

Направленный синтез стереоблочного полипропилена. Новые тенденции в создании эластомеров

Н.М.Бравая, П.М.Недорезова, В.И.Цветкова

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черногловка Московской области, факс (096) 514–3244

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 137–8284

Обобщены данные о синтезе стереоблочного эластомерного полипропилена — представителя класса термоэластопластов, получаемых статистической или блок-сополимеризацией различных сомономеров и нашедших широкое применение в производстве разнообразных резинотехнических изделий. Обсуждены новые, уникальные возможности металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторов в дизайне эластомерных полиолефинов с широким диапазоном физико-механических характеристик. Наибольшее внимание уделено современным гомогенным каталитическим системам на основе металлоценовых комплексов элементов IVB группы, обеспечивающих высокоэффективный синтез эластомерного полипропилена с различным стереоблочным строением. Проанализированы данные об особенностях структуры и свойств эластомерного стереоблочного полипропилена.

Библиография — 160 ссылок.

Оглавление

I. Введение	57
II. Каталитические системы для синтеза эластомерного стереоблочного полипропилена	59
III. Особенности структуры эластомерного стереоблочного полипропилена и природа релаксационных процессов	76
IV. Заключение	78

I. Введение

Гомо- и сополимеры α -олефинов в настоящее время занимают одно из ведущих мест среди промышленных полимерных материалов. Мировое производство таких полиолефинов, как полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), изотактический

полипропилен (ИПП), исчисляемое десятками миллионов тонн в год, непрерывно возрастает, и на его долю приходится более 50% от объема всех выпускаемых пластиков.¹ Расширению производства этих материалов способствовало открытие металлокомплексных катализаторов Циглера–Натта, обладающих высокой активностью, регио- и стереоспецифичностью.^{2–4} В промышленности, прежде всего в синтезе ИПП, сейчас используются гетерогенные катализаторы Циглера–Натта четвертого поколения, содержащие TiCl_4 , $\delta\text{-MgCl}_2$, Et_3Al и модифицирующие добавки.^{5–7} Применяемые катализаторы вследствие репликации (воспроизведения формы каталитической частицы растущим на ней полимером) обеспечивают образование сферических полимерных частиц с заданными размерами и пористостью.

Ассортимент и области применения гомо- и сополимеров α -олефинов непрерывно расширяются. Потребление двойных этилен-пропиленовых и тройных этилен-пропилен-диеновых сополимеров постоянно увеличивается.^{1,8,9} Объем производства этих материалов превышает миллион тонн в год. Для их промышленного синтеза чаще всего применяют металлокомплексные ванадиевые системы.^{10,11} В промышленности широко используются высокоэффективные двухстадийные процессы получения гетерофазных сополимеров на основе ИПП (1-я стадия) и этилен-пропиленовых сополимеров (2-я стадия). Регулируя долю, состав сополимера и молекулярную массу полипропилена (ПП) и сополимера, можно получать материалы с повышенной эластичностью и ударной прочностью, термопластичные полиолефины (ТПО) и термопластичные эластомеры (ТПЭ).^{2–6}

Н.М.Бравая. Кандидат химических наук, заведующая лабораторией катализа полимеризационных процессов ИПХФ РАН.

Телефон: (096)522–1131, e-mail: nbravaya@cat.icp.ac.ru

Область научных интересов: металлокомплексный катализ полимеризации и сополимеризации олефинов на катионных комплексах металлов IVB и VII групп, структура и свойства гомо- и сополимеров олефинов, реакционная способность металлоорганических соединений и каталитических комплексов циглеровского типа, кинетика реакций полимеризации.

П.М.Недорезова. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИХФ РАН. Телефон: (095)939–7371, e-mail: pned@chph.ras.ru

Область научных интересов: металлокомплексный катализ, механизм каталитических реакций и стереорегулирования полиолефинов, синтез и свойства полиолефинов с использованием катализаторов типа Циглера–Натта.

В.И.Цветкова. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИХФ РАН. Телефон: (095)939–7371, e-mail: pned@chph.ras.ru

Область научных интересов: кинетика и кинетика полимеризационных процессов, механизм стереорегулирования, гомо- и сополимеризация олефинов.

Дата поступления 9 октября 2001 г.

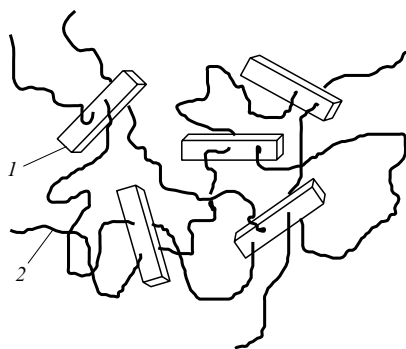


Рис. 1. Схематическое изображение микроструктуры эластомерного стереоблочного полипропилена.

1 — кристаллиты, образуемые изотактическими блоками, 2 — аморфные участки, состоящие из нерегулярных блоков.

Особое место среди полиолефинов занимают эластомерные материалы. Обычно их получают статистической или блок-сополимеризацией различных сомономеров. Эластомеры способны быстро растягиваться и сокращаться, проявлять в растянутом состоянии высокие прочность и модуль упругости и возвращаться к исходным размерам при снятии нагрузки. Эластичные свойства таких материалов обусловлены образованием в них химических или физических сеток. В физических сетках роль узлов могут играть кристаллические области, объединенные проходными цепями аморфного полимера (рис. 1). Доли аморфной и кристаллической фаз, средние размеры, распределение по размерам, форма кристаллитов, густота сетки, возможность изменения ее структуры под действием нагрузки и ряд других факторов определяют свойства эластомерных материалов.

В последние два десятилетия в связи с открытием новых высокоэффективных гомогенных систем на основе металлоценовых комплексов элементов IVB группы, активированных полиметилалюмоксаном (МАО) или другими соединениями, появились новые возможности для разработки полимерных технологий, расширения ассортимента и областей применения гомо- и сополимеров α -олефинов. Различные аспекты металлоценового и пост-металлоценового катализа полимеризации олефинов освещены в ряде монографий, специальных изданий и обзоров.^{12–20} Эти катализаторы вследствие однотипности активных центров позволяют получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением (ММР) и однородные по композиционному составу сополимеры. Узкое распределение по молекулярным массам, структурная и композиционная однородность проявляются в повышенной прочности, ударной вязкости, прозрачности изделий и определяют специфические свойства гомо- и сополимеров. Последовательное или параллельное проведение реакции полимеризации в присутствии смеси комплексов различного строения позволяет синтезировать полимеры с би- и полимодальным ММР и с регулируемым составом.

При использовании металлоценовых катализаторов различие в реакционной способности этилена, пропилена, высших α -олефинов и ряда других мономеров значительно меньше,²¹ чем в случае гетерогенных и ванадиевых систем.²² Варьируя состав, структуру и тип симметрии металлоценов, можно направленно изменять стереоспецифичность металлоценовых систем и получать ПП и высшие поли- α -олефины с различной микроструктурой. Использование металлоценовых систем не только обеспечивает образование ПП различного стереосостава (изо-, синдио-, гемеизо-, атактического) с удовлетворительными скоростями, но и позволяет расширить круг применяемых мономеров (например, вводить в

реакцию циклоолефины и полярные мономеры). В настоящее время уже осуществляется промышленный синтез большого числа новых материалов под действием металлоценовых катализаторов.^{23,24}

Металлоценовые каталитические системы открывают также возможности для получения новых полимеров различного стерео- и региостроения, в частности синтетических смесей различных ПП, или для селективного синтеза стереоблочного ПП (СБПП). Макромолекулы СБПП состоят из чередующихся стереоблоков различного строения или имеют однородную структуру, разбиваемую на блоки регулярно возникающими «ошибками».

При этом если длина сокристаллизующихся стереорегулярных последовательностей (i) невелика, например $i \leq 10–12$ (рис. 2, *a–d*), а молекулярная масса полимера высока, то полимер проявляет эластомерные свойства. Интерес к получению эластомерного стереоблочного полипропилена (элСБПП) обусловлен возможностью синтеза ТПЭ в одном реакторе с использованием одного мономера, что имеет очевидные преимущества по сравнению с процессами, требующими применения по крайней мере двух мономеров. В связи со специфическими свойствами металлоценовых каталитических систем и предоставляемыми ими возможностями в последние пять лет значительно увеличилось число статей и патентов, посвященных исследованию различных процессов синтеза элСБПП. Совсем недавно круг эластомерных материалов на основе ПП, представленных на рис. 2 и рассмотренных в настоящем обзоре, был расширен за счет получения эластомерного ПП (элПП), представляющего собой разветвленный атактический ПП с короткими, регулярными, упорядоченными (изотактическими или синдиотактическими) боковыми цепями.²⁵ Такие разветвления образуют хорошо диспергированные кристаллические домены, связанные аморфными участками основной полимерной цепи, а их наличие препятствует «проскальзыванию» атактических цепей под действием нагрузки, характерному для атактического ПП. Исследования ряда фирм, направленные на разработку материалов на основе элСБПП, которые могут заменить пластифицированный ПВХ, а также некоторые другие, дорогостоящие эластомеры, продолжаются, и в значительной мере это связано с возможностями дизайна макромолекул под действием металлоценовых каталитических систем.^{25,26}

В настоящем обзоре обобщены данные о влиянии строения катализаторов и условий синтеза полипропилена на активность каталитических систем и структуру элСБПП; рассмотрены также взаимосвязи между структурой и свойствами (деформационно-прочностными, релаксационными, теплофизическими и т.п.) получающегося СБПП. Основное внимание уделено гомогенным каталитическим системам на основе металлоценовых комплексов элементов IVB группы.

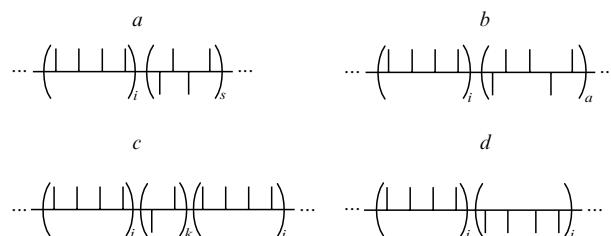


Рис. 2. Схематические изображения различных типов СБПП.

a — чередование изотактических и синдиотактических блоков, *b* — чередование изотактических и атактических блоков, *c* — изотактические блоки с исправляемой «ошибкой», *d* — изотактические блоки с распространяющейся «ошибкой».

