

ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -ОЛЕФИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Недорезова П.М.,
Аладышев А.М., Клямкина А.Н., Цветкова В.И.

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН

1. Преимущества металлоценов
2. Производство пластмасс на основе металлоценовых катализаторов
3. Пути активации металлоценов
4. Механизм полимеризации
5. Синтез и свойства стереоизомеров ПП:
 - 5.1. изотактического ПП
 - 5.2. синдиотактического ПП
 - 5.3. гемиизотактического ПП
 - 5.4. стереоблочного ПП
6. Синтез сополимеров и терполимеров олефинов

ПРЕИМУЩЕСТВА МЕТАЛЛОЦЕНОВ

1. Возможность полимеризации большого числа мономеров (свыше 60), в том числе высших α - олефинов, диенов, циклических мономеров, ароматических и полярных мономеров в не зависимости от их ММ и размера, что позволило создать ряд новых материалов и процессов их получения.
2. Получение полимеров и сополимеров с узким ММР и однородных по композиционному составу.
3. Возможность регулирования в широких пределах регио- и стереоселективности каталитических систем в зависимости от природы металлоценов и условий полимеризации.
4. Полимеризация α -олефинов с получением полимеров различной микроструктуры: изо-, синдио-, геми(полу)-тактических, стереоблочных, атактических с высокими выходами.
5. Значительно меньшее различие в реакционной способности этилена, пропилена и высших α -олефинов открывает новые возможности при синтезе сополимеров и линейного ПЭНП.
6. Наличие двойной связи на конце полимерной цепи может быть использовано для функционализации или дальнейшей полимеризации.
7. Получение терполимеров и гетерофазных сополимеров

Производство полиолефинов (10⁶ тонн)

	Полиэтилен ПЭНП	Полиэтилен ПЭВП/ ЛПЭНП	Полипропилен ПП	Доля в производстве пластиков (%)
1995	14,4	22,1	17,1	47
2005	15,8	36,1	27,7	55

Производство металлоценовых пластиков (10³ тонн) (Catalyst Group Spring House)

	1997	2005
<u>ПЭ</u> ПЭНП Пластомеры Эластомеры	120 117 40	5700 325 275
<u>ПП</u> ИзоПП СиндиоПП	30 10	2000 100
<u>Другие</u> СиндиоПС Циклоолефины СКЭПТ	- - 40	40 30 250

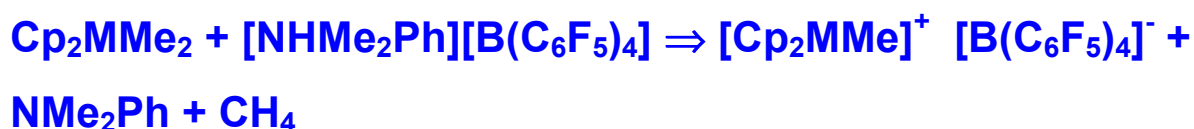
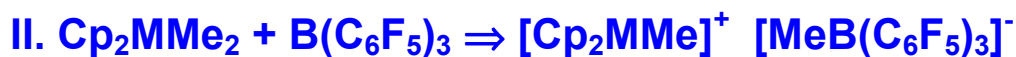
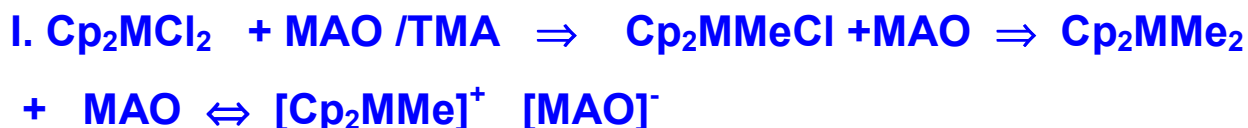
МЦ-ПЭНП- к 2005 г. около 30% от общего производства ПЭ
МЦ-ПП - к 2005 г. около 10% от общего производства ПП

Способы активации металлоценов

M=Zr, Hf, Ti

CH₃

MAO= [-Al-O-]_n

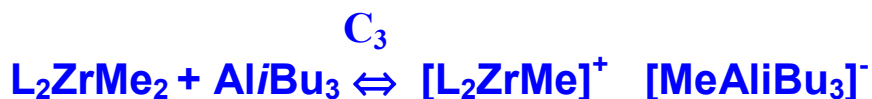


III.

