 5-этилиден-2-норборненом) при варьировании порядка осуществления стадий и режима их проведения (в среде инертного растворителя, жидкого мономера и из газовой фазы) на катализаторах разного типа (титанмагниевом катализаторе (ТМК), иммобилизованных ванадиевых катализаторах, гомогенных и иммобилизованных цирконоценовых катализаторах). Изучены состав, структура и молекулярно-массовые характеристики полученных полимерных композиций, их морфология и физико-механические свойства.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

При создании новых полимерных материалов на основе модифицированных полиолефинов и мультифазных полимерных смесей непосредственно в процессе многостадийного синтеза важно сопоставить кинетические параметры отдельных стадий полимеризации в различных режимах [16–19]. Трудность в определении этих параметров связана с тем, что вопрос о реальных концентрациях мономеров, с которыми приходится оперировать при расчетах, остается дискуссионным [20].

Так, предполагается, что в ходе полимеризации на поверхности гетерогенного катализатора по мере образования полимера частицы катализатора покрываются сплошной полимерной об-

ложкой, через которую мономер поступает к активным центрам [21, 22]. Поэтому определение кинетических параметров процессов как газофазной, так и супензионной гомо- и сополимеризации олефинов необходимо проводить с учетом растворимости мономеров в насcentных полимерах. Данные о величинах констант растворимости олефинов в их полимерных продуктах в широком диапазоне температур в литературе практически отсутствуют.

Ниже приводятся определенные нами температурные зависимости констант растворимости этилена и пропилена в области 20–70°C в насcentных полимерах, синтезированных на титанмагниевом катализаторе: ПЭ и изотактическом ПП, находящихся как в сухом порошкообразном, так и в набухшем состоянии в присутствии углеводородного растворителя *n*-гептана. Установлено, что константа Генри $K_G = 20 \times 10^{-3} e^{730/RT}$, $2.5 \times 10^{-3} e^{1700/RT}$, $25 \times 10^{-3} e^{1330/RT}$ и $1.3 \times 10^{-3} e^{3100/RT}$ моль/л атм для систем этилен–ПЭ, этилен–ПП, пропилен–ПЭ и пропилен–ПП соответственно.

С использованием найденных констант растворимости определены величины удельной скорости полимеризации пропилена на ТМК в среде *n*-гептана и жидким пропилене (рис. 1, кривые 1 и 2), а также в двустадийном процессе супензионной полимеризации пропилена с переходом на газофазную полимеризацию (кривая 3). Кинетические кривые первой стадии полимеризации пропилена в *n*-гептане в двустадийном процессе на рисунке не приведены. В случае супензионной полимеризации при расчете концентрации мономеров были использованы константы Генри для растворимости пропилена в *n*-гептане, которые близки к константам растворимости C_3H_6 в ПП в присутствии растворителя [23]. Удельную скорость полимеризации пропилена в среде жидкого мономера определяли с учетом концентрации пропилена в реакционной зоне при заданной температуре полимеризации.

На рис. 1 видно, что значения удельных скоростей газофазной полимеризации пропилена, рассчитанные с использованием найденных констант растворимости C_3H_6 в насcentном ПП, совпадают с величинами удельных скоростей супензионной полимеризации. В то же время применение в расчетах концентрации мономера в объеме реактора

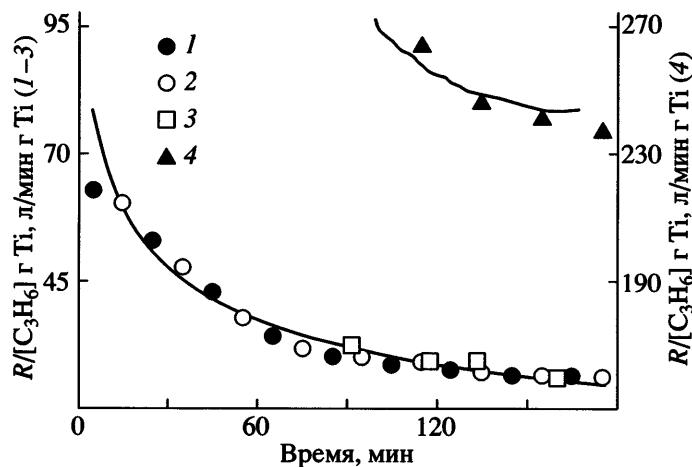


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации пропилена на ТМК $MgCl_2/D_1/TiCl_4/AlEt_3$. D_1 – смесь дибутилфталата с этилбензоатом, D_2 – фенилтриэтилоксисилан. Содержание Ti в ТМК 2.3 мас. %, мольное отношение $AlEt_3 : Ti = 320$, $AlEt_3 : D_2 = 20$, $70^\circ C$, $p_{C_3H_6} = 2.5$ атм. 1 – полимеризация пропилена в *n*-гептане ($K_\Gamma^{C_3H_6} = 0.325$ моль/л атм); 2 – в среде жидкого пропилена ($[C_3H_6] = 10.5$ моль/л); 3, 4 – газофазная полимеризация пропилена после предварительной полимеризации пропилена в *n*-гептане: 3 – $K_\Gamma^{C_3H_6/ПП} = 0.13$ моль/л атм, 4 – $[C_3H_6] = p_{C_3H_6}/RT$ моль/л).

$c_m = n/V = p/RT$ приводит к более высоким значениям удельной скорости газофазной полимеризации пропилена (кривая 4).

Наряду с гомополимеризацией пропилена исследовали одностадийную сусpenзионную сополимеризацию этилена с пропиленом и двустадийный процесс газофазной сополимеризации после предварительной гомополимеризации этилена или пропилена. Величины констант сополимеризации определяли методом Файнемана–Росса [24].

Состав этилен–пропиленовых сополимеров f устанавливали из ИК-спектров сополимеров [25], методом спектроскопии ЯМР ^{13}C [26] и кинетическим методом [15], который позволяет рассчитать константы относительной реакционной способности сомономеров, не прибегая к анализу продуктов сополимеризации. Этот метод особенно информативен при исследовании сополимеризации указанных сомономеров после предварительной гомополимеризации пропилена или этилена, когда определение состава сополимера затруднено из-за наличия в полимерном продукте ПП или ПЭ. Соотношение концентраций мономеров в реакционной зоне F при сусpenзионной сополимеризации рассчитывали с учетом констант растворимости мономеров в *n*-гептане, ко-

торые, как уже отмечалось выше, близки к константам растворимости C_2H_4 и C_3H_6 в соответствующих полимерах в присутствии растворителя.

При анализе двустадийного процесса газофазной сополимеризации после гомополимеризации пропилена или этилена в расчетах F использовали два подхода. Во-первых, величину F находили из состава мономерной смеси в газовой фазе полимеризационной системы $F = p_{C_3H_6}/p_{C_2H_4}$. В данном случае константа относительной реакционной способности этилена и пропилена имеет аномально низкое значение: $r_1 = 2.26$, $r_2 = 0.55$ (табл. 1). Это означает, что удельные скорости вхождения этилена и пропилена в полимерную цепь должны быть близки между собою, что не типично для полимеризации олефинов с участием катализаторов Циглера–Натта [27, 28].