II. Каталитические системы для синтеза эластомерного стереоблочного полипропилена

В этом разделе обобщены представления о механизме каталитического и стереоспецифического действия металлокомплексных катализаторов, о развитии методов анализа микроструктуры полимеров и ее взаимосвязи со свойствами катализаторов; описаны история открытия элСБПП, разработка гетерогенных катализаторов и высокоэффективных гомогенных каталитических систем для синтеза элСБПП.

1. Характеристики механизмов каталитического и стереоспецифического действия металлокомплексных катализаторов

Для целенаправленного и контролируемого синтеза полиолефинов большое значение имеет установление механизмов каталитического и стереорегулирующего действия катализаторов. Исследованию механизма действия металлокомплексных катализаторов полимеризации Циглера–Натта посвящен ряд книг и обзоров.^{12, 13–17, 20, 27}

Принятый в настоящее время механизм формирования активных центров (АЦ), основанный на концепции Шилова и Дьяковского,²⁸ включает стадии координации каталитических компонентов, алкилирования и ионизации соединения переходного металла с образованием координационно-ненасыщенных катионов, содержащих активную связь металл–углерод. Эти представления получили развитие после открытия высокоэффективных гомогенных каталитических систем на основе металлоценов в сочетании с МАО или слабо координирующимися анионами типа $B^-(C_6F_5)_4$ (см.^{13–20, 24}). Механизм действия специфических активаторов металлоценовых систем широко исследуется.

В литературе обсуждается несколько альтернативных механизмов реакции роста: координационно-анионный, прямое внедрение мономера по активной связи металл–углерод и миграционный. На основе результатов исследований, выполненных в последние годы по полимеризации пропилена на гомогенных синдио- и гемиизоспецифических металлоценовых катализаторах, наибольшее предпочтение отдают миграционному механизму. В соответствии с ним рост полимерной цепи происходит посредством ее миграции к координированному мономеру и внедрения мономера. На освободившейся вакансии координируется следующая молекула мономера, и процессы миграции полимерной цепи и внедрения повторяются; таким образом, после каждого акта внедрения мономера растущая полимерная цепь и координационная вакансия обмениваются местами (механизм Косси). Данный механизм предусматривает также возможность миграции цепи в первоначальное положение без внедрения мономера с сохранением геометрии АЦ (механизм Косси–Арлмана). Симметрия АЦ, а также соотношение между скоростями процессов «внедрение мономера–миграция цепи» и «миграция цепи без внедрения мономера» в значительной степени определяют микроструктуру полимеров.

Вследствие двухстадийного механизма реакции роста стереорегулирование может осуществляться как на стадии координации, так и на стадии внедрения мономера по активной связи металл–углерод.^{29–33} Внедрение первого мономера, как правило, происходит нестереоспецифично.³¹ Стереорегулирование усиливается в результате кооперативного действия АЦ, лигандов и растущей полимерной цепи. Представления о механизме стереорегулирования металлокомплексными гетерогенными катализаторами основываются на детальном исследовании микроструктуры полимеров и свойств его отдельных фракций.

В соответствии со статистикой Бовей^{34, 35} полимерная цепь рассматривается как последовательность изотактиче-

ских диад, характеризующихся одинаковым расположением метильных групп относительно плоскости углеродной цепи макромолекулы (*m*-диады), и синдиотактических диад, в которых метильные группы пропиленов располагаются по разные стороны от этой плоскости (*r*-диады). С использованием спектроскопии ЯМР ^{13}C высокого разрешения разработаны методы определения содержания *m*- и *r*-диад, триад (*mm*, *rr*, *mr*), тетрад (*mmmm*, *rrrr*, *mmmr*, *rrrm*), различных пентад (изо — *mmmmm*, синдио — *rrrrr*, гетеро — *rrmmr*, *mmrrr*, *mrmmm*, *rrrrm*, *rrmmr*, *mrmmm*, *rrrrm*, *mmrrm*), а также высших последовательностей (гексад, гептад и т.д.).^{12, 13, 17, 29, 33, 36–38}

Анализ конфигурационной статистики позволяет выявить механизм стереоконтроля. Возможны два основных механизма, согласно которым стереорегулирование определяется или хиральностью каталитического центра, или последней внедренной мономерной единицей растущей полимерной цепи. Соответственно развиты две простые статистические модели для интерпретации распределения стереопоследовательностей в полимере, известные как энантиоморфная модель и модель Бернулли. Согласно энантиоморфной модели, высокая стереоспецифичность достигается, когда случайная «ошибка», возникающая в ходе роста полимерной цепи, исправляется в следующем акте. При этом справедливы соотношения $rr:mr = 1:2$ или $mmmr:mmrr:rrrm = 2:2:1$. При стереорегулировании концевым звеном полимерной цепи $4[mm][rr][mr]^{-2} = 1$.³⁷

Разработаны методы, позволяющие оценить длину непрерывных изотактических последовательностей, а также региоспецифичность каталитических систем. Степень региоспецифичности обычно определяют по спектрам ЯМР ^{13}C растворов полимеров, анализируя долю аномальных присоединений мономера (2,1- или 1,3- вместо 1,2-присоединения). В зависимости от типа системы и условий полимеризации частота аномальных присоединений может изменяться от долей процента до десятков процентов.^{29, 33}

Доля изотактических последовательностей с различным числом мономерных единиц, а также пентадный состав полимера может варьироваться в широких пределах в зависимости от стереорегулирующей способности каталитических систем, а в случае стереоблочных полимеров определяется содержанием мономерных звеньев в регулярных и атактических последовательностях. Образование стереоблочных фракций при использовании гетерогенных каталитических систем обычно объясняют наличием АЦ, характеризующихся высокой координационной ненасыщенностью, структура которых многократно изменяется за время роста полимерной цепи, например за счет различной координации сокатализатора и модифицирующих добавок. Для описания микроструктуры таких материалов применяют параметрические модели, в том числе энантиоморфную модель, статистическую модель Бернулли либо цепи Маркова первого или второго порядка.

При анализе механизма стереорегулирующего действия каталитических систем широко используют метод фракционирования полимеров посредством экстракции растворителями с повышающейся температурой кипения. Фракционирование при достаточно высоких молекулярных массах ($> 50\,000\text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) определяется в основном стереорегулярной структурой полимерных цепей, а при более низких — одновременно молекулярной массой и микроструктурой.³⁹

При полимеризации под действием современных высокоактивных титан-магнелиевых катализаторов (ТМК) содержание нерегулярных фракций в продукте достигает ~50%. Однако введение электронодонорных модификаторов, например дибутилфталата как внутреннего донора и различных диалкоксисиланов как внешних доноров, позволяет существенно увеличить изоспецифичность систем. Высокая

изоспецифичность ТМК достигается также при использовании 2,2-замещенных диалкоксипропанов в качестве модификаторов.⁶ Изотактические фракции полимеров, полученные под действием этих катализаторов, характеризуются значительным содержанием (≥ 94 –98%) пентад *mmmm*.

Открытие высокоэффективных стереоспецифических гомогенных катализаторов позволило установить связь между структурой металлоцена, природой лигандов, типом симметрии, механизмом полимеризации и микроструктурой образующегося ПП.^{37, 40, 41} Преимуществом гомогенных металлокомплексных систем является возможность прямого исследования природы АЦ различными физическими методами. Юэн сформулировал правило симметрии, устанавливающее взаимосвязь между структурой исходного катализатора и микроструктурой ПП, синтезируемого с использованием этого катализатора.⁴² Так, под действием *ansa*-металлоценов симметрии C_2 может быть получен ИПП с содержанием *mmmm*-пентад до 99%, симметрии C_s — синдиотактический ПП с содержанием *rrrrr*-пентад до 94%, C_{2v} — атактический ПП, C_1 — гемиизотактический, изотактический или стереоблочный ПП в зависимости от типа π -связанных лигандов и заместителей в них. Катализаторы симметрии C_2 характеризуются гомотопными, C_s — энантиотопными, а C_1 — диастереотопными координационными позициями олефина и растущей полимерной цепи. Знание деталей механизма стерео- и региоконтроля полимерной цепи дает ключ к рациональному дизайну гомогенных катализаторов. Меняя структуру металлоцена, тип симметрии, лиганды и заместители в лигандах и мостиках, а также варьируя условия полимеризации, можно направленно контролировать микроструктуру, молекулярную массу, концевые группы полимеров и получать материалы с необходимыми свойствами. Для металлоценовых катализаторов, в отличие от гетерогенных каталитических систем, характерно также существенное влияние условий полимеризации (температуры реакции и концентрации мономера) на стерео- и региоструктуру образующихся полимеров.

2. Гетерогенные каталитические системы Циглера – Натта для селективного синтеза эластомерного стереоблочного полипропилена

В первых работах Натта установлено, что ПП, образующийся в присутствии изоспецифических каталитических систем на основе слоистых фиолетовых модификаций α - или δ -TiCl₃ и Et₃Al (или Et₂AlCl) в качестве сокатализатора, содержит ~80 мас.% основного продукта — изотактического кристаллического ПП, нерастворимого в кипящем *n*-гептане,^{43, 44} ~5% аморфного низкомолекулярного атактического ПП, растворимого в эфире, и ~15% промежуточной фракции, растворимой в кипящем *n*-гептане. Показано, что фракции со степенью кристалличности 15–30% и с характеристической вязкостью ~1 дл·г⁻¹, в отличие от изотактических фракций, характеризуются кривыми «напряжение–деформация», типичными для эластомерных материалов: низкий начальный модуль упругости, значительное его снижение при растяжении до 200–300% и возрастание модуля и прочности при дальнейшем растяжении (рис. 3). Отмечен ряд других свойств, типичных для эластомеров. Высказано предположение о стереоблочном строении этого полимера.^{43, 44}

В 1982 г. запатентован⁴⁵ синтез высокомолекулярного элСБПП под действием иммобилизованных на Al₂O₃ (с удельной поверхностью ($S_{уд}$) 100–150 м²·г⁻¹) тетраалкил- или тетраарилпроизводных титана, циркония и гафния. Эти каталитические системы позволяют получить высокомолекулярный ПП (характеристическая вязкость — 1.5–13.0 дл·г⁻¹) с низкой или умеренной кристалличностью

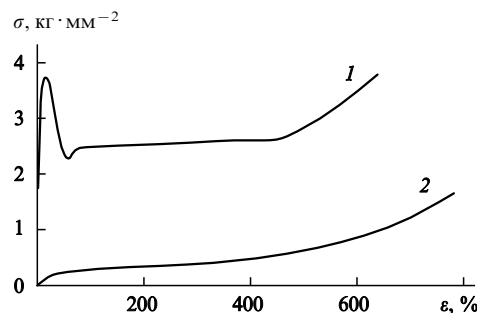


Рис. 3. Кривые «напряжение (σ)–деформация (ϵ)» для высокоизотактической (1) и стереоблочной (2) фракций ПП.⁴³

(5–30%) и с высокой температурой плавления (135–155°C).^{46, 47} Температура стеклования ($T_{ст}$) полимеров колеблется от –7 до –10°C. Содержание фракций, растворимых в эфире и гептане, в зависимости от катализатора и условий полимеризации варьирует от 30 до 50%. Коэффициенты полидисперсности полимерных образцов также меняются в широких пределах, $M_w/M_n = 6$ –23 (M_w и M_n — средневесовая и среднечисленная молекулярные массы полимера соответственно).