MAO (TMA)



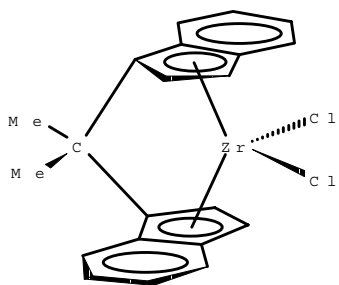
V.



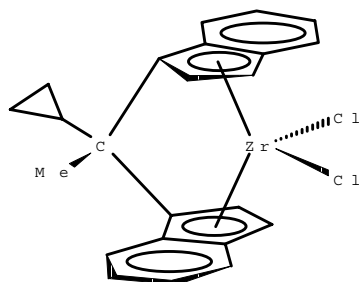
Анса - цирконоцены для стереоспецифической полимеризации пропилена.

Металлоцен	Тип Симметрии	Полипропилен
<i>rac</i> -(CH ₂) ₂ Ind ₂ ZrCl ₂	C ₂	Изотактический
<i>rac</i> -Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂	C ₂	Изотактический
<i>rac</i> -Me ₂ Cind ₂ ZrCl ₂	C ₂	Изотактический
Me(<i>cyclo</i> -C ₃ H ₅)Cind ₂ ZrCl ₂	C ₁	Изотактический
<i>rac</i> -(1,4-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ Si)Ind ₂ ZrCl ₂ <i>rac</i> : <i>meso</i> = 3:2	C ₂	Изотактический
Me ₂ Si(4-Ph-2-EtInd) ₂ ZrCl ₂ <i>rac</i> : <i>meso</i> = 1 : 2	C ₂	Изотактический
(1,4-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ Si)(4-Ph-2-EtInd) ₂ ZrCl ₂ <i>rac</i> : <i>meso</i> = 2:1	C ₂	Изотактический
Ph ₂ C(CpInd)ZrCl ₂	C ₁	Стереоблочный
Ph ₂ C(CpFlu)ZrCl ₂	C _s	Синдиотактический
Me ₂ C(3-MeCpFlu)ZrCl ₂	C ₁	Гемиизотактический

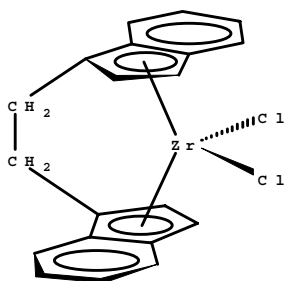
МЕТАЛЛОЦЕНЫ С₂-СИММЕТРИИ ДЛЯ СИНТЕЗА ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА



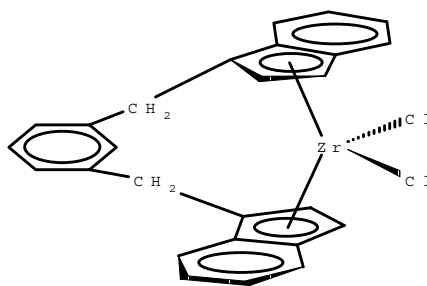
(1)
 $\text{rac}-(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$



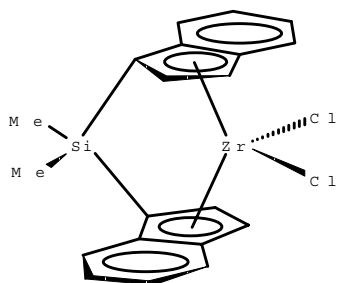
(2)
 $\text{rac}-(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$