При расчете F через величины констант растворимости мономеров в ПП и ПЭ было установлено, что константы относительной реакционной способности мономеров r_1 и r_2 ($r_1 = 7.3$, $r_2 = 0.141$) для газофазной сополимеризации, осуществляющейся в условиях, когда процесс протекал в кинетической области и не контролировался диффузией мономеров в образующийся полимер, совпадают

Таблица 1. Константы относительной реакционной способности этилена и пропилена в процессах супензионной и газофазной сополимеризации на ТМК при 70°C

Способ проведения сополимеризации	Метод определения состава сополимера f	Мольное отношение концентраций сомономеров в реакционной зоне F	r_1	r_2
Супензионная в <i>n</i> -гептане	Кинетический и ИК-спектроскопия	$F = K_{\Gamma}^{C_3H_6} p_{C_3H_6} / K_{\Gamma}^{C_2H_4} p_{C_2H_4}$	7.3 ± 0.2	0.141 ± 0.004
	ЯМР ^{13}C	$F = K_{\Gamma}^{C_3H_6} p_{C_3H_6} / K_{\Gamma}^{C_2H_4} p_{C_2H_4}$	7.8 ± 0.2	—
Газофазная после предварительной полимеризации пропилена	Кинетический	$F = K_{\Gamma}^{C_3H_6/\text{ПП}} p_{C_3H_6} / K_{\Gamma}^{C_2H_4/\text{ПП}} p_{C_2H_4}$	7.3 ± 0.2	0.141 ± 0.004
	Кинетический	$F = p_{C_3H_6} / p_{C_2H_4}$	2.26 ± 0.04	0.55 ± 0.04
Газофазная после предварительной полимеризации этилена	Кинетический	$F = K_{\Gamma}^{C_3H_6/\text{ПЭ}} p_{C_3H_6} / K_{\Gamma}^{C_2H_4/\text{ПЭ}} p_{C_2H_4}$	7.3 ± 0.2	0.141 ± 0.004

с константами супензионной сополимеризации мономеров, причем $r_1 \geq r_2$ (рис. 2, табл. 1).

Таким образом, предположение о том, что реальная концентрация мономера вблизи активных центров определяется его растворимостью в полимере, покрывающем частицы катализатора, позволило сделать заключение, что на кинетические параметры как гомо-, так и сополимеризации олефинов не влияет способ проведения про-

цесса. Величины удельной скорости полимеризации этилена и пропилена, а также констант сополимеризации этих мономеров, рассчитанные с использованием найденных констант растворимости этилена и пропилена в ПЭ и ПП, одинаковы независимо от того, осуществляется ли синтез полиолефинов в среде растворителя или из газовой фазы [23].

Известен эффект повышения скорости полимеризации в присутствии сомономера (пропилена, бутена, гексена-1, 4-метилпентена-1) при сополимеризации этилена и α -олефинов на гетерогенных и гомогенных комплексных катализаторах [29–33]. В настоящем исследовании при использовании катализаторов различного типа обнаружено увеличение скорости полимеризации этилена после предварительной полимеризации пропилена или сополимеризации этилена с α -олефином относительно скорости одностадийной гомополимеризации этилена (“мономерный эффект”) (рис. 3а, табл. 2) [34].

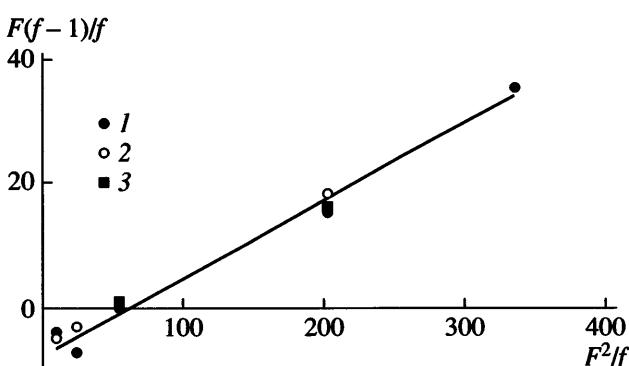


Рис. 2. Зависимость состава этилен-пропиленовых сополимеров f от мольного соотношения мономеров в реакционной зоне F в координатах уравнения Файнемана–Росса. ТМК, 70°C. 1 – сополимеризация в *n*-гептане $F = K_{\Gamma}^{C_3H_6} p_{C_3H_6} / K_{\Gamma}^{C_2H_4} p_{C_2H_4}$; 2 – газофазная сополимеризация после полимеризации пропилена в *n*-гептане, $F = K_{\Gamma}^{C_3H_6/\text{ПП}} p_{C_3H_6} / K_{\Gamma}^{C_2H_4/\text{ПП}} p_{C_2H_4}$; 3 – газофазная сополимеризация после полимеризации этилена $F = K_{\Gamma}^{C_3H_6/\text{ПЭ}} p_{C_3H_6} / K_{\Gamma}^{C_2H_4/\text{ПЭ}} p_{C_2H_4}$.

В то же время в двустадийном последовательном процессе гомополимеризации пропилена после этилена удельная скорость полимеризации пропилена снижается (рис. 3б). В двустадийных процессах сополимеризации этилена с пропиленом после предварительной гомополимеризации как пропилена, так и этилена скорость входления мономеров в сополимерную цепь (рис. 4), состав образующихся сополимерных продуктов (рис. 2) и соответственно величины констант сополимеризации этилена и пропилена (табл. 1) не зависят

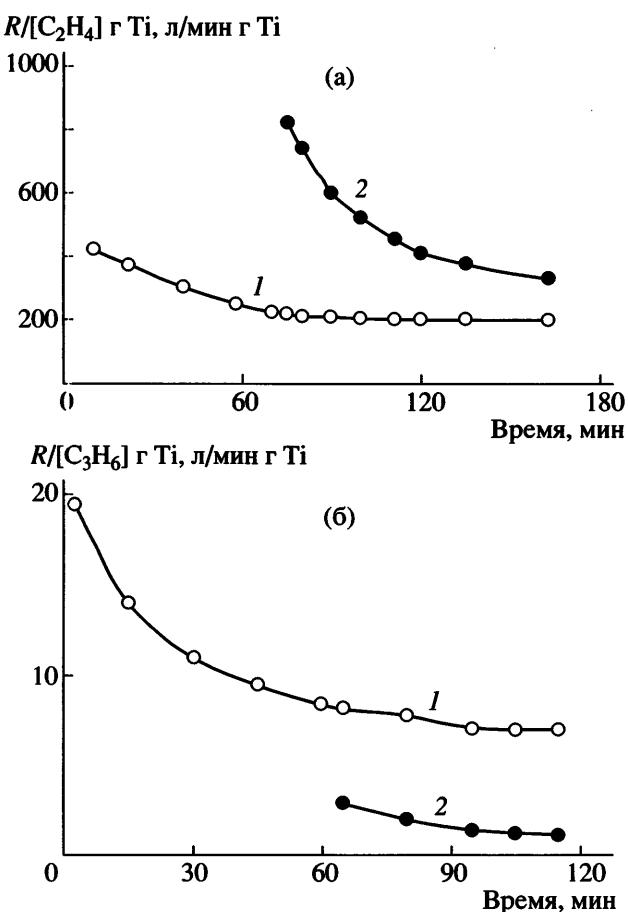


Рис. 3. Кинетические кривые последовательной полимеризации олефинов на ТМК: а – полимеризация этилена (1), полимеризация этилена после полимеризации пропилена (2); б – полимеризация пропилена (1), полимеризация пропилена после полимеризации этилена (2).

от предварительной стадии гомополимеризации этих мономеров. Таким образом, “мономерный эффект” не связан с модифицированием этилено-

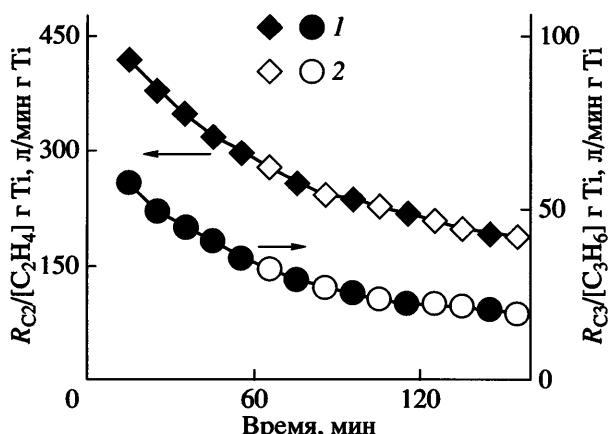


Рис. 4. Изменение удельной скорости вхождения этилена и пропилена в сополимерную цепь во времени. ТМК, 70°C. 1 – сополимеризация этилена и пропилена; 2 – сополимеризация этилена и пропилена после полимеризации пропилена.