Влияние природы переходного металла, связанных с ним лигандов и условий полимеризации на активность и свойства образующегося полимера проиллюстрировано данными табл. 1.^{45–47} Комплексы циркония с объемистыми лигандами (неопентил, неофил) приводят к образованию ПП с большей изотактичностью, чем ZrVn₄ (см. табл. 1, строки 8, 3, 1). Стереоспецифичность тетранеофильных и тетранеопентильных комплексов циркония сильно зависит от концентрации закрепленного катализатора. Увеличение содержания комплекса на носителе (соответственно повышение отношения Zr:Al) сопровождается ростом изотактичности образующегося полимера и одновременным уменьшением активности катализатора (см., например, строки 4, 5 и 7, 8).

Предварительное гидрирование циркониевого комплекса или проведение полимеризации в присутствии водорода (регулятора молекулярной массы полимеров) значительно повышает активность катализатора и снижает кристалличность образующегося полимера за счет увеличения содержания эластомерной фракции. Следует отметить, что при добавлении стехиометрических количеств триизобутилалюминия или диизобутилалюминийгидрида кристалличность полимеров существенно возрастает (см. табл. 1, строки 6, 4). Титановые комплексы активнее циркониевых. В присутствии водорода активность титановых комплексов снижается приблизительно на 20% и становится сопоставимой с активностью циркониевых комплексов в аналогичных условиях. Молекулярная масса ПП, полученного под действием комплексов титана, существенно выше. Кристалличность полимеров, синтезированных в присутствии водорода на титановых комплексах, достаточно высока (см. табл. 1, строки 9, 10).

Для характеристики эластомерных свойств полимера большинство авторов используют или степень возврата, или величину остаточного удлинения, которые определяются соответственно по формулам

$$\frac{l_{\max} - l_1}{l_{\max} - l_0} \cdot 100\% \quad \text{или} \quad \frac{l_1 - l_0}{l_0} \cdot 100\%,$$

где l_{\max} — величина максимального удлинения, l_1 — длина образца после релаксации, l_0 — длина исходного образца.

Результаты механических испытаний образцов эластомерного ПП, полученных в работах Коллетта, приведены на рис. 4. Видно, что синтезированные полимеры обладают

Таблица 1. Полимеризация пропилена под действием каталитических систем Коллетта (жидкий пропилен, 50°C, 1 ч).^{45–47}

Номер строки	Катализатор	[Кат.] (см. ^а)	<i>A</i> (см. ^б)	<i>M_n</i> · 10 ^{–3} (см. ^с)	<i>D</i> _{993/975} (см. ^д)	<i>T</i> _{пл} , °C (см. ^е)	<i>C</i> , % (см. ^г)	<i>F</i> _{Et₂O} , % (см. ^з)
1	ZrBn ₄	0.3	0.08	2 450	0.40	148	7	—
2	ZrBn ₄ (см. ^б)	0.4	0.17	520	0.53	155	23	41
3	Zr(C ₅ H ₅ CMe ₂) ₄	0.5	0.15	1 430	0.57	153	27	—
4	Zr(C ₅ H ₅ CMe ₂) ₄ (см. ^б)	0.2	0.53	376	0.46	149	11	54
5	Zr(C ₅ H ₅ CMe ₂) ₄ (см. ^б)	0.6	0.12	456	0.55	155	24	42
6	Zr(C ₅ H ₅ CMe ₂) ₄ (см. ^{б,и})	0.2	0.59	395	0.56	156	27	—
7	Zr(Bu ¹ CH ₂) ₄	0.2	0.23	2 737	0.30	144	9	—
8	Zr(Bu ¹ CH ₂) ₄	0.6	0.12	2 016	0.52	153	20	—
9	TiBn ₄ (см. ^б)	0.2	0.18	1 163	0.53	150	29	37
10	TiBn ₄ (см. ^г)	0.2	0.29	1 287	0.56	153	20	—

^а Концентрация катализатора, выраженная в ммоль · (г Al₂O₃)^{–1}. ^б Активность катализатора, выраженная в кг ПП · (ммоль М)^{–1} · ч^{–1}, где М — переходный металл. ^с Средневязкостная молекулярная масса (в г · моль^{–1}), рассчитанная по характеристическим вязкостям (взяты из работы⁴⁶) по уравнению Марка–Хаувинка с параметрами $K = 1.58 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0.77$. ^д Индекс макротаكتичности полимерных образцов, определенный по интенсивностям полос поглощения при 993 и 975 см^{–1} в ИК-спектрах. ^е Температура плавления. ^г Степень кристалличности, рассчитанная по теплотам плавления (взяты из работы⁴⁶): $C = (\Delta H_{пл}/209) \cdot 100$, где $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления (в Дж · г^{–1}), 209 Дж · г^{–1} — удельная теплота плавления кристаллического полипропилена. ^з Содержание фракции, растворимой в диэтиловом эфире. ^и В ходе полимеризации вводили водород (~3 атм). ¹ Полимеризацию проводили с добавлением триизобутилалюминия (ТИБА), Al/Zr = 1. ^ж Катализатор предварительно гидрировали 20 мин при 25°C.

хорошими эластомерными свойствами. При растяжении на 300% остаточное удлинение составляет 93%. Вместе с тем показано, что аналогичные свойства имеют механические композиции, полученные смешением высокомолекулярной фракции, растворимой в эфире, и фракции, нерастворимой в гексане (см. рис. 4, штриховые кривые). После смешения в течение 10 мин при 180°C доля фракции, растворимой в эфире, снижалась с 69 до 37%.⁴⁶ Сделан вывод⁴⁶ о ключевой роли высокомолекулярной атактической фракции, которая может сокристаллизовываться с более стереорегулярной фракцией с формированием сетчатых структур, и введен следующий критерий: эффективный для образования элСБПП катализатор должен обладать относительно низкой стереоспецифичностью и обеспечивать получение высокомолекулярного полимера.

Впоследствии Джобом⁴⁸ были разработаны модифицированные гетерогенные титан-магниево катализаторы для

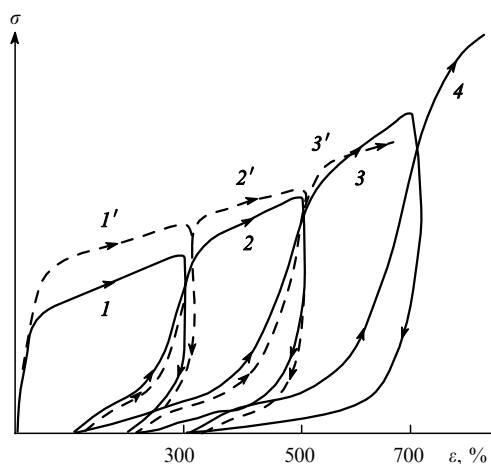


Рис. 4. Гистерезис-тесты эластомерного СБПП (1–4) и механических смесей (1'–3') растворимой в эфире ($M_n = 284\,000$ г · моль^{–1}) и нерастворимой в гексане ($M_n = 1\,478\,000$ г · моль^{–1}) фракций.⁴⁶ Скорость растяжения образцов и снятия нагрузки — 51 см · мин^{–1}. Растяжение (%): 1, 1' — 300; 2, 2' — 500; 3, 3' — 700; 4 — 820.

синтеза стереоблочного элПП. Катализаторы получали взаимодействием TiCl₄ с Mg(OAlk)₂ в присутствии электронодонорных веществ (диалкилфталатов) и активировали алюминийорганическим соединением с добавками реагента, контролирующего стереоселективность (гетероциклические ароматические азотсодержащие соединения — 2,6-лутидин, пиразин). В отсутствие азотсодержащего модификатора под действием таких каталитических систем образуется изотактический ПП, а в его присутствии — стереоблочный ПП с короткими синдиотактическими блоками. Удельная активность (на 1 г катализатора) ТМК в 50–100 раз выше, чем у катализаторов Коллетта: ~9 кг ПП · (г Кат.)^{–1} · ч^{–1} и ~200 г ПП · (г Кат.)^{–1} · ч^{–1} соответственно. Образцы ПП содержали ~50% изотактических пентад, удлинение при разрыве достигало 1000%, остаточное удлинение образца после растяжения до 300% составляло ~70–85%.

Показано,^{49,50} что использование гетерогенных ванадиевых систем, например VCl₃ совместно с ТИБА, приводит к образованию ПП с повышенной долей аномальных присоединений мономера (2,1- и 1,3- вместо типичного 1,2-присоединения) вследствие более низкой стерео- и региоселективности ванадиевых систем. Полученный полимер обладает рядом свойств, характерных для эластомерного ПП: низкий модуль Юнга, отсутствие предела текучести, высокая ударная прочность. Наряду с этим он имеет высокую морозостойкость.

Эластомерный СБПП, синтезируемый на гетерогенных каталитических системах, имеет широкое ММР (рис. 5) и может быть фракционирован посредством обработки различными растворителями. Самое широкое ММР наблюдается для наиболее стереорегулярных фракций (см. рис. 5). Это свойство, общее для гетерогенных каталитических систем, является следствием полицентровой природы АЦ, образующихся в гетерогенных катализаторах, и затрудняет целенаправленный синтез полимеров с заданными характеристиками.