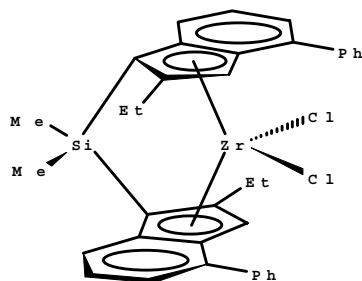
(3)
 $\text{rac}-(\text{CH}_2)_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$



(4)
 $\text{rac}-(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2)(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$



(5)
 $\text{rac}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$



(6)
 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(2\text{-Ph-4-EtInd})_2\text{ZrCl}_2$
(rac : Mezo = 1 : 2)

Влияние способа формирования каталитических систем на основе $(\text{CH}_3)_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ на активность и свойства ПП.

N	Способ формирования	Активность <u>кгПП</u> МмолZгчас	M_w 10^{-3}	M_w/M_n	$T_{пл}$ °C
1	МЦ / толуол + MAO	38	90	1,98	144
2	МЦ / MAO + MAO	130	58	1,8	145
3	МЦ / MAO + $(i\text{Bu})_3\text{Al}$	100	60	2,1	143
4	МЦ / толуол + $(i\text{Bu})_3\text{Al}$ + $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$	45	94	2,5	143

Полимеризация в массе, 50 °C.

Способ формирования каталитической системы оказывает влияние прежде всего на активность.

Влияние природы мостика в системе $\text{X}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ - MAO на полимеризацию пропилена в массе. 50°C, MAO - 0,6 -1г/л.

X- мостик	Активность <u>кгПП</u> ммолZгчас	M_w 10^{-3}	$T_{пл}$ °C	mmmm	α (Cp-Zr-Cp)
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	130	58	144	85	128
$(\text{CH}_2)_2$	90	37	141	82	125
$(\text{CH}_3)_2\text{C}$	132	15	138	82	118
$(\text{cycloC}_3\text{H}_5)\text{CH}_3\text{C}$	110	16	132	78	118

Более открытый металлоцен с C-мостиком приводит к получению ПП с более низкой молекулярной массой и $T_{пл}$.

**Влияние природы лиганда при использовании $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2\text{ZrCl}_2$ -
 MAO на полимеризацию пропилена в массе.
 MAO - 0,6 г/л, 70°C.**

X- лиганд	Активность $\frac{\text{кгПП}}{\text{ммолZrчас}}$	M_w 10^{-3}	$T_{\text{пл}}$ °C
Indenyl	190	36	137
4-Ph-2-EtIndenyl	580	560	162
4-Ph-2-EtIndenyl *	710	140	161

* - полимеризация в присутствии H_2

Введение заместителей в инденильный лиганд приводит к резкому увеличению активности, температуры плавления и молекулярной массы.

**Влияние температуры полимеризации на активность и
 молекулярно – массовые характеристики изотактического ПП
 Полимеризация в массе с использованием системы
 $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-Et-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ /MAO.**

Темп. полим., °C	Активность, $\frac{\text{кгПП}}{\text{гМЦ} \cdot \text{час}}$	M_w 10^{-3}	$\frac{M_w}{M_n}$
30	250	2100	2,2
50	325	1140	2,7
60	650	720	2,9
70	900	570	2,9
80	670	430	3,0

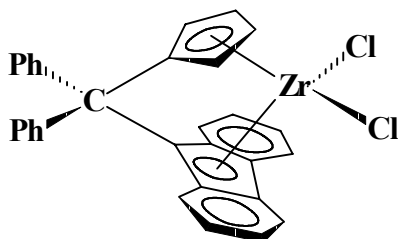
Увеличение температуры полимеризации приводит к резкому снижению молекулярной массы.