вых активных центров (АЦ) под действием пропилена, а, возможно, является следствием увеличения числа АЦ. Как показано ниже, повышение концентрации АЦ после предварительной полимеризации пропилена подтверждается при изучении последовательной гомо- и сополимеризации этилена и пропилена на ТМК методом игибированной полимеризации с СО (время введения СО 50 мин) [35]:

Процесс	$C_2H_4 \rightarrow CO$	$C_3H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow CO$
$\Delta[CO] \times 10^5$, моль	2.9	6.0
[АЦ], моль/моль Ti	0.46	0.75

По нашему мнению, из-за повышенного содержания аморфной фазы в полученном на первой

Таблица 2. “Мономерный эффект” в двустадийных процессах гомо- и сополимеризации олефинов на металлоорганических катализаторах различного типа

Катализатор	Процесс	R_2/R_1
$TiCl_4/MgCl_2/D_1^* - D_2^{**} - AlEt_3$	$C_3 \rightarrow C_2$	3.0
$(VCl_3/Al_2O_3 \cdot 3H_2O)/Al-i-Bu_3$	$C_2 + C_3 \rightarrow C_2$	3.3
$(AlEt_3/Al_2O_3 \cdot 3H_2O + AlEt_3)/VOCl_3$	$C_2 + C_3 \rightarrow C_2$	2.9
Cp_2ZrCl_2/MAO	$C_3 \rightarrow C_2$	1.5
Cp_2ZrCl_2/MAO	$C_2 \rightarrow C_2 + C_6$	1.1
$Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$	$C_2 \rightarrow C_2 + C_8$	2.9
$Et(Ind)_2ZrCl_2/(ZSM-5(H_2O))/AlMe_3$	$C_3 \rightarrow C_2$	5.3

* Смесь дигидрилфталата с этилбензоатом.

** Фенилтриэтиоксисилен.

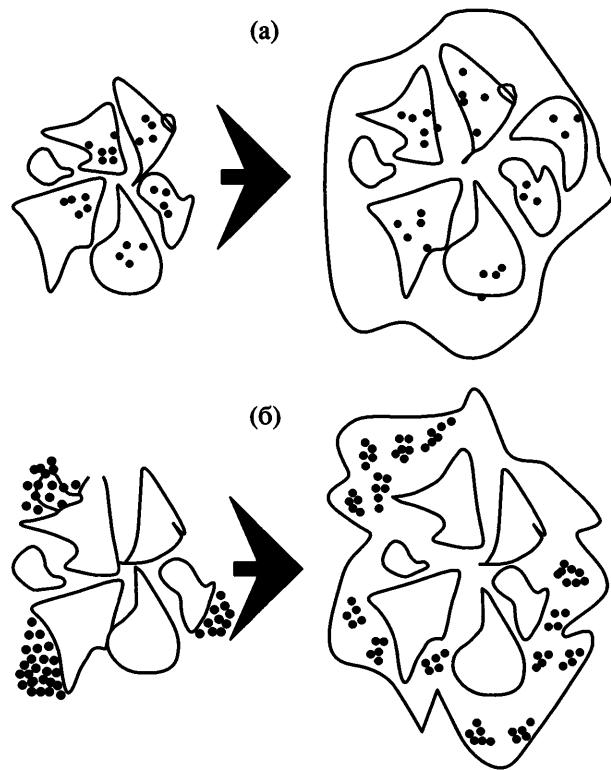


Рис. 5. Схема фрагментации катализитической матрицы для нанесенных ванадиевых катализаторов типа I и II (а), III_а и III_б (б).

стадии процесса насцентном ПП поверхность катализатора, доступная для этилена, увеличивается при переходе от полимеризации пропилена к полимеризации этилена. В результате растет число АЦ, принимающих участие в полимеризации этилена. Обратная ситуация наблюдается при полимеризации пропилена после этилена, когда на первой стадии образуется более высококристаллический ПЭ, чем ПП.

Дополнительный вклад в изучение природы “мономерного эффекта” был сделан при исследовании двустадийного процесса сополимеризации этилена и пропилена с последующей гомополимеризацией этилена на иммобилизованных на поверхности носителя ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) катализаторах на основе VCl_4 и VOCl_3 [36]. Были использованы катализаторы трех типов: катализаторы на основе поверхностных соединений ванадия, характеризующиеся наличием ковалентной связи переходного металла с носителем ($\text{VOCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Al}-i\text{-Bu}_3$ [37] (I); закрепленные ванадий-алюмоксановые катализаторы, в которых ванадий входит в состав донорно-акцепторного комплекса

и не имеет ковалентной связи с носителем ($\text{AlEt}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{VOCl}_3$ [37] (II); катализаторы, содержащие дисперсную фазу соединения трехвалентного ванадия на поверхности носителя ($\text{VCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Al}-i\text{-Bu}_3$ (III_а) [38] и ($\text{AlEt}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{AlEt}_3/\text{VOCl}_3$ (III_б).

Когда при предварительной сополимеризации этилена и пропилена на поверхности закрепленных ванадиевых катализаторов был сформирован сополимер близкого композиционного состава, повышение скорости полимеризации этилена на последующей стадии наблюдали только в присутствии катализаторов III_а и III_б.

Для объяснения полученных результатов использовали представления о фрагментации матрицы катализатора под действием образующегося полимерного продукта. Фрагментация катализаторов I и II в основном связана с дроблением самого носителя и не может приводить к активации системы и увеличению числа АЦ (рис. 5а). Для катализаторов III_а и III_б, в которых ванадиевый компонент существует в виде дисперсной фазы, фрагментация катализитической матрицы под действием сополимера связана с дроблением фазы ванадиевого компонента и приводит к увеличению их активной поверхности (рис. 5б). К этому же типу катализаторов относится и ТМК.

Таким образом, в последовательных процессах на изученных гетерогенных катализаторах эффект активации полимеризации этилена после полимеризации пропилена или его сополимеризации с этиленом обусловлен увеличением степени использования катализатора, т. е. повышением числа АЦ. Он определяется структурой матрицы катализатора, ее способностью к фрагментации и зависит от морфологии насцентного полимерного продукта.

В случае гомогенных циркоценовых катализаторов “мономерный эффект” зависит от природы циркоценового катализатора, агрегатного состояния и количества полимера, образующегося на первой стадии последовательного процесса [39]. Так, в полимеризации этилена после полимеризации пропилена в присутствии гомогенного катализатора $\text{CpZrCl}_2/\text{метилалюмоксан}$ (МАО), когда сначала образуется полностью раствори-

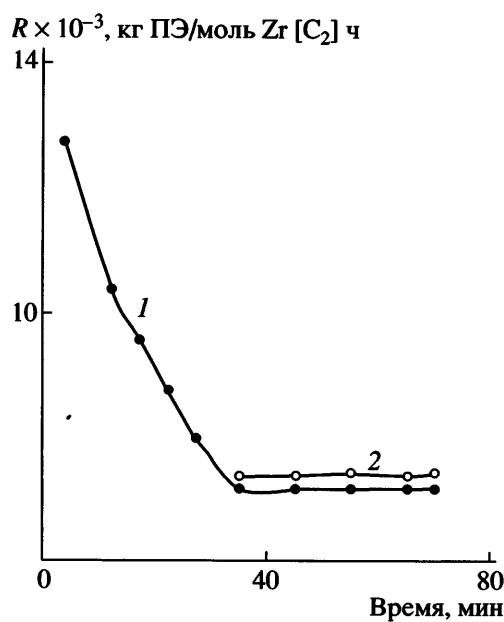


Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации этилена (1) и полимеризации этилена после полимеризации пропилена (2) на гомогенном катализаторе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. 35°C, толуол.