3. Металлоценовые катализаторы для синтеза эластомерного полипропилена

Катализаторы следующего поколения, применяемые для синтеза элСБПП, — гомогенные каталитические системы на основе металлоценовых комплексов элементов IVB группы,

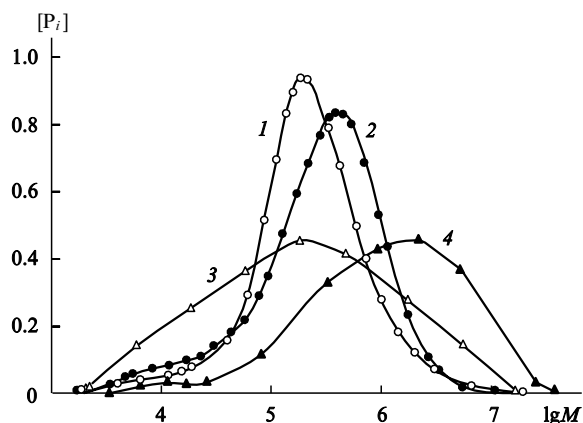


Рис. 5. Молекулярно-массовые распределения фракций элСБПП, полученного на катализаторах Коллетта (1,3,5-трихлорбензол, 135°C).⁴⁶

1 — растворимый в эфире элСБПП, 2 — нефракционированный элСБПП, 3 — растворимый в гептане элСБПП, 4 — нерастворимый в гептане элСБПП, $[P_i]$ — относительная доля полимерной фракции.

активированных МАО. Достоинствами таких систем являются высокая активность и возможность получать элСБПП как единственный продукт реакции или как преобладающую фракцию. Кроме того, подбирая металлоцены и условия полимеризации, можно контролировать микроструктуру растущей полимерной цепи, а также изменять молекулярно-массовые характеристики ПП в широких пределах.¹⁹

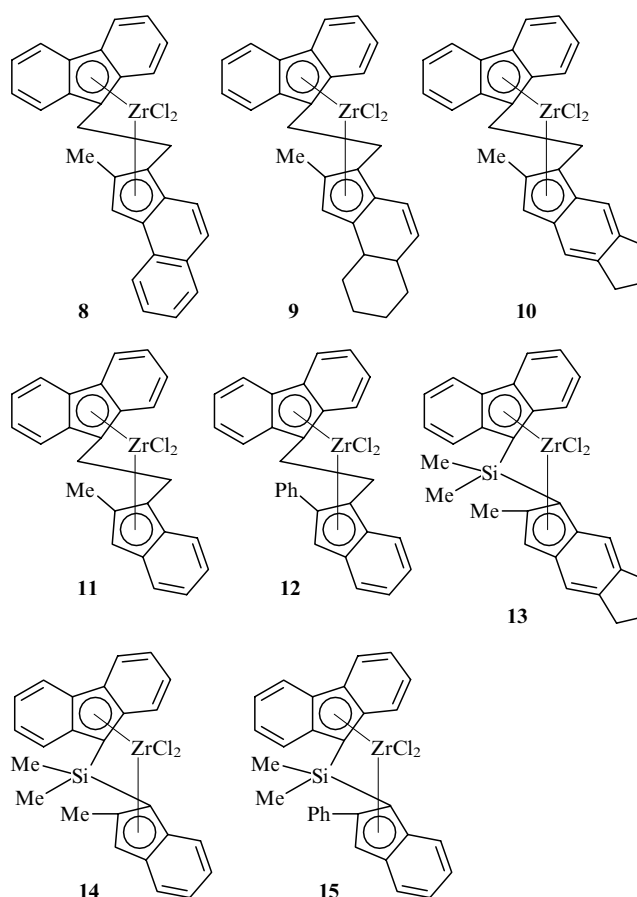
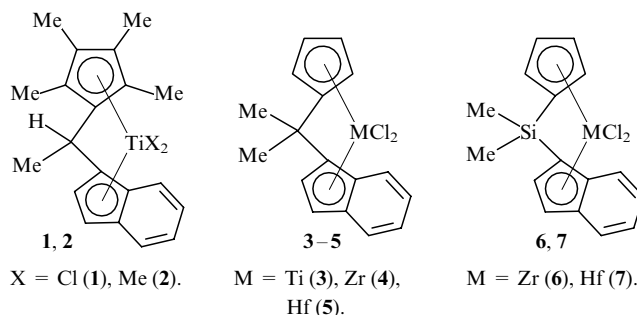
Существует несколько типов гомогенных металлоценовых каталитических систем, эффективных в синтезе элСБПП, которые различаются по механизму действия. Поскольку для таких катализаторов структура АЦ, механизм стереорегулирования и свойства формирующегося полимерного продукта взаимосвязаны, целесообразно рассмотреть различные типы каталитических систем, предлагаемые механизмы полимеризации, а также проанализировать свойства образующегося элСБПП. Вместе с тем следует отметить, что большинство механизмов хотя и основаны на современных представлениях и подтверждены рядом экспериментальных данных и модельными расчетами, в настоящее время все еще обсуждаются и требуют более детальных экспериментальных доказательств.

Основные типы гомогенных каталитических систем для синтеза элСБПП — это *ansa*-металлоцены симметрии C_1 в присутствии сокатализатора МАО; бисинденильные 2-арилзамещенные металлоцены в присутствии сокатализатора МАО; «гибридные» металлоценовые системы, в которых одновременно используются металлоцены нескольких типов; алкилированные бисинденильные 2-арилзамещенные металлоцены, активированные ТВА, и пост-металлоценовые каталитические системы.

а. *ansa*-Металлоцены симметрии C_1 , активированные полиметилалюмоксаном

Впервые о синтезе элСБПП, макромолекулы которого состоят из чередующихся коротких стереорегулярных кристаллизующихся и атактических последовательностей, под действием асимметричных титаноценов **1**, **2**, активированных МАО, сообщалось в работах^{51–55}. При определенных условиях формировался ПП, полностью растворимый в эфире. Для полимера, полученного при 25°C, анализ плотности аморфных и кристаллических блоков ПП⁵² позволил оценить длину атактических и изотактических блоков: 50 и 20

мономерных единиц соответственно. Была также исследована^{56–58} полимеризация пропилена на серии структурно-однородных металлоценов **3–7** в присутствии сокатализатора МАО. Каталитические свойства этих систем, зависимость их от природы металлоцена и от условий полимеризации, а также некоторые характеристики полученных образцов элСБПП представлены в табл. 2.



Из серии катализаторов **1–7** наиболее эффективны гафниевые комплексы **5** и **7**. Они сочетают сравнительно высокую активность и стабильность; на них формируется ПП достаточно высокой молекулярной массы с хорошими эластомерными и прочностными характеристиками. Увеличение концентрации мономера при прочих равных условиях приводит к росту молекулярных масс и некоторому снижению содержания изотактических пентад (см. табл. 2, строки 6, 8 и 9, 10). Отметим, что на титановых металлоценах этого типа элСБПП образуется только в узком интервале температур — 25–30°C.⁵⁵ При –25°C содержание изотактических пентад достигает 72% (см. табл. 2, строка 2). Кроме того, комплексы титана значительно менее стабильны по сравнению с циркониевыми и гафниевыми аналогами. Комплексы гафния при-

Таблица 2. Полимеризация пропилена под действием *ansa*-металлоценов симметрии C_1 (сокатализатор MAO, Al/M = 2000).^{51–53, 56–58, 60}

Номер строки	Комплекс	pC_3H_6 , атм	T_n , °C (см. ^a)	A^b	$M_w \cdot 10^{-3}$, г · моль ⁻¹	M_w/M_n	[<i>mmmm</i>], % (см. ^c)	$T_{пл}$, °C (см. ^d)	C , %
1	1	1.0	25	—	127	3.0	40	51/66	7
2	3	1.0	–25	0.001	—	—	72	—	—
3	3	См. ^e	25	0.002	70	2.3	42	—	—
4	4	1.0	25	1.0	22	2.0	15	—	—
5	6	1.0	25	1.1	9	1.8	30	—	—
6	5	1.0	25	1.9	30	2.1	38	47/61	—
7	5	3.0	25	1.6	43	2.1	32	См. ^f	—
8	5	3.0	0	0.01	75	2.1	30	См. ^f	—
9	7	1.0	25	2.4	49	1.7	54	54/93	19
10	7	4.0	25	—	140	1.9	45	50/79	15
11	7	3.0	0	—	380	1.9	52	53/74	17
12	10	2.0	30	2.0	55	1.8	43	—	—
13	10	6.5	30	2.3	171	2.0	37	50	—
14	10	7.5	50	4.6	46	1.9	49	—	—
15	13	2.0	30	См. ^g	103	1.8	62	—	—
16	13	8.5	30	См. ^g	158	1.9	44	—	—
17	13	7.5	50	См. ^g	85	1.9	67	—	—

^a Температура полимеризации. ^b Здесь и в табл. 3, 7, 8 активность выражена в кг ПП · (ммоль М)⁻¹ · [C₃H₆]⁻¹ · ч⁻¹, где М — переходный металл. ^c Содержание изотактических пентад, определенное по спектрам ЯМР ¹³С. ^d Здесь и в табл. 6 указаны два значения $T_{пл}$, соответствующие двум пикам плавления, наблюдаемым на кривых ДСК. ^e Полимеризацию проводили в жидком мономере. ^f Аморфный полимер. ^g Образец нестабилен.

водят к образованию более высокомолекулярного ПП, чем цирконоцены (см. табл. 2, строки 4, 6 и 5, 9), что типично для металлоценового катализа. Нетипичными являются сопоставимые значения активности цирконоценов и гафноценов. На гафниевых комплексах при прочих равных условиях образуется ПП с более высокой степенью изотактичности (см. табл. 2, строки 4, 6 и 5, 9). Замена пропилиденных мостиковых группировок на диметилсилиленовые приводит к возрастанию молекулярной массы и изотактичности ПП (см. табл. 2, строки 6, 9; 7, 10 и 8, 11). Увеличение концентрации мономера сопровождается снижением изотактичности полимера, формирующегося как на гафниевом, так и на циркониевом катализаторе (см. табл. 2, строки 6, 7 и 9, 10), в то время как при повышении температуры реакции от 0 до 25°C значительно снижается изотактичность ПП, образующегося на гафниевом комплексе (см. табл. 2, строки 11, 10).