**Влияние водорода на активность и молекулярно –
массовые характеристики ПП.**

Каталитическая система	Полимер	Тпол., °С	H ₂ · 10 ² , моль/л	Активность кгПП гМЦ час	M _w 10 ⁻³	$\frac{M_w}{M_n}$
Me ₂ Si(4-Ph-2-EtInd) ₂ ZrCl ₂ (rac:meso=1:2) – MAO	ИПП	70	-	200	510	2,9
			1,8	340	142	2,4
			3,6	440	71	2,1
Ph ₂ (CpFlu)ZrCl ₂ - MAO	СПП	60	-	180	504	2,0
			1,8	210	305	2,3
			3,6	240	150	2,0
TMC- AlEt ₃ /PrTMS	ИПП	70	-	10,3	1580	4,7
			0,5	13,5	1050	3,9
			1,8	18,2	670	3,5
			5,0	25,7	356	3,1

При одной и той же концентрации водорода для металлоценовых систем получены более низкие значения молекулярной массы, чем для гетерогенных систем.

СИНТЕЗ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С МЕТАЛЛОЦЕНОМ Cs-СИММЕТРИИ $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$



Синдиотактичность 81-94 %, Тпл = 134-145⁰С. Обладает высокой ударной прочностью, устойчивостью к γ -облучению, прозрачностью. Области применения: медицина, автомобилестроение.

Влияние способа формирования синдиоспецифической системы на активность и свойства СПП.

Полимеризация в массе с использованием $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$ (60⁰С).

	$\frac{\text{Al}}{\text{Zr}}$ (преакт.)	Сокатализатор	$\frac{\text{Al}}{\text{Zr}}$ (MAO)	$\frac{\text{Al}}{\text{Zr}}$ (R ₃ Al)	Активность $\frac{\text{кгПП}}{\text{гМЦ час}}$	M_w 10 ⁻³	$\frac{M_w}{M_n}$
1	0	MAO	10000	-	127	390	2,9
2	600	MAO	10000	-	211	465	3,2
3	600	MAO	16000	-	180	504	1,96
4	600	(iBu) ₃ Al	800	2300	191	466	1,96

1 – процесс полимеризации проводится с использованием толуольного р-ра МЦ

2-4 МЦ предварительно растворен в 10% толуольном р-ре MAO:

2 – взаимодействие с MAO при температуре опыта;

3 - взаимодействие с MAO при температуре 10⁰С;

4 – использование в качестве сокатализатора TIBA.

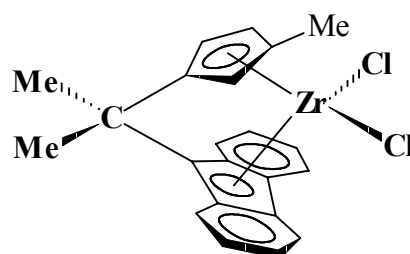
Полимер с узким ММР получается только при определенных условиях формирования системы (3 и 4)

Механические свойства ПП, полученного с гомогенными и гетерогенными катализаторами.

Тип ПП	Мс-ИПП	Ti/Mg-ИПП	мс-СПП
Молекулярная масса, $M_w \cdot 10^{-3}$	560	800	465
Тпл, °C	163	164	140
Модуль Юнга, МПа	1900	1550	690
Напряжение при пр.тек., МПа	36,8	37,3	19,4
Напряжение при разрыве, МПа	39,5	34,4	16,6
Удлинение при разрыве, %	490	500	360
Ударная прочность, кДж/м ²	9	7	49

МЦ-изотактический ПП обладает более высоким модулем, по сравнению с ПП, полученным на гетерогенной системе. Синдиотактический ПП имеет более высокие значения ударной прочности.

СИНТЕЗ ГЕМИИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С МЕТАЛЛОЦЕНОМ C₁-СИММЕТРИИ



Аморфный полимер, который можно использовать в качестве пластификаторов, депрессорных присадок, для изготовления липких изолирующих лент.