мый в реакционной среде атактический ПП, “мономерный эффект” не имеет места (рис. 6).

Величина “мономерного эффекта” (отношение R_2/R_1 , где R_1 – удельная скорость гомополимеризации этилена к моменту подачи α -олефина в зону реакции, R_2 – начальная удельная скорость вхождения этилена в полимерную цепь на стадии сополимеризации) в условиях гетерофазной полимеризации этилена с последующей сополимеризацией этилена с гексеном-1 или октеном-1 на гомогенных катализаторах на основе CpZrCl_2 и $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, когда на первой стадии образуется твердый ПЭ, зависит не только от природы цирконоценового катализатора, но и от количества

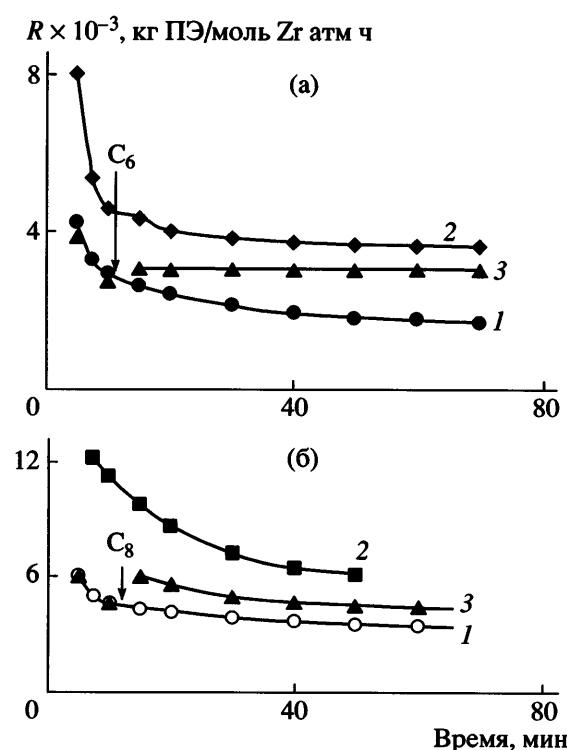


Рис. 7. Изменение во времени удельной скорости гомополимеризации этилена (1), вхождения этилена в сополимерную цепь при одностадийной сополимеризации (2) и последовательной гомо- и сополимеризации (3) с гексеном-1 (а) и октеном-1 (б) на гомогенных катализаторах $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (а) и $\text{C}_2\text{H}_4[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (б). $[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-5}$ моль/л, $[\text{Al}] : [\text{Zr}] = 2000$, $[\text{C}_2\text{H}_4] = 3.2 \times 10^{-2}$ моль/л, $[\alpha\text{-олефин}] = 6.4 \times 10^{-2}$ моль/л, 35°C, толуол. Пояснения в тексте.

преполимера, формирующегося на стадии гомополимеризации этилена (табл. 3; рис. 7, стрелкой указан момент введения сомономера в зону реакции).

Изменение активности металлоценовых катализаторов в рассмотренных последовательных

Таблица 3. “Мономерный эффект” в последовательной гомо- и сополимеризации этилена с α -олефинами на гомогенных цирконоценовых катализаторах ($[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-6}$ моль/л, $[\text{Al}] : [\text{Zr}] = 2000$, $[\alpha\text{-олефин}] : [\text{C}_2\text{H}_4] = 2$, 35°C)

Катализатор	α -Олефин	$[\text{C}_2\text{H}_4] \times 10^2$, моль/л	Выход ПЭ на стадии гомополимеризации, кг ПЭ/г Zr	R_2/R_1
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	Гексен-1	3.2	2.4	1.1
		3.2	8.3	1.0
$\text{C}_2\text{H}_4[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	Октен-1	0.39	1.9	1.4
		0.39	13.4	1.3
		0.39	14.9	2.9
		0.39	24.6	2.3

Таблица 4. Влияние предварительной гомополимеризации этилена на состав сополимеров этилен–гексен-1 и этилен–октен-1 ($[Zr] = 5 \times 10^{-6}$ моль/л, $[Al] : [Zr] = 2000$, 35°C)

Время гомополимеризации C_2H_4 , мин	$[\text{C}_2\text{H}_4]$, моль/л	Начальная концентрация α -олефина, моль/л	Содержание α -олефина в сополимере, мол. %
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, сополимеризация с гексеном-1			
0	0.032	0.064	4.4
30	0.032	0.064	4.8
82	0.032	0.064	4.9
0	0.032	0.16	6.7
19	0.032	0.16	7.2
82	0.032	0.16	6.6
$\text{C}_2\text{H}_4[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, сополимеризация с октеном-1			
0	0.39	0.76	18.5
38	0.39	0.76	19.0
52	0.39	0.76	18.6
90	0.39	0.76	18.2

процессах гомо- и сополимеризации этилена и высших α -олефинов, как и в случае гетерогенных катализаторов, может быть результатом увеличения числа АЦ на стадии сополимеризации из-за образования более аморфного по сравнению с ПЭ сополимера. Другим фактором может быть дезинтеграция агломератов АЦ, капсулированных в твердом ПЭ, сформированном на первой стадии последовательного процесса.

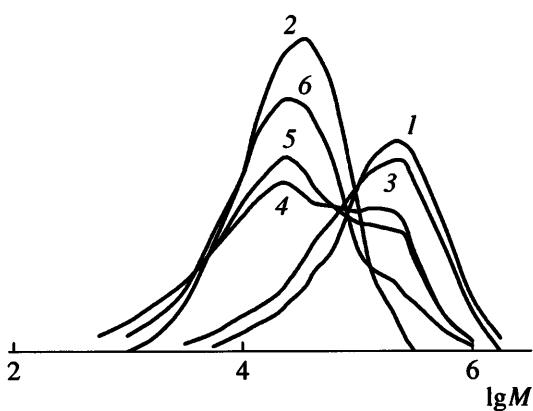


Рис. 8. Кривые молекулярно-массового распределения ПЭВП (1), сополимера этилена с гексеном-1 (2) и реакторных смесей на их основе с содержанием сополимера 15 (3), 30 (4), 50 (5) и 90 мас. % (6).

При изучении состава, структуры и молекулярно-массовых характеристик "реакторных" полиолефиновых смесей и их отдельных компонентов обнаружена важная особенность последовательных процессов гомо- и сополимеризации олефинов. Она выражается в отсутствии влияния первой стадии гомополимеризации на состав полимерных продуктов, образующихся в последующей сополимеризации. Это отмечалось уже при рассмотрении двустадийного процесса гомо- и сополимеризации пропилена и этилена в присутствии ТМК (рис. 2, табл. 1).

В табл. 4 представлены данные по составу сополимеров этилен–гексен-1 и этилен–октен-1 как компонентов реакторных смесей, полученных в двустадийных процессах полимеризации этилена с последующей сополимеризацией этилена с указанными сомономерами на катализаторах $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ и $\text{C}_2\text{H}_4[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Как видно, независимо от времени предварительной гомополимеризации этилена, состав сополимеров, синтезированных в одностадийной сополимеризации и на второй стадии последовательного процесса, одинаков.