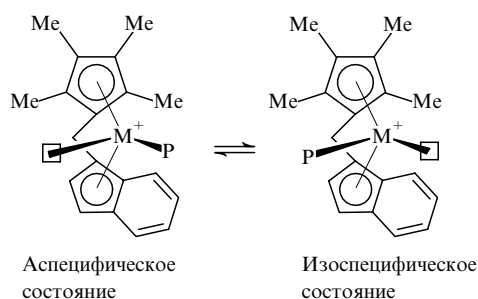
В ходе исследования стереоблочного полимера, полученного анионной полимеризацией акрилатов, была выдвинута идея о возможности двух различных состояний АЦ — неселективного и изоспецифического.⁵⁹ Впоследствии эти представления часто использовали как основу механизмов образования стереоблочного ПП, в частности для рассматриваемых катализаторов симметрии C_1 .^{51–58} Главной особенностью асимметричных *ansa*-металлоценов является наличие двух неравноценных вакансий в АЦ, доступных для координации мономера и роста полимерной цепи. Обычно одна из них аспецифическая (неселективная), а другая — изоспецифическая. Образование последовательности атакти-

ческих и изотактических блоков на этих катализаторах Чин и Коллинз объясняли в рамках моделей, учитывающих рост цепи на активном центре (квадратиком показана координационная вакансия), стереоспецифическое действие которого меняется в результате медленной (см. работы^{51–55}) или быстрой (см. работы^{56–58}) инверсии (в шкале времени координации и присоединения олефина), например за счет миграции полимерной цепи (Р).

Согласно модели Чина, несколько актов координации и внедрения олефина осуществляются поочередно на том или ином активном центре, пока не произойдет его инверсия. Однако в рамках этой модели трудно объяснить уменьшение содержания пентад *mmmm* при увеличении концентрации мономера на структурно подобных комплексах Коллинза. В соответствии с моделью Коллинза мономер случайным образом координируется и внедряется на первом или втором доступном реакционноспособном активном центре. При наличии двух конкурирующих реакций внедрения олефина и изомеризации цепи (миграция без внедрения) в макромолекуле регулярно будут возникать короткие изотактические последовательности, определяющие эластомерные свойства образующегося ПП, протяженность которых зависит от специфики координационных вакансий, соотношения скоростей реакции роста на каждом из центров и скорости изомеризации активного центра. В пользу этой модели свидетельствует также то, что гафниевые комплексы при прочих равных условиях проявляют более высокое стереорегулирующее действие, чем циркониевые аналоги. Известно, что скорость роста полимерной цепи на гафноценах значительно ниже, чем на цирконоценах. Замена циркония на гафний в рамках этой модели может приводить к уменьшению отношения скорости роста цепи к скорости инверсии.

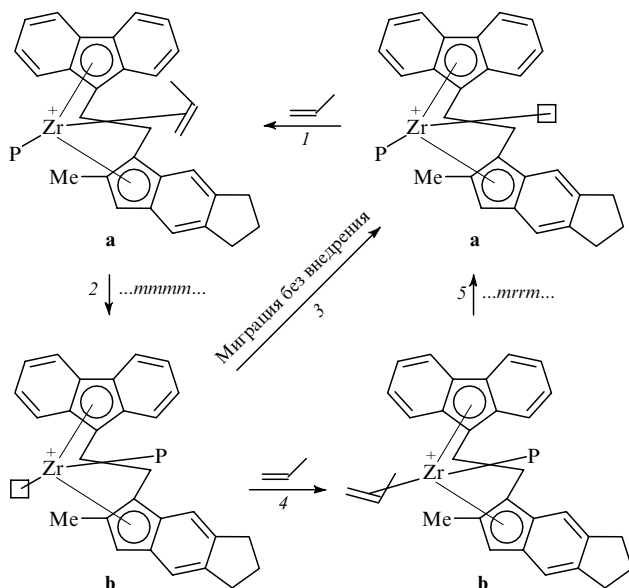
Сходный механизм действия комплексов симметрии C_1 , включающий наличие двух центров с различной стереоспецифичностью и конкуренцию реакций роста и миграции цепи без внедрения (что также приводит к образованию элСБПП), был недавно предложен^{60, 61} для серии структурно-жестких цирконоценов **8–15**.

Характерной особенностью этих цирконоценов, как указано выше, является их «стереодвойственность», т.е. существ-



ование двух разных координационных вакансий **a** и **b** (схема 1, квадратики) в катионном металл-алкильном активном центре, образуемом под действием МАО.

Схема 1



Неселективная координационная вакансия **b** стерически менее затруднена, чем изоспецифическая вакансия **a**, и на активном центре конкурируют процессы координации мономера и миграции растущей цепи без внедрения к координационной вакансии **b**. При малых концентрациях мономера кинетически может преобладать миграция цепи без внедрения. В этом случае реакции «внедрение мономера по вакансии **a** с миграцией цепи (**a** → **b**) и последующая миграция цепи без внедрения (**b** → **a**)» будут приводить к образованию последовательностей *...mmmm...* (см. схему 1, цикл 1 → 2 → 3). При увеличении концентрации мономера возрастает вероятность его координации и внедрения по стерически менее затрудненной вакансии **b**. В результате миграции цепи к неселективно присоединяющемуся мономеру возникают «ошибки», которые «исправляются» следующим актом присоединения мономера по вакансии **a**, и образуются последовательности *...mrrm...* (см. схему 1, цикл 4 → 5 → 1). Такой рост полимерной цепи практически исключает распространение «ошибок» и в зависимости от условий может приводить к чередованию коротких изотактических последовательностей, разделенных единичными стереодефектами. Полипропилен, образующийся по этому механизму, представляет собой изотактическую макромолекулу, разделенную на короткие непрерывные изотактические сегменты регулярно возникающими «ошибками» (см. рис. 2, *э*, элСБПП с *k* = 1).

Повышение температуры полимеризации и снижение концентрации мономера способствуют относительному увеличению скорости реакции миграции цепи без внедрения и соответственно возрастанию содержания изотактических пентад (см. табл. 2, строки 13, 14; 16, 17; 12, 13 и 15, 16). И наоборот, увеличение концентрации мономера повышает вероятность внедрения мономера по координационной вакансии **b**, что приводит к снижению изотактичности. Далее будет показано, что в соответствии с предложенным механизмом для образцов ПП, полученных на таких каталитических системах, характерно отсутствие или малое содержание пентад типа *...mrrm...* с двойными «ошибками».⁶¹

Для каталитических систем этого типа установлено также, что «ошибки» за счет изомеризации связанного с

катализатором звена растущей цепи посредством β-гидридного переноса или образования аллильных интермедиатов, типичных для катализаторов симметрии C_2 ,^{62–66} не возникают. Отсутствие этих реакций экспериментально подтверждено анализом пентадного состава ПП, синтезированного полимеризацией $CH_2 = CDMe$.⁶⁰

Замещенные в положение 2 катализаторы симметрии C_1 позволяют получать ПП с очень широким диапазоном свойств. Некоторые параметры образующихся полимеров приведены в табл. 2. Увеличение концентрации мономера приводит к росту молекулярной массы, уменьшению содержания изотактических пентад и кристалличности полимера, а повышение температуры реакции сопровождается снижением молекулярных масс полимера и ростом кристалличности. Наиболее оптимальными катализаторами являются 2-метилзамещенные комплексы **8–10** с этилиденowymi мостиками, поскольку они проявляют высокую активность и обеспечивают образование элСБПП с достаточно большой молекулярной массой и содержанием изотактических пентад на уровне 30–50%.

Эти каталитические системы позволяют с хорошей скоростью получать ПП, свойства которого варьируют в очень широких пределах — от типичных для высококристаллических жестких термопластиков до присущих низкокристаллическим эластомерам, ведущим себя под действием нагрузки как вязкие жидкости (рис. 6). Образцы, сочетающие высокую молекулярную массу ($\sim 200\,000\text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) и умеренную изотактичность ($[mmmm] = 30–40\%$), проявляют хорошие эластомерные и прочностные свойства. Удлинение при разрыве для некоторых образцов достигает 1700–2000%. Однако особенностью элСБПП, получаемого на катализаторах симметрии C_1 , является относительно низкая температура плавления.⁶⁰ Это свидетельствует о наличии заметного числа региодефектов в полимерной цепи.

Описаны новые металлоценовые комплексы симметрии C_1 для синтеза эластомерного ПП.²⁶ Эти *ansa*-металлоцены, имеющие заместители $-(CH)_2-$ или $-(CH_2)_2-$ типа «ремешок» в положениях 4 и 5 флуоренильного лиганда, обладают высокой активностью — $20–70\text{ кг ПП} \cdot (\text{г Кат.})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, или $1–5\text{ кг ПП} \cdot (\text{ммоль М})^{-1} \cdot [\text{C}_3\text{H}_6]^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (полимеризация в

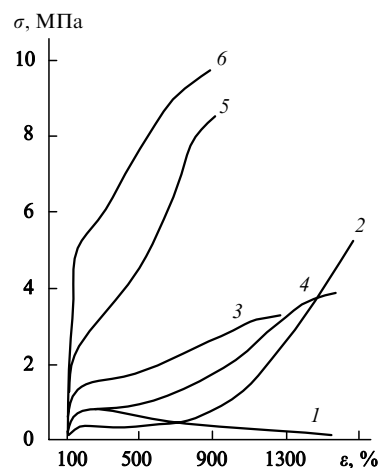


Рис. 6. Кривые растяжения образцов ПП, полученных на каталитической системе **10** – МАО и проявляющих свойства вязкоэластичных (1 — $M_w = 134\,000\text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $[mmmm] = 20\%$), эластомерных (2–4 — $M_w = 170\,000, 96\,000, 63\,000\text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $[mmmm] = 37, 38, 37\%$ соответственно) и жестких термопластиков (5, 6 — $M_w = 48\,000\text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $[mmmm] = 60, 57\%$ соответственно).⁶⁰

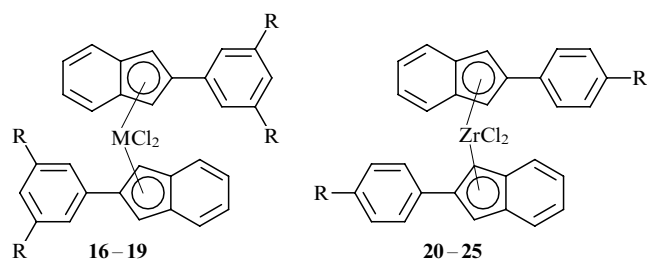
среде жидкого мономера) — и позволяют получать ПП с молекулярной массой от $8 \cdot 10^4$ до $1.4 \cdot 10^6$ г·моль⁻¹ и очень хорошими эластомерными свойствами. Так, остаточное удлинение при растяжении образца на 300% составляет всего 2.5–10.0%. Максимально наблюдаемое удлинение образца достигает 5200%, прочность при разрыве — 0.8–2.5 МПа, модуль Юнга — 2.1–9.0 МПа. Авторы работы²⁶ полагают, что уникальные свойства элСБПП, получаемого на этих катализаторах, определяются сверхмалыми (наноразмерными) кристаллитами, формирующими узлы полимерной сетки.