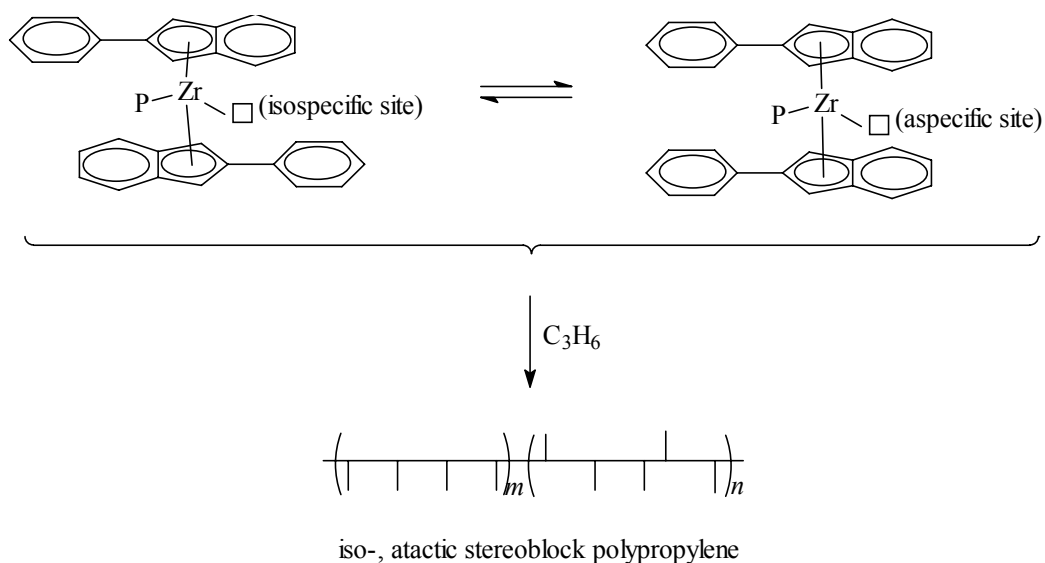
Некоторые характеристики стереоспецифических металлоценовых систем.

Активность (70°C, жидкий C ₃ H ₆)	200 – 1200 кг/г кат.час
Концентрация цирконоцена	10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁷ моль/л
Молекулярный вес ПП	10 ⁴ - 10 ⁶
Число молекул ПП на 1 молекулу МЦ в час	600 – 10000
Время роста 1 молекулы ПП	3,6 – 6 сек
Время внедрения мономерного звена	10 ⁻³ – 10 ⁻⁴ сек