С исследованными гомогенными катализаторами образуются полимерные продукты с узким MMP. Согласно данным табл. 5, индекс полидисперсности ПЭ равен 2.5–3.2, а для сополимеров этилена с гексеном-1 и этилена с октеном-1 он составляет 2.1 и 2.3 соответственно. Введение сополимеров в ПЭ приводит к снижению значений M_w и увеличению индекса полидисперсности полимерного продукта. Так, наиболее широкое MMP (8.7 и 7.0) было для реакторных смесей, содержащих 30 и 50 мас. % сополимера этилен–гексен-1. На кривых MMP указанных реакторных смесей присутствуют два пика: в области низких и высоких MM (рис. 8, кривые 4 и 5). Положение каждого из них совпадает с положением пиков для чистого ПЭ (кривая 1) и чистого сополимера этилен–гексен-1 (кривая 2). Характер кривых MMP, особенно в области низких MM, позволяет предположить, что предварительная гомополимеризация этилена не влияет и на молекулярно-массовые характеристики сополимера, синтезированного на второй стадии процесса. Полученные данные об отсутствии влияния предварительной стадии на свойства полимерных продуктов, образующихся на последующих стадиях, свидетельствуют о том, что метод последовательной

Таблица 5. Свойства ПЭВП, сополимеров этилен- α -олефин и реакторных смесей ПЭВП-сополимер

Содержание сополимера, мас. %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °C		ΔH , Дж/г	Кристалличность ПЭ-части, %	σ_t , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа	Показатель текучести расплава, г/10 мин (нагрузка 2.16 кг)
				T_1	T_2							
Сополимер этилен-гексен-1												
0	320	3.2	0.946	133	—	259.7	88	24	46	650	0.7	Не течет
15	262	3.2	0.934	131	116	256.5	87	21	35	640	0.6	Не течет
30	131	8.7	0.933	129	—	218.2	74	18	23	890	0.5	0.01
50	117	7.0	0.931	127	—	221.9	75	16	19	860	0.4	0.1
90	91	4.0	0.929	128	109	229.6	79	12	15	560	0.3	7.6
100	47	2.1	0.912	—	112	—	—	13	18	610	0.3	13.4
Сополимер этилен-октен-1												
0	165	2.5	0.944	131	—	257.0	87	28.2	37	786	0.8	н. о
26	120	3.4	0.916	128	—	217.3	74	—	9	43	0.5	н. о
37	110	3.9	0.912	129	—	228.9	77	18.7	15	155	0.2	н. о
57	104	3.9	0.910	128	86	180.0	61	—	28	320	0.2	н. о
100	30	2.3	0.875	—	95	—	—	н. о	н. о	н. о	н. о	н. о

Примечание. T_1 и T_2 – температура плавления полиэтиленовой и сополимерной части реакторной смеси соответственно, ΔH – теплота плавления полиэтиленовой части реакторной смеси. Здесь и в табл. 7, 8 н. о – не определено.

гомо- и сополимеризации олефинов позволяет не только в любых пределах изменять соотношение компонентов в реакторных смесях, но и направление варьировать их состав и молекулярно-массовые характеристики в ходе синтеза.

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Образующиеся при многостадийном синтезе полимерные смеси состоят из компонентов, каждый из которых имеет свою кристаллическую и аморфную составляющую, и представляют собой мультифазные полимерные системы. Компоненты полимерных смесей взаимно влияют на протекание в них кристаллизационных процессов и в результате на морфологию и физико-механические свойства конечного полимерного материала. Применение метода ДСК позволило сравнить поведение при нагревании ПЭ и реакторных смесей на основе ПЭ и сополимеров этилена с высшими α -олефинами (гексеном-1 и октеном-1). Со-

гласно рис. 9, и данным табл. 5, для немодифицированного ПЭ и названных сополимеров наблюдается один пик плавления, а для ряда "реакторных" смесей ПЭ и сополимеров – два пика,

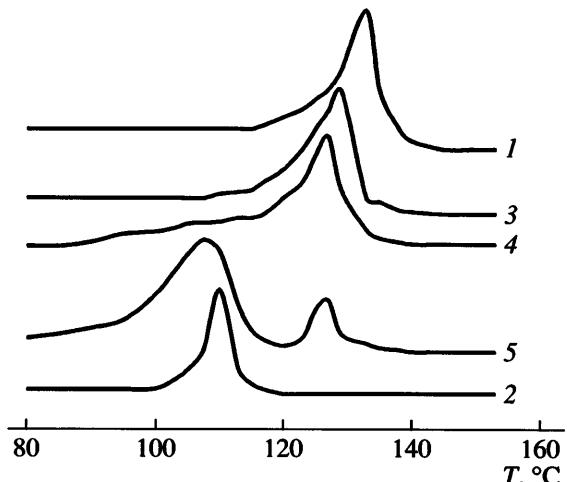


Рис. 9. Кривые ДСК для ПЭВП (1), сополимера этилен-гексен-1 (2) и реакторных смесей на их основе с содержанием сополимера 30 (3), 50 (4) и 90 мас. % (5).

Таблица 6. Характеристики ПЭ и ПЭ, модифицированного ПП, полученные методом ДСК с применением последовательной процедуры “самозародышевое образование–отжиг”

Материал	Номер пика на кривой ДСК	Температура плавления, °C	Толщина ламелей, Å	Доля фракции, мол. %
ПЭ	1	138.3	350	100
ПЭ + 7 мас. % атактического ПП	1	107.9	60.2	3.4
	2	112.3	69.3	5.7
	3	116.0	79.6	3.7
	4	119.9	94.1	12.3
	5	124.5	119.0	12.1
	6	131.7	108.7	62.8
ПЭ	1	134.0	270	100.0
ПЭ + 12 мас. % низкомолекулярного изотактического ПП	1	103.9	53.7	15.8
	2	108.9	61.7	4.8
	3	113.0	71.2	6.3
	4	116.5	81.1	1.3
	5	120.8	98.4	10.3
	6	127.7	147.7	61.5

относящихся к плавлению их ПЭ и сополимерной составляющих. Увеличение содержания сополимера в насcentных реакторных смесях приводит к частичной и полной сокристаллизации полимерных компонентов непосредственно в полимеризационном процессе. При этом снижаются температура и теплота плавления, а также кристалличность ПЭ-составляющей насcentных реакторных смесей (табл. 5). На кривых ДСК смесей ПЭ, в состав которых входит 30 и 50 мас. % сополимера этилен–гексен-1 (рис. 9, кривые 3 и 4) и 26 и 37 мас. % сополимера этилен–октен-1, присутствует только один пик плавления в области 127–129°C. Это свидетельствует о хорошей совместимости компонентов смесей на основе ПЭ и сополимеров этилена с высшими α -олефинами.

Эффект модификации надмолекулярной структуры ПЭ был также установлен при введении в него путем последовательной полимеризации атактического ПП и воскообразного ПП. Синтез осуществляли с металлоценовыми катализаторами на основе Cp_2ZrCl_2 и $Et[Ind]_2ZrCl_2$. Продукты полимеризации исследованы методом ДСК с применением последовательной процедуры “самозародышевое образование–отжиг” [40]. Согласно этому методу, в ходе эксперимента полимер многократно подвергается плавлению и кристаллизации. Температура плавления каждой фракции тесно связана с толщиной ламелей, об-

разующих кристаллическую фазу полимера. С использованием данных фракционирования по уравнению Томпсона–Гиббсона [41] была рассчитана толщина ламелей ПЭ и каждой фракции ПЭ, модифицированного атактическим и низкомолекулярным ПП. На эндотермах образцов ПЭ обнаружены единичные пики плавления при 138.4 и 134°C (табл. 6). Средняя толщина ламелей немодифицированного ПЭ составляла 350 и 270 Å. В то же время кривые ДСК образцов ПЭ с 7 мас. % атактического ПП и 12 мас. % низкомолекулярного воскообразного ПП содержали набор эндотермических пиков (табл. 6). Это означало, что введение в ПЭ путем последовательной полимеризации атактического и воскообразного ПП приводит к изменению надмолекулярной структуры ПЭ. Кристаллическая фаза модифицированного ПЭ представляет собою смесь ламелей различной толщины от 200 до 50 Å. Температура плавления такого материала ниже, чем у ПЭ (табл. 6).