Введен²⁶ критерий «хорошего катализатора» этого нового типа для синтеза эластомерного ПП, определяющийся соотношением между параметрами асимметрии катализатора (отношение ван-дер-ваальсовых площадей большего лиганда к меньшему) и параметрами стереорегулярности синтезированного ПП (соотношение *mm*- и *rr*-триад). Доля пентад *mmmm* в полученных полимерах не превышает 31%, однако в отличие от элСБПП, образующегося на рассмотренных выше катализаторах симметрии *C*₁, эти полимеры содержат значительное количество синдиотактических пентад (*[rrrr]* ≈ 28%).

6. Каталитические системы «бисинденильные 2-замещенные металлоцены — полиметилалюмоксан»

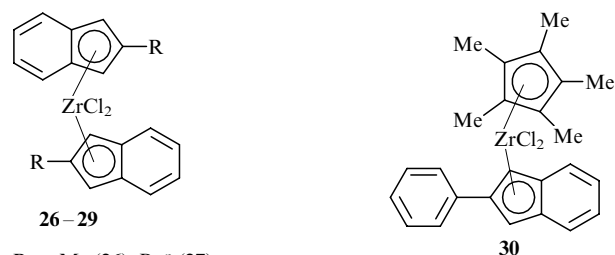
Наиболее обширным и изученным классом металлоценов, эффективных в синтезе элСБПП, являются бисинденильные металлоцены с арильными (16–25) и алкильными (26–29) заместителями в положении 2 инденильного цикла. В последнее время этот ряд расширился за счет цирконоценов со смешанными гапто-связанными (30–35) и гетероциклическими (36–38) лигандами. Благодаря интенсивным исследованиям в ближайшем будущем можно ожидать появления новых каталитических систем этого класса, эффективных в синтезе стереоблочного ПП.

2-Арилзамещенные дихлоридные комплексы 16, 19 были первыми из серии «осциллирующих» металлоценов.^{67–72} При активации МАО эти катализаторы обеспечивают образование стереоблочного ПП с высокой молекулярной массой.

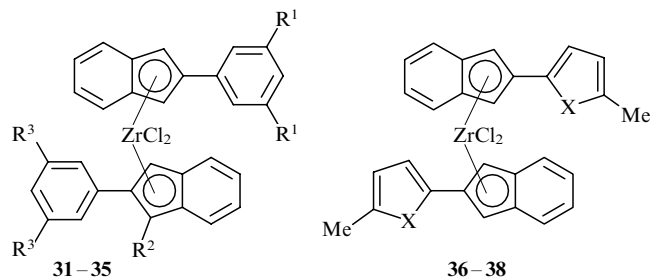


M = Zr: R = H (16), Me (17), CF₃ (18); M = Hf, R = H (19).

R = Me (20), Et (21), Buⁿ (22), SiMe₃ (23), CF₃ (24), Cl (25).



R = Me (26), Buⁿ (27), cyclo-C₆H₁₁ (28), Bn (29).



R¹ = R² = H, R³ = CF₃ (31);

R¹ = R³ = H, R² = Me (32);

R¹ = H, R² = Me, R³ = CF₃ (33);

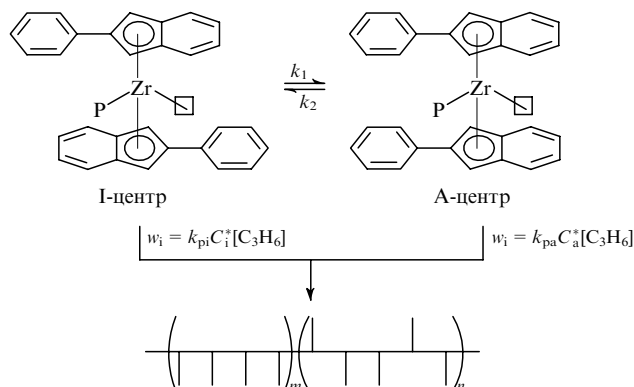
R¹ = CF₃, R² = H, R³ = Me (34);

R¹ = R³ = CF₃, R² = Me (35).

X = O (36), S (37), NMe (38).

Рентгеноструктурные исследования^{67, 73–75} показали, что как цирконоцен 16, так и гафноцен 19 существуют в виде двух изомеров вращения относительно связи металл–гапто-связанный лиганд в элементарной ячейке кристалла. Это свидетельствует об энергетической эквивалентности обеих форм. Данный факт послужил предпосылкой для предложенного в работе⁶⁷ «осциллирующего» механизма образования стереоблочного ПП на катализаторах этого типа (схема 2, где I- и A-центр — изоспецифический и аспецифический центры, *k*_{pi} и *k*_{pa} — константы скорости полимеризации на I- и A-центре, *C*_i^{*} и *C*_a^{*} — концентрации I- и A-центров; *w*_i и *w*_a — скорости процессов роста полимерной цепи на I- и A-центре соответственно).

Схема 2



Предполагалось, что в условиях полимеризации активный катионный металл-алкильный комплекс сохраняет способность к безбарьерному вращению. В ходе роста полимерной цепи происходит многократная обратимая изомеризация комплекса из изоспецифической *rac*-формы в аспецифическую *meso*-форму. Внедрение пропилена для времени существования *rac*-формы активного центра (I-центр) приводит к образованию изотактических последовательностей. На *meso*-форме АЦ (A-центр) при внедрении пропилена образуются атактические блоки. Для получения стереоблочной структуры полимера необходимо, чтобы скорость изомеризации была меньше скорости внедрения олефина, но больше скорости роста полимерной цепи. Таким образом, рост цепи на АЦ «осциллирующего» типа приводит к образованию макромолекулы стереоблочного строения. Длина изотактических последовательностей обычно невелика, и стереоблочный ПП, синтезируемый под действием таких металлоценов, отличается низкой степенью кристалличности при достаточно высокой молекулярной массе.

Для большого числа комплексов данного типа исследовано влияние условий полимеризации на активность систем и

характеристики образующихся полимеров (стереоизомерный и фракционный состав, молекулярная масса, ММР, эластичность).^{67, 70, 72, 73, 76–78} Типичные свойства каталитических систем и элСБПП, полученных на этих катализаторах, а также их зависимость от условий реакции приведены в табл. 3.

Для рассматриваемых каталитических систем характерно сочетание слабого возрастания активности и резкого снижения молекулярных масс при повышении температуры^{67, 70, 72, 73, 76–78} (см., например, табл. 3, строки 1, 4 и 2, 7). Температура, при которой может быть получен высокомолекулярный элСБПП, как правило, не превышает 30–40°C. Отмечено,⁷⁰ что выход твердого полимерного продукта в ходе полимеризации в среде жидкого мономера при 50°C составляет 30% в расчете на израсходованный мономер; остальное приходится на долю низкомолекулярных продуктов. Такое же резкое снижение молекулярной массы полимера при повышении температуры реакции наблюдали⁷² для каталитической системы **20**–МАО, под действием которой формируется элСБПП с большей молекулярной массой и степенью кристалличности (см. табл. 3, строки 5, 6). Из температурной зависимости активности комплекса **16** (жидкий пропилен, 0–40°C), изученной в работах^{70–72}, получено эффективное значение энергии активации полимеризации: $E_a \approx 4$ ккал·моль^{–1}.

В отличие от ряда других металлоценовых каталитических систем, для указанных комплексов обнаружено заметное снижение скорости полимеризации со временем даже при низких температурах реакции (рис. 7).^{70, 72} Активность каталитических систем и молекулярно-массовые характеристики элСБПП в значительной мере зависят от способа получения катализатора.^{70, 73, 79} Во многих случаях образующиеся полимеры характеризуются широким ММР ($M_w/M_n = 3–6$) и могут быть разделены на несколько фракций экстракцией кипящими эфиром и *n*-гептаном. Интересно, что различие в молекулярных массах и стереоизомерном составе фракций, полученных под действием этих каталитических систем, значительно меньше, чем при использовании изоспецифических гетерогенных катализаторов.^{82, 83} Сопоставление данных разных авторов^{70, 79, 80} позволяет сделать заключение, что для комплексов этого типа наблюдается рост активности с

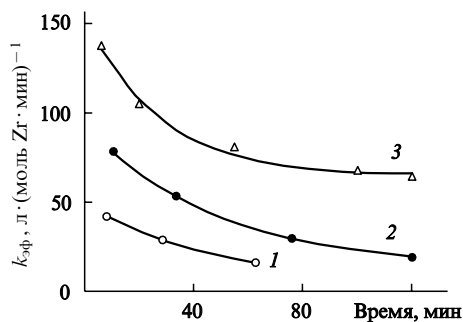


Рис. 7. Влияние условий полимеризации пропилена на изменение каталитической активности системы **16**–МАО во времени.⁷⁰ Полимеризацию проводили в среде жидкого мономера, $T_n = 2$ (1), 8 (2) и 30°C (3); $k_{эф} = w_p[C_3H_6]^{-1} \cdot [M]^{-1}$, где w_p — скорость полимеризации.

увеличением отношения Al/Zr (см. табл. 3, строки 3, 7–9), характерный для каталитических систем на основе металлоценов.

Интересной особенностью этих катализаторов является сопоставимая активность циркониевых и гафниевого комплексов **16** и **19** (см.^{69, 72, 73}). Как отмечалось выше, подобным образом ведут себя и гафноцены симметрии C_1 .^{56–58} Обычно гафниевого металлоцены других типов при прочих равных условиях проявляют значительно меньшую активность, чем циркониевые аналоги, и приводят к образованию намного более высокомолекулярных полимеров. 2-Фенилзамещенные комплексы **16**, **19** имеют примерно одинаковую активность; у элСБПП, полученного на гафниевом комплексе, молекулярные массы выше, а полидисперсность и степень изотактичности существенно ниже, чем у элСБПП, синтезированного под действием циркониевого аналога (см., например, табл. 3, строки 11, 10 и 13, 12). Авторы работы⁷³ полагают, что причиной сопоставимой активности комплексов **16** и **19** является более эффективное образование АЦ при использовании гафниевого катализатора.