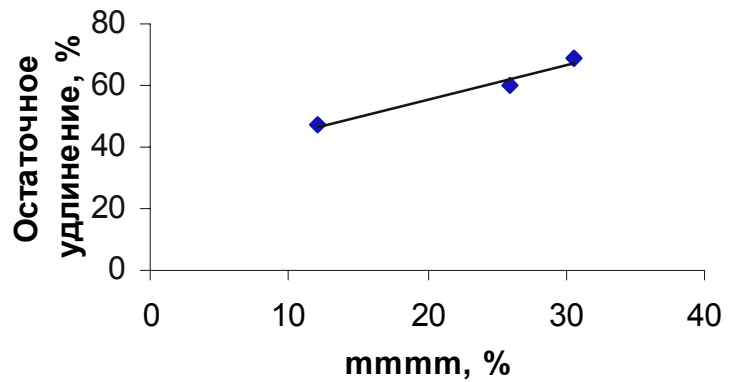
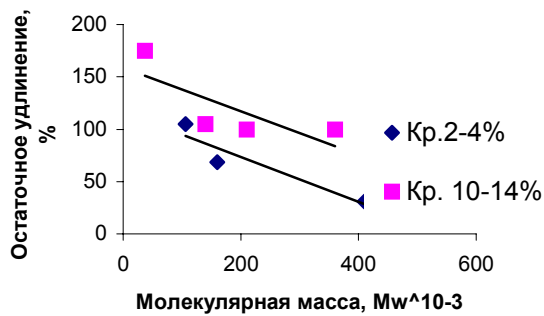
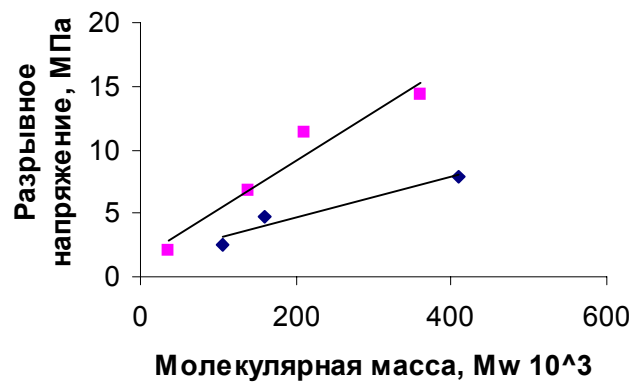
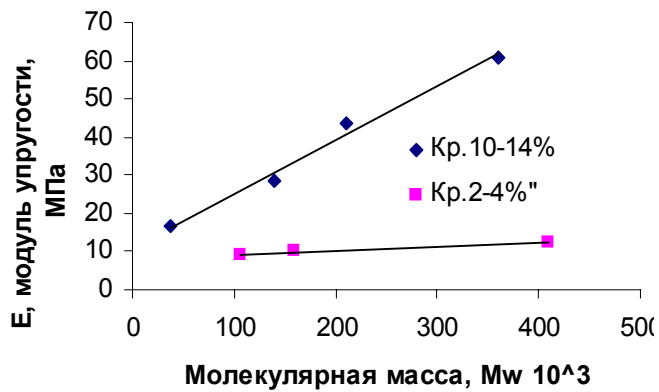
СИНТЕЗ ЭЛАСТОМЕРНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С ОСЦИЛИРУЮЩИМИ МЕТАЛЛОЦЕНАМИ

Эластомерный полипропилен может заменить дорогостоящие термоэластопласты.

Осциллирующие катализаторы



Влияние молекулярной массы, содержания тттт пентад и степени кристалличности на механические свойства ЭЛПП



Механические свойства эластомерного ПП, полученного в среде жидкого мономера.

Крист. %	M _w 10 ⁻³	mmm %	E, МПа	ε _{ост300} , %	δ _p , МПа	ε _p , %
-	190	12	2,3	47	1,5	1900
4	160	30	9,0	68	4,7	1070
12	140	32	28,7	100	6,8	1015
2,5	410	26	12,2	31	1,5	1900
10	360	37	61	100	14,3	850

**Основные структурные характеристики
сополимеров пропилена с этиленом,
полученных на различных каталитических
системах**

Тип катализатора	V-соединение	MgCl ₂ /TiCl ₄	МЦ/МАО
Активность (кг СКЭП / гMt ч)	2-10	50-120	80-300
Mw/Mn	2-4,3	9-16	1,4-3,5
R₁	3-26	5,2-18,3	1,3-250
r₁ · r₂	0,14-1,2	1,1-5,5	0,05-3,8
Микроструктура	Альтернантный Статистический	Блочный	Альтернантный Статистический Блочный

**Металлоценовые катализаторы для
синтеза сополимеров пропилена и
этилена**

Металлоцены	r ₁	r ₂	r ₁ r ₂
Me ₂ Si(Flu) ₂ ZrCl ₂ *	2,09	0,027	0,057
Et ₂ Ind ₂ ZrCl ₂	5,34	0,11	0,6
Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂	4,3	0,22	0,95
(2-Ph-Ind) ₂ ZrCl ₂	5,4	0,24	1,3
Me ₂ Si(4-Ph-2-Et-Ind) ₂ ZrCl ₂ (рац: мезо=1:2)	3,1	0,38	1,17
Me ₂ C(3-tBu-Cp) ₂ ZrCl ₂ *	25	0,11	2,75

- - M.Galimberti et al. in MetCon'98: "Polymers in Transition", 1998, Houston, USA.