В двустадийном процессе полимеризации пропилена с последующей сополимеризацией пропилена и этилена с использованием ТМК были получены образцы изотактического ПП с малыми (до 0.09 г/г ПП) добавками статистического сополимера этилен–пропилен, обладающие повышенной морозостойкостью (табл. 7). Изучение этих “реакторных” смесей с помощью РСА показало,

Таблица 7. Надмолекулярная структура и свойства и изотактического ПП, модифицированного малыми добавками этилен–пропиленового сополимера путем двустадийной последовательной полимеризации на ТМК

Содержание сополимера*, г/г ПП	Надмолекулярная структура					Свойства модифицированного ПП				
	χ	L_k , нм	$\Phi_{\text{эф}}$	$r_{\text{эф}}$, нм	$n_{\text{эф}} \times 10^{-15}$, см $^{-3}$	ρ , г/см 3	ρ_a^{**} , г/см 3	$T_{\text{хр}}^{***}$, °C	σ_p , МПа	ϵ_p , %
	PCA-метод	ОХН-метод при 300 К								
0	0.58	14.5	—	—	—	0.919	0.90	-28	32.4	470
0.030	0.57	14.5	0.015	14.6	1.13	0.914	0.89	-43	н. о	н. о
0.046	н. о	н. о	0.019	14.6	1.49	н. о	н. о	-52	33.5	580
0.066	0.57	14.5	0.021	19.1	7.00	0.912	0.88	-55	26.0	450
0.068	0.55	14.5	0.020	18.0	7.60	0.912	0.88	-57	н. о	н. о
0.090	н. о	н. о	н. о	н. о	н. о	н. о	н. о	-59	29.0	460

* Мольное отношение $[C_2H_4] : [C_3H_6]$ в сополимере равно 1 : 1.

** Рассчитана по формуле $\rho^{-1} = \rho_k^{-1}\chi + \rho_a^{-1}(1-\chi)$, где ρ_k – плотность кристаллитов ПП, равная 0.934 г/см 3 .

*** Температура хрупкости.

что в присутствии малых добавок сополимера размер кристаллитов L_k модифицированного изотактического ПП (в отличие от рассмотренных выше смесей ПЭ–ПП) не изменяется, степень кристалличности χ несколько уменьшается (табл. 7). Наблюдается некоторое снижение общей плотности материала (ρ меняется от 0.919 ± 0.001 до 0.912 ± 0.001 г/см 3), связанное как с повышением содержания в образцах аморфной фазы, так и со снижением плотности аморфной фазы (ρ_a уменьшается от 0.90 до 0.88 г/см 3) из-за присутствия в ней эластомерного сополимера этилен–пропилен, плотность которого равна 0.85–0.87 г/см 3 [42].

Методом рассеяния очень холодных нейтронов (ОХН) (энергия $10^{-7} \leq E \geq 10^{-4}$) с длиной волны от единиц до сотни нанометров [43] в изотактическом ПП с малыми добавками сополимера этилен–пропилен были обнаружены неоднородности, которые отсутствовали в немодифицированном ПП. Их средний эффективный размер $r_{\text{эф}}$ и объемная доля $\Phi_{\text{эф}}$ увеличивались с повышением содержания сополимера в полимерном продукте (табл. 7). По-видимому, эти неоднородности представляют собой агломераты сополимера этилен–пропилен, образующиеся на каталитических центрах, расположенных в аморфной части изотактического ПП, синтезированного на первой стадии последовательного процесса. В итоге гомополимеризации пропилена с последующей его сополимеризацией с этиленом формируется

мультифазная полимерная система, которая состоит из кристаллитов изотактического ПП, аморфной составляющей ПП и присутствующих в ней агрегатов аморфного сополимера этилен–пропилен (рис. 10).

Вследствие ограниченной совместимости полимерных компонентов сополимера этилен–пропилен и изотактического ПП внутри аморфных прослоек изотактического ПП возникают области с пониженной плотностью. Сополимер этилена с пропиленом выступает в роли высокомолекулярного межструктурного пластификатора ПП-матрицы. Повышенная подвижность элементов структуры пластифицированного ПП и обеспечивает более легкую его деформируемость. Об этом свидетельствуют механические характеристики изотактического ПП, содержащего малые добавки сополимера этилен–пропилен (табл. 7).

МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА

Введение сополимеров этилен– α -олефин в ПЭВП является известным методом модификации его свойств и улучшения перерабатываемости. Такие материалы получают путем механического смешения ПЭВП с ПЭНП или с линейным ПЭНП [44, 45]. Полимерные композиции на основе ПЭВП и сополимеров этилен–гексен-1 и этилен–октен-1 с различным содержанием сополимерного компонента (≥ 15 мас. %) были синте-



Рис. 10. Схема частицы изотактического ПП, полученного на стадии полимеризации пропилена (а), и частицы изотактического ПП, модифицированного сополимером этилен–пропилен в двустадийной полимеризации пропилена с последующей сополимеризацией этилена и пропилена (б) на ТМК: 1 – кристаллическая область ПП с частицами ТМК, 2 – аморфная область ПП с частицами ТМК, 3 – агломераты сополимера.

зированы в процессе двустадийной последовательной гомо- и сополимеризации этилена с высшими α -олефинами. Как было показано выше, эти композиции характеризуются широким и в ряде случаев бимодальным ММР, полимерные компоненты сокристаллизуются в процессе синтеза. Изменение ММР и надмолекулярной структуры ПЭВП при введении в него сополимеров проявилось в его механических и реологических свойствах (табл. 5). Повышение содержания сополимера в полимерной композиции привело к увеличению показателя текучести расплава материала.

Полимерный материал на основе композиций ПЭВП и сополимера этилен–гексен-1 с содержанием сополимера 30–50 мас. %, характеризуется широким ММР (7.0–8.7), пониженной плотностью и кристалличностью, обладает высокой прочностью ($\sigma_p = 23–19$ МПа) и хорошими пластическими свойствами ($\varepsilon_p = 890–860\%$). Такие композиции имеют более высокий индекс текучести расплава (ПТР при нагрузке 2.16 кг составляет 0.01 и 0.1 г/10 мин) по сравнению с ПЭВП, который не течет при такой нагрузке, как 2.16.

Мультифазные полимерные системы на основе ПП, модифицированного сополимерами, СКЭП или СКЭПТ, представляют широкий по составу и эксплуатационным характеристикам класс полимерных материалов – от ударопрочного модифицированного добавками СКЭП изотактического ПП до термопластичных полиолефиновых эластомеров с содержанием сополимера не менее 50 мас. % [46].

Ударопрочные свойства и морозостойкость изотактического ПП повышаются при введении

синтетическим путем в ПП-матрицу уже малого (от 0.03 г сополимера этилен–пропилен на 1 г ПП) количества сополимера (табл. 7). Небольшие добавки сополимера этилен–пропилен в ПП-матрицу значительно снижают температуру хрупкости изотактического ПП, от -28°C для немодифицированного ПП до -59°C для ПП, содержащего 0.09 г сополимера на 1 г ПП. На основе изотактического ПП, модифицированного сополимером этилен–пропилен, получен материал, который обладает высокими деформационно-прочностными показателями (табл. 7).