Таблица 3. Полимеризация пропилена под действием «осциллирующих» катализаторов^a (сокатализатор МАО).

Номер строки	Комплекс	Al/Zr	$p_{C_3H_6}$, атм	T_n , °C	A	$M_w \cdot 10^{-3}$, г·моль ^{–1}	M_w/M_n	[mmmm], %	Ссылки
1	16	1000	См. ^b	0	0.20	556	2.8	38	76
2	16	2200	См. ^b	8	0.10	411	4.0	29	70
3	16	1000	См. ^b	20	0.19	539	4.7	39	76
4	16	1000	См. ^b	40	0.35	163	3.4	30	76
5	20	1840	См. ^b	30	0.18	360	4.5	—	72
6	20	1550	См. ^b	50	0.40	37	2.6	30	72
7	16	4800	См. ^b	30	0.54	145	3.0	31	70
8	16	10 000	См. ^b	20	1.02	549	3.5	—	80
9	16	31 600	См. ^b	20	1.77	236	2.4	16	79
10	19	1000	2.5	20	0.54	345	2.3	8	73
11	16	1000	2.5	20	0.50	232	3.8	23	73
12	19	1000	7.0	20	0.21	486	2.1	9	73
13	16	1000	7.0	20	0.17	435	3.0	31	73
14	18	1000	6.3	25	0.37	332	3.7	73	68
15	16	1000	1.8	25	0.32	179	3.0	20	68
16	16	1000	3.5	25	0.36	241	3.5	26	68
17	16	1000	6.3	25	0.54	369	3.9	32	68
18	26	3500	1.0	–20	0.03	600	3.5	11	81
19	27	3500	1.0	–20	0.004	260	2.1	16	81

^a Концентрацию катализатора варьировали в диапазоне $10^{-5}–10^{-6}$ моль·л^{–1}. ^b Полимеризацию проводили в жидком мономере.

Ряд публикаций посвящен анализу влияния заместителей на каталитические свойства 2-арилзамещенных комплексов и характеристики образующегося элСБПП. Введение метильных заместителей в положения 3, 5 фенильного кольца (комплекс **17**) вызывает некоторое уменьшение активности катализатора и молекулярных масс полимера; кроме того, значительно снижается его изотактичность.^{68,69} Комплекс **18**, содержащий трифторметильные заместители, приводит к образованию кристаллического ПП (см. табл. 3, строка 14). Интересно, что полимеры, полученные под действием комплексов **16–18**, даже при различном содержании изотактических пентад обладают достаточно высокими температурами плавления (140–150°C), что является свидетельством малого числа региодефектов в изотактических блоках. Введение различных заместителей в *пара*-положение фенильного цикла (комплексы **20–25**) практически не влияет на активность системы и свойства формирующегося элСБПП.^{78,72} Как *рац*-, так и *мезо*-форма аналога комплекса **16** с метильным заместителем в положении 1 приводят к образованию аморфного низкомолекулярного ПП с очень высокими коэффициентами полидисперсности, $M_w/M_n = 4–15$.⁸⁴ Под действием комплекса **30** образуется элСБПП, по стереосоставу сходный с полимером, формирующимся на каталитической системе **16**–МАО, однако по температуре плавления и индексу макротактичности близкий к элСБПП, полученному на катализаторах симметрии C_1 .⁷¹ Комплексы **31–35** со смешанными лигандами и различными заместителями проявляют меньшую каталитическую активность по сравнению с бисинденильными комплексами с одинаковыми лигандами.⁸⁵

Основным каналом передачи цепи рассматриваемыми каталитическими системами является перенос β -атома водорода на металл и координированный мономер.⁷⁹ Интересная особенность 2-арилинденильных систем — ярко выраженный эффект сомономера, выявленный при исследовании сополимеризации пропилена с этиленом под действием комплексов **16** и **18**.^{80,86} Активность каталитической системы возрастает в 2–8 раз даже при небольшом мольном соотношении этилен/пропилен (0.05–0.08) в смеси мономеров. Повышение активности сопровождается значительным (в 2–3 раза) увеличением молекулярной массы сополимера. Содержание этилена в сополимере варьируется в диапазоне 15–50 мол.%. Активность системы также значительно повышается при введении водорода. По мнению авторов работ^{86,87}, эффект сомономера проявляется в способности этилена внедряться и «пробуждать» АЦ после образования региодефекта полимерной цепи, возникающего в результате 2,1-присоединения мономера.

Исследования комплексов **16** и **18** показали,⁸⁷ что они более региоспецифичны, чем изоспецифический катализатор $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ (Ind — инденил). Под действием немоستيкового комплекса **16** образуется ПП, содержащий 0.1–0.3 мол.% 2,1-присоединенных единиц. Интересно, что «региоошибки» обнаруживаются только в изотактических последовательностях полимера, т.е. возникают лишь тогда, когда «осциллирующий» металлоцен находится в изоспецифическом состоянии. Подтверждением этого является тот факт, что при полимеризации пропилена в присутствии *meso*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ в синтезированном ПП «ошибок» нет, в то время как *рац*-аналог этого комплекса приводит к образованию ПП, в структуре которого имеются «ошибки» за счет 3,1-присоединения.⁸⁸

Особенностью «осциллирующих» катализаторов является рост содержания пентад *mmmm* при повышении концентрации мономера (см., например, табл. 3, строки 15–17). Количественный анализ этого явления основывается на том, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера, а скорость изомеризации от нее не зависит и,

поскольку содержание изотактических пентад определяется соотношением скоростей этих реакций, при повышении концентрации мономера увеличивается и регулярность полимера. Это наблюдалось в многочисленных экспериментах.^{67–69,73,78} Как обсуждалось выше, для металлоценов симметрии C_1 зависимость содержания изотактических пентад от концентрации мономера противоположная.

Предложена математическая модель для описания осциллирующего механизма роста полимерной цепи.^{79,89,90} Проведено компьютерное генерирование макромолекул ПП с варьированием трех параметров — стереоселективности изоспецифического активного центра (α), селективности аспецифического центра (β) и параметра g/K , задающего отношение относительной реакционной способности к стабильности изо- и аспецифических состояний ($g = k_{pa}/k_{pi}$, $K = k_1/k_2$). Так, $g/K > 1$ отвечает предпочтительному существованию изоспецифического АЦ. Зависимость пентадного состава от концентрации мономера при конкретных значениях α , β и g/K определяется параметром $\Delta = (k_{pi}/k_1 + k_{pa}/k_2)[C_3H_6]/2$. Наилучшее совпадение экспериментальных и рассчитанных пентадных составов было получено при $\alpha = 0.97$, $\beta = 0.56$ и $g/K = 0.6$. Параметр Δ менялся в диапазоне 1–10 при изменении концентрации пропилена от 1.2 до 11 моль·л⁻¹. Вместе с тем авторы модели признают,⁷⁹ что качественно и количественно ту же кинетическую зависимость пентадного состава от концентрации мономера описывает модель Бузико,^{62,63,91} учитывающая конкуренцию процессов роста и эпитеризации цепи, в предположении, что АЦ имеет две активные вакансии, доступные для координации мономера и роста полимерной цепи.

Поскольку модель «осциллирующего» комплекса широко признана, следует обратить внимание на ряд фактов, как подтверждающих предлагаемый механизм, так и противоречащих ему. В пользу указанного механизма свидетельствует рост содержания *mmmm*-пентад с увеличением концентрации мономера, который экспериментально наблюдали для таких комплексов. Математическая модель, описывающая этот механизм, дает количественное соответствие рассчитанных и найденных экспериментально микроструктур полимера в зависимости от условий полимеризации (концентрации мономера, температуры) при достоверных значениях параметров модели. Рентгеноструктурные данные для комплексов **16**, **19** также являются веским аргументом в пользу «осциллирующего» комплекса. Расчетные работы^{92,93} показали наличие для переходного состояния двух энергетических минимумов, соответствующих *рац*- и *мезо*-формам комплекса **16**, стабилизированным π -взаимодействиями фенильных заместителей с ароматической системой инденильных лигандов и подтвердили их энергетическую эквивалентность ($\Delta\Delta H = 0.6$ ккал·моль⁻¹). Действительно, для гидрированных аналогов комплекса **16** — $(2\text{-CyInd})_2\text{ZrCl}_2$ (Cy — циклогексил), $(2\text{-Ph}4\text{HInd})(2\text{-PhInd})\text{ZrCl}_2$ и $(2\text{-Cy}4\text{HInd})_2\text{ZrCl}_2$ — при прочих равных условиях отмечено значительное снижение изотактичности ПП: $[mmmm] = 32, 15, 13$ и 5% соответственно.⁷⁷

Представляет интерес прямое исследование процессов изомеризации «осциллирующих» катализаторов. Данные динамического ЯМР для $(2\text{-PhInd})_2\text{HfBn}_2$ (см.⁷³) и структурно сходного $(2\text{-фенилциклопентафенантрил})_2\text{ZrCl}_2$ (см.⁹⁴) свидетельствуют об очень высокой частоте вращения гапто-связанных лигандов: 6800 с⁻¹ для первого комплекса и $\sim 1 \cdot 10^8$ с⁻¹ для второго. Последний цирконоцен при активации МАО обеспечивает (хотя и с малой активностью) образование низкомолекулярного ПП, сходного по стереоизомерному составу с элСБПП, полученным под действием комплекса **16**. Частоты вращения лигандов вокруг осей, проходящей через атом М и центр масс Сr-кольца, на несколько порядков превосходят частоту внедрения олефина, оценен-

ную по максимальной скорости поглощения мономера, которая даже при учете малой эффективности формирования АЦ составляет $0.1\text{--}10.0$ моль $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{с}^{-1}$. Очевидно, что столь быстрые вращения должны усреднять стереоспецифическое действие АЦ и обеспечивать образование ПП с узким ММР. Данные о скоростях изомеризации в реальных каталитических системах (металлоцен, активированный МАО) отсутствуют. Для объяснения наблюдаемого противоречия было высказано предположение,⁹⁴ что реально рост цепи происходит с очень большой скоростью, превышающей скорость вращения гапто-связанных лигандов, но за время роста макромолекулы АЦ многократно переходит в «спящее» состояние, возможно, за счет образования контактной ионной пары с противоионом.