**Сополимеризация пропилена и этилена
на каталитической системе
Me₂SiInd₂ZrCl₂ – MAO**

[C₂H₄], мол/л	Выход, <u>кг СП</u> г кат. ч	Выход, <u>кг СП</u> ммоль Zr. ч	Содержан. C₂H₄ в сополимере % мол	Mw 10⁻³	<u>Mw</u> Mn
0	182	80	0	58	1,9
0,14	170	75	1,8	100	2,5
0,28	220	97	8	99	2,5
0,69	364	160	18	98	2,5

Температура сополимеризации - 50°C, [M₀] = 1.10⁻⁶ mol/l, Al/Zr = 12000

**Механические характеристики ПП и
сополимеров пропилена с этиленом, синтезированных
на каталитической системе Me₂SiInd₂ZrCl₂ / MAO.**

Содержан. этилена в сополимере % мол	E, МПа	σ_т, МПа	ε_т, %	σ_р, МПа	ε_р, %
0	1900	-	-	36	4,2
1,8	1300	26,8	7,3	22,4	9
8	600	17	10,7	13	200
18	30	2,5	19,5	3,1	350

Исследована также **терполимеризация** пропилен - этилен - диен в присутствии **анса-цирконоценов** C₂ - и C_s - симметрии. Синтезированы терполимеры, содержащие до 70% вес. этилена и до 6 % вес. диена; исследованы их структура и молекулярно-массовые характеристики.

Выводы

1. Синтезировано около 30 высокоактивных металлоценовых катализаторов (в том числе патентно чистые) для гомо- и сополимеризации олефинов.
2. Определены эффективные пути активации металлоценовых систем.
3. Определены наиболее эффективные цирконоценовые каталитические системы и оптимальные условия для синтеза новых перспективных материалов с ценным комплексом свойств на основе ПП при полимеризации пропилена в массе.
4. С высокими выходами получены все известные стереоизомеры ПП: высоко кристаллический изотактический ПП, синдиотактический ПП, аморфный гемиизотактический ПП и стереоблочный эластомерный ПП и исследованы их свойства.
5. С использованием металлоценов различного типа получены однородные по композиционному составу сополимеры пропилена с этиленом, характеризующиеся узким ММР и отсутствием низкомолекулярных фракций, обогащенных сомономером.

Литература

1. Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Savinov D.V., Dubnikova I.L., Bravaya N.M., Borzov M.V., Krutko D.P. "Polymerization of propylene with bridged and unbridged indenyl derivatives of zirconium" *Polimery*, **42**, (1997), 599
2. 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. "Syndiotactic polypropylene - synthesis and properties", *Polimery*, **42**, (1997), 595
3. В.И. Цветкова, П.М. Недорезова, Н.М.Бравая, Д.В. Савинов, И.Л. Дубникова, В.А. Оптов, *Высокомолек. соед. А.*, **39**, 389 (1997)
4. Цветкова В.И. *Высокомолек. соед. С*, **42**, 1954, (2000)
5. П.М. Недорезова, В.И. Цветкова, Н.М. Бравая, Д.В. Савинов, В.А. Оптов, *Высокомолек. Соедин. А*, **42**, 901 (2000)
6. A.N.Panin, Z.M.Dzhabieva, P.M.Nedorezova, V.I.Tsvetkova, S.L.Saratovskikh, O.N.Babkina, N.M.Bravaya. *J. Polym. Sci. A: Chem.*, **39**, (2001), 1915
7. П.М.Недорезова, В.И.Цветкова, А.М.Аладышев, Д.В.Савинов, А.Н.Клямкина, В.А.Оптов, Д.А.Леменовский. *Высокомолек.соед. А*, **43**, 605, (2001)