Для улучшения взаимодействия полиолефинов с другими материалами используют функционализированные блок- и привитые графт-полиолефины. Был осуществлен двустадийный процесс каталитической сополимеризации этилена и 5-винил-2-норборнена с последующими постполимеризационными полимераналогичными превращениями. Использование высокоактивных *анса*-цирконоценовых катализаторов ($\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, $\text{Et}[\text{IndH}_4]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$) на стадии сополимеризации обеспечило вхождение циклического мономера в сополимерную цепь без раскрытия кольца. При этом были получены сополимеры, которые сочетают высокую плотность, повышенную температуру стеклования, прозрачность (табл. 8). Благодаря наличию в их структуре боковых винилиденовых групп они способны участвовать в постполимеризационных полимераналогичных превращениях. В реакции озонолиза группы $>\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ сополимеров были превращены в карбоксильные, альдегидные и кетонные [47]. Такие группы, как известно, могут значительно повышать адгезию полиолефина к другим материалам, стеклу или металлам [48, 49],

Таблица 8. Свойства сополимеров этилена с 5-этилиден-2-норборненом (ЭН)

Катализатор	[ЭН] в сополимере, мол. %	Кристалличность*	$T_{\text{пл}}^{**}$, °C	T_c , °C	Прозрачность*** при 750 нм, %
Et[Ind] ₂ ZrCl ₂ /MAO	5.3	0.33	125	<0	н. о
	30.5	Аморфный	—	83.1	77.2
Et[IndH ₄] ₂ ZrCl ₂ /MAO	62.0	Аморфный	—	69.0	н. о
Me ₂ Si[Ind] ₂ ZrCl ₂ /MAO	9.4	0.27	121.6	<0	н. о
	20.0	0.03	100	36.5	73.5
	31.0	Аморфный	—	60.0	84.7
	37.0	»	—	72.6	85.0

* Рассчитана с учетом ΔH монокристалла ПЭ, равной 294 Дж/г.

** Данные по второму плавлению.

*** Пропускание подставки 90%.

и пригодны для введения красителей в полиолефиновую матрицу [50].

Основным технологическим процессом получения наполненных термопластов на основе дисперсных наполнителей является механическое смешение компонентов (полимера и наполнителя) в расплаве полимера. В ИХФ РАН была разработана технология полимеризационного наполнения, по которой наполнитель вводится в полимер (ПЭ, ПП, ПВХ) непосредственно в процессе его синтеза [51–53]. Эта технология позволяет решать ряд задач, которые невозможно решить традиционным методом механического смешения. Наиболее эффективными, не имеющими альтернативы направлениями применения технологии полимеризационного наполнения является введение наполнителя в высоко- и сверхвысокомолекулярные матрицы ($M \geq 10^6$), получение сверхвысоконаполненных полимерных композиционных материалов, в которых полимер выполняет роль связующего, а также синтез композиций с двухслойным полимерным покрытием.

Путем двустадийной последовательной полимеризации этилена в присутствии катализитически активированного наполнителя синтезированы композиции, содержащие мел, ПЭ с регулируемой ММ и расположенный на границе раздела фаз CaCO₃–ПЭ промежуточный слой из сверхвысокомолекулярного ПЭ. Последовательность стадий и условия их проведения описаны в работе [54]. В композициях мела с двухслойным полимерным покрытием сверхвысокомолекулярный ПЭ расположен непосредственно на частицах наполнителя и представляет собою тонкий проме-

жуточный слой между поверхностью наполнителя и ПЭ с более низкой ММ (рис. 11).

После переработки композиции слой ПЭ с регулируемой ММ образует непрерывную полимерную матрицу со встроенными частицами наполнителя, покрытыми слоем сверхвысокомолекулярного ПЭ. Оба полимера взаимно проникают друг в друга на границе слоев, но из-за очень низкой текучести расплава сверхвысокомолекулярного ПЭ покрытие из сверхвысокомолекулярного ПЭ на поверхности частиц мела сохраняется.

В сформированном на частицах наполнителя двухслойном покрытии каждый полимерный слой обладает своими особыми свойствами и влиял на свойства композиции в целом. Введение

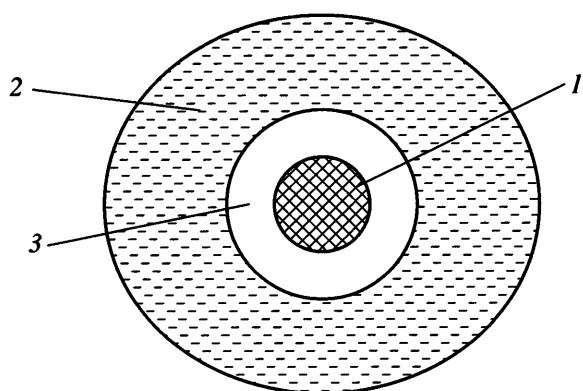


Рис. 11. Схема частицы композиции с двухслойным полимерным покрытием CaCO₃–сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ, полученной методом полимеризационного наполнения: 1 – наполнитель, 2 – слой матричного ПЭ, 3 – слой сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Таблица 9. Влияние толщины слоя сверхвысокомолекулярного ПЭ в композициях CaCO_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ на их деформационно-прочностные свойства ($E = 1.1 \text{ ГПа}$)

Опыт, №	Композиция	Содержание наполнителя, мас. %	Содержание сверхвысокомолекулярного ПЭ, мас. %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$\sigma_t, \text{ МПа}$	$\sigma_p, \text{ МПа}$	$\epsilon_p, \%$
1	CaCO_3 –ПЭ	25	0	235	6.5	28	22	90
2	CaCO_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ	29	1.8	260	8.0	27	21	140
3	CaCO_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ	30	4.9	320	9.0	25	33	460
4	CaCO_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ	31	6.4	360	13.0	25	27	420
5	CaCO_3 –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ	31	12.0	500	13.0	26	23	320

сверхвысокомолекулярного ПЭ в композицию мел–ПЭ в ходе двустадийного синтеза сопровождалось некоторым увеличением M_w и M_w/M_n общего полимерного покрытия и приводило к улучшению деформационно-прочностных свойств материалов. Зависимости предела прочности и удлинения при разрыве от толщины промежуточного слоя сверхвысокомолекулярного ПЭ проходили через максимум (табл. 9).

Методом последовательной полимеризации был получен композиционный материал с двухслойным полимерным покрытием мел–сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ с содержанием наполнителя 30 мас. % на основе матричного ПЭ с $M = 2.35 \times 10^5$ и толщиной промежуточного слоя сверхвысокомолекулярного ПЭ, соответствующей содержанию сверхвысокомолекулярного ПЭ 5–6 мас. %. Этот материал обладал высокими деформационно-прочностными характеристиками: относительное удлинение при разрыве и предел прочности составляли 420–460% и 27–33 МПа соответственно. Свойства композиционного материала с двухслойным полимерным покрытием существенно выше, чем для композиций без промежуточного слоя сверхвысокомолекулярного ПЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены мультистадийные процессы последовательной гомо- и сополимеризации олефинов, сополимеризации олефинов с последующими постполимеризационными полимераналогичными превращениями, последовательной полимеризации олефинов в присутствии каталитически ак-

тивированного наполнителя для получения многослойных полиолефиновых композиций. Кинетические особенности этих процессов (такие как “мономерный эффект”, отсутствие влияния предварительной стадии в гомо- и сополимеризации олефинов на свойства полимерных продуктов, полученных на последующих стадиях) дают возможность непосредственно в процессе синтеза направленно регулировать состав, молекулярно-массовые характеристики и микроструктуру полимерных композиций. Установлено, что имеет место взаимное влияние полимерных компонентов на морфологию мультифазных полимерных систем. Это позволило получить материалы с улучшенными физико-механическими характеристиками и придать традиционным полиолефинам новые, специфические свойства.

Авторы выражают благодарность профессору Кристине Чая (Университет г. Ополе, Польша) за проведение исследований полимерных продуктов методом “самозародышевое образование–отжиг” и профессору В.А. Захарову (Институт катализа СО РАН) за предоставление титанмагниевого катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванов С.В. // Международные новости мира пластмасс. 2006. № 1. С. 4.
- Хазова Т.Н. // Российский рынок пропилена: состояние и перспективы развития. Сб. докл. 3 Междунар. конф. “Полипропилен 2006”, С. 72.

3. Веселовская Е.В., Северова Н.Н., Дунтров Ф.И., Голосов А.П., Караваев А.Н., Гольденберг А.Л., Крейцер Т.В., Бухгалтер В.И. Сополимеры этилена. Л.: Химия, 1983.
4. 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.
5. Pat. WO 96-02583, pat. WO 96-11218, pat. USP 5.589.549, pat. USP 5.648.422.
6. Schellekens M.A.J., Klumperman B. // Rev. Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 40. № 2-3. P. 167.
7. Новокшонова Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
8. Топчиев А.В., Иванюков Д.В., Чирков Н.М., Цветкова В.И., Пирогов О.Н., Лисицын Д.М., Тиагин Ю.С., Грачев Д.С., Кренцель Б.А., Толчинский И.М. А.с. СССР 121090. Приоритет от 29 апреля 1959 г.
9. Цветкова В.И., Пирогов О.Н., Лисицын Д.М., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 4. С. 585.
10. Даин М.А., Бахши-Заде А.А., Камбаров Ю.Г., Сидов Н.М., Чирков Н.М., Цветкова В.И., Лисицын Д.М., Арутюнов И.А. А.с. 737098 СССР // Б.И. 1965. № 14.
11. Фирсов А.П., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 8. С. 1161.
12. Цветкова В.И., Фирсов А.П., Чирков Н.М. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 142. № 1. С. 149.
13. Мешкова И.Н., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 5. С. 808.
14. Novokshonova L.A., Tsvetkova V.I., Chirkov N.M. // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 2659.
15. Фирсов А.П., Мешкова И.Н., Кострова Н.Д., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 11. С. 1860.
16. Galli P., Cecchin G., Chadwick J.C., Del Duca D., Vecellio G. // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by W. Kaminsky. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
17. Covazzi M. // Int. Symp. "Stepol'94". Milano, 1994. P. 132.
18. Gally P. // Plastics, Rubber and Composites Processing and Application. 1995. № 23. P. 1.
19. Stevens J.C. // 11 Int. Congress on Catalysis-40 Anniversary Studies in Surface Science and Catalysis. Houston: Elsevier Science B.V., 1996. V. 101. P. 11.
20. Keii T. // Proc. 3 Int. Workshop on Heterogeneous Z-N Catalysts. Japan, 2003. P. 19.
21. Wristers J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. № 8. P. 1601.
22. Hamba M., Han-adebekun G.C., Ray W.H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 10. P. 2075.
23. Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Гульцева Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 1996.
24. Fineman M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 14. P. 269.
25. Corish P.J., Tunnidiffer M.E. // J. Polym. Sci. C. 1964. № 2. P. 187.
26. Soga K., Shiono T., Doi Y. // Polym. Bull. 1983. V. 10. № 3-4. P. 168.
27. Zakharov V.A., Yechevskaya L.G., Bukatov G.D. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 3. S. 559.
28. Zakharov V.A., Yechevskaya L.G., Bukatov G.D. // Polimery. 1989. V. 34. № 6-7. P. 277.
29. Финогенова Л.Т., Захаров В.А., Буняят-Заде А.А., Букатов Г.Д., Пласкунов Т.К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 404.
30. Иванчев С.С., Крыжановский А.В., Гапон И.И., Пономарева Е.Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 66.
31. Taiit P.J.T. // Transition Metals and Organometallics as Catalyst for Olefin Polymerization / Ed. by W. Kaminsky, H. Sinn. Berlin; Heidelberg: Springer, 1988. P. 309.
32. Tsutsui T., Kashiwa N. // Polym. Commun. 1988. V. 29. № 3. P. 103.
33. Kaminsky W., Schlobolm M. // Polym. Commun. 1986. V. 4. № 2. P. 103.
34. Gul'tseva N.M., Ushakova T.M., Aladyshev A.M., Raspopov L.N., Meshkova I.N. // Polym. Bull. 1992. V. 29. № 6. P. 639.
35. Ushakova T.M., Gul'tseva N.M., Meshkova I.N., Gavrilov Yu.A. // Polimery. 1994. V. 39. № 10. P. 102.
36. Meshkova I.N., Ushakova T.M., Gul'tseva N.M., Larichev M.N., Ladygina T.A., Kudinova O.I. // Polym. Bull. 1997. V. 38. № 4. P. 419.
37. Гульцева Н.М., Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г., Мешкова И.Н., Дьячковский Ф.С. // Полимеры. 1989. V. 34. № 6-7. P. 247.
38. Кудинова О.И., Агаджанян И.М., Ладыгина Т.А., Новокшонова Л.А. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1986. Сб. X. С. 145.

39. Ушакова Т.М., Мешкова И.Н., Гринев В.Г., Ладыгина Т.А., Арутюнов И.А., Новокшонова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 197.
40. Muller A.J., Hernandez Z.H., Sanchez J.J. // Polym. Bull. 1997. V. 39. № 4. P. 465.
41. Hosoda D. // Polym. J. 1988. V. 20. P. 383.
42. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М., Беселовский Р.А. // Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
43. Антонов А.В., Исаков А.И., Мешков И.В., Пере-крестенко А.Д., Шелагин А.В. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 2. С. 1585.
44. Puig C.C. // Polym. Bull. 1997. V. 38. № 6. P. 715.
45. Zhao Y., Liu S., Yang D. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. № 5. P. 1427.
46. Polypropylene Handbook / Ed. by Edward P. Moore, jr. Munich; Vienna; New York: Hanser Publ., 1996. P. 221.
47. Мешкова И.Н., Гринев В.Г., Киселева Е.В., Распопов Л.Н., Кузнецов С.П., Удовенко А.И., Щеголихин А.Н., Ладыгина Т.А., Новокшонова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 11. С. 1905.
48. Chung T.C., Lu H. L., Lu B. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1997. V. 76. P. 160.
49. Lu B., Chung T.C. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 5943.
50. Multhaup R., Duschek T., Rieger B. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1991. V. 48–49. P. 317.
51. А. с. 763379 СССР // Б.И. 1980. № 34. С. 129.
52. Pat. 4241112 USA. 1980.
53. Новокшонова Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
54. Novokshonova L.A., Meshkova I.N., Ushakova N.V., Grinev V.G., Ladigina T.A., Gultseva N.M., Kudinova O.I., De Boer S. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87. № 3. P. 577.

Modification of Polyolefins as a Modern Strategy to Designing Polyolefin Materials with a New Complex of Properties

**I. N. Meshkova, T. M. Ushakova, N. M. Gul'tseva,
V. G. Grinev, T. A. Ladygina, and L. A. Novokshonova**

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

Abstract—Experimental data on multistage catalytic olefin polymerization processes are generalized. Such processes as the sequential homo- and copolymerization of ethylene and α -olefins; the copolymerization of ethylene and a cyclic monomer followed by postpolymerization polymer-analogous transformations via the ozonolysis of side vinylidene bonds; and the preparation of multilayer polyolefin compositions by polymerization filling make it possible to control the composition, molecular mass characteristics, supramolecular structure, and properties of polyolefins. The kinetic features of the sequential polymerization of olefins, namely, the monomer effect and the absence of the influence of the preliminary polymerization stage on the composition and molecular mass characteristics of polymer products isolated at subsequent stages, are examined. The mutual influence of components of multiphase polymer systems on the morphology and mechanical characteristics of final products is established.