Отметим, что только для комплексов **16**, **19** было выявлено существование двух энергетически эквивалентных стереоизомеров. Данные рентгеноструктурного исследования ряда других комплексов, катализирующих образование стереоблочного ПП, свидетельствуют о наличии только одного стереоизомера, например *мезо*-формы комплекса **17**,⁶⁸ *рац*-формы комплекса **18**,^{68,73} и его гафниевого аналога,⁷³ *мезо*-формы комплекса **21**,⁷⁸ практически не отличающегося по каталитическим свойствам от комплекса **16**.

Хотя спектры ЯМР ^{13}C и являются уникальным инструментом анализа структуры полимерной цепи и, соответственно, каталитических свойств АЦ и позволяют судить о его стерео- и региоспецифичности, механизмах стереоконтроля и т.д.,^{34–37,39,40,41,95} они недостаточно информативны для анализа содержания последовательностей из 15–16 мономерных звеньев, способных к кристаллизации.

По мнению авторов работ^{56,58}, известные данные о микроструктуре элСБПП не позволяют однозначно выбрать ту или иную статистическую модель. Например, элСБПП, образующийся под действием каталитической системы **19**–МАО,⁷² имеет пентадный состав, который может быть получен математическим генерированием полимерной цепи по модели Бернулли с вероятностью *m*-присоединения (p_m), равной 0.58. Однако соответствия рассчитанного и экспериментального составов для полимеров с большим содержанием изотактических пентад, проявляющих те же эластомерные свойства, добиться не удалось, что свидетельствует о неприменимости этой модели для описания реального механизма формирования стереоблочного ПП. Тем не менее не следует исключать принципиальной возможности существования каталитических систем, образующих стереоблоки и по такому механизму.

Довольно необычным для металлоценового катализа является то обстоятельство, что образцы ПП, полученные с использованием «осциллирующих» каталитических систем, в ряде случаев имеют высокие значения полидисперсности M_w/M_n (табл. 3, 4). Впервые на корреляцию между степенью изотактичности и полидисперсностью ПП указали авторы работы⁷³. Это можно проиллюстрировать представленной на рис. 8 зависимостью для образцов ПП, полученных с использованием комплексов $[2\text{-(4-RC}_6\text{H}_4\text{)Ind}]_2\text{MCl}_2$ и $(3,5\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Ind})_2\text{MCl}_2$ и сокатализатора МАО ($\text{Al/Zr} = 1000$) при $20\text{--}25^\circ\text{C}$.^{68,69,73,78} Для комплексов каждого типа на рис. 8 можно проследить рост полидисперсности с увеличением изотактичности. При этом на гафниевых аналогах формируется ПП со значительно меньшей кристаллическостью и полидисперсностью. Поскольку содержание изотактических пентад определяется изоспецифическим состоянием комплексов симметрии C_2 , и может рассматриваться как мера его активности, логично предположить, что это состояние реализуется за счет обратимой координации компонента (или компонентов) реакционной среды (МАО, AlMe_3 , растворитель, мономер) катионным металл-алкильным комплексом. Возможно, именно указанные взаимо-

Таблица 4. Деформационно-прочностные и эластомерные параметры элСБПП, полученного под действием 2-алкил(бисинденилцирконий)дихлоридов в присутствии сокатализатора МАО ($T_p = -20^\circ\text{C}$, толуол, $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1$ атм, $\text{Al/Zr} = 3500$).^{96,97}

Параметр	26	27	29	36
$M_w, \text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	600 000	260 000	90 000	720 000
M_w/M_n	3.5	2.1	2.6	2.8
$[\text{mmmm}]$, %	10	16	26	19
Прочность	2.4	6.85	0.55	—
при разрыве, МПа				
Удлинение	1224	1109	1085	839
при разрыве, %				
Модуль упругости (<i>E</i>), МПа	0.98	1.04	0.04	—
Напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	0.81	0.86	0.24	0.77
Степень возврата после 100%-ного удлинения, %	93	95.3	77.3	94
Напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	1.07	1.13	0.25	0.76
Степень возврата после 300%-ного удлинения, %	95.1	95.7	70.2	81

действия ответственны за уширение ММР образцов элСБПП, получаемых под действием таких каталитических систем.

В этой связи интересен следующий пример. Сообщалось,⁸² что эластомерный ПП, полученный в присутствии водорода (0.044 ммоль H_2 на моль C_3H_6) с целью уменьшения молекулярной массы, существенно отличается от элСБПП, образующегося в отсутствие водорода при прочих равных условиях (жидкий пропилен, 23°C). В результате молекулярная масса продукта снижается и полимер, синтезированный в присутствии водорода, имеет следующий состав: 72% фракции, растворимой в эфире, 13% фракции, растворимой в гептане, и 15% фракции, нерастворимой в гептане, в то время как фракционный состав полимера, полученного без введения водорода, совершенно иной: 36, 43 и 21% соответственно. Значительно отличается и микроструктура фракций: в полимере, полученном в присутствии водорода, изотактичность всех фракций намного выше (табл. 5, строки 11–14, 15–18).

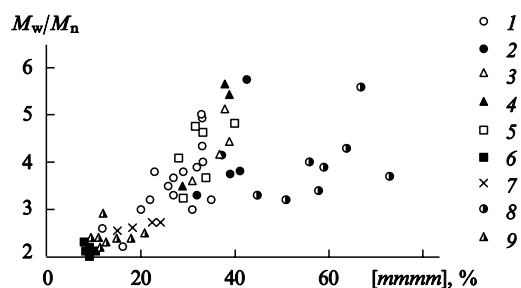


Рис. 8. Зависимость полидисперсности от изотактичности для образцов ПП, полученных на «осциллирующих» катализаторах, активированных МАО, при $20\text{--}25^\circ\text{C}$.^{68,69,73,78}

1 — **16**, 2 — **20**, 3 — **21**, 4 — **22**, 5 — $[2\text{-(4-Bu}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{)Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, 6 — **19**, 7 — **17**, 8 — **18**, 9 — гафниевый аналог комплекса **18**.

В одной из недавних работ⁷⁹ сообщалось, что при синтезе ПП под действием комплекса **16** может быть получен элСБПП с узким ММР ($M_w/M_n = 2.1–2.7$). Однако использованный в указанной работе способ проведения полимеризации при прочих равных условиях приводит к образованию ПП, молекулярная масса которого в 2–4 раза ниже, чем сообщалось ранее. Наблюдаемое расширение ММР авторы работы⁷⁹ связывают с увеличением скорости полимеризации при повышении концентрации мономера и с уменьшением скорости массопередачи и растворимости пропилена в процессе полимеризации при высоких скоростях.

Исследованы каталитические свойства 2-алкилзамещенных комплексов **26–29** в реакции полимеризации пропилена в толуоле.^{81,96} При давлении пропилен, равном 1 атм, элСБПП со значительной молекулярной массой образуется только при низких температурах ($-20, 0^\circ\text{C}$). Так, при -20°C под действием комплекса **26** получается элСБПП с молекулярной массой $600\,000\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$. При использовании более активных катализаторов формируется ПП с большей молекулярной массой. Максимальную активность проявляют комплексы **26** и **27** (см. табл. 3, строки 18, 19). Удельная активность комплекса **26** в 4 раза ниже, чем у комплекса **16** при 0°C . Активность катализаторов в полимеризации про-

пилена увеличивается в 1.3–2.3 раза при понижении температуры реакции от 0 до -20°C . Все 2-алкилзамещенные комплексы, за исключением соединения **26**, при низких температурах неактивны в полимеризации этилена. Аналогичные свойства проявляют комплексы **36, 37** с гетероциклическими заместителями в положении 2 в присутствии сокатализатора МАО:⁹⁷ высокомолекулярный эластомерный СБПП формируется на них только при низких температурах (0, -20°C); их активность увеличивается при понижении температуры реакции; под действием более активных катализаторов образуется элСБПП с большей молекулярной массой. Так, активность комплекса **38** при -20°C составляет $59\text{ кг ПП}\cdot(\text{моль Zr})^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$, и средневесовая молекулярная масса полученного ПП равна $3600\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, в то время как комплекс **36** проявляет в аналогичных условиях активность, сопоставимую с таковой комплекса **16**, и приводит к образованию ПП с молекулярной массой $720\,000\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$. С помощью динамического ЯМР-анализа комплексов **36, 37** установлено быстрое вращение вокруг оси, проходящей через атом Zr и центр оид Cr-кольца, и наличие быстрого конформационного равновесия в шкале ЯМР, хотя рентгеноструктурное исследование комплекса **36** свидетельствует о существовании в твердом состоянии только

Таблица 5. Пентадный состав образцов элСБПП, полученных на гомогенных каталитических системах.

Номер строки	Катализатор	$T_n, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{C}_3\text{H}_6}, \text{ атм}$	[mmmm]	[mmmr]	[rmmr]	[mmrr]	[mrmm + rmmr]	[rmmr]	[rrrr]	[rrrm]	[mrmm]	n_{iso} (см. ^a)	Ссыл-ки
1	5–MAO	0	1	0.39	0.17	0.03	0.19	0.06	0.02	0.02	0.04	0.09	8.6	58
2	5–MAO	25	1	0.37	0.19	0.03	0.19	0.07	0.02	0.02	0.03	0.09	8.1	58
3	5–MAO	25	3	0.32	0.18	0.03	0.20	0.08	0.02	0.04	0.05	0.09	7.5	58
4	7–MAO	25	1	0.53	0.16	0.02	0.14	0.04	0.02	0.01	0.02	0.06	10.7	56
5	7–MAO	25	4	0.50	0.16	0.03	0.13	0.06	0.03	0.01	0.02	0.06	10.2	58
6	10–MAO	30	2	0.43	0.18	0.02	0.20	0.03	—	0.02	0.03	0.10	8.9	60
7	10–MAO	30	10	0.25	0.17	0.03	0.22	0.09	—	0.06	0.09	0.10	6.9	60
8	10–MAO	50	8	0.49	0.16	0.02	0.18	0.03	—	0.02	0.02	0.09	10.3	60
9	16–MAO	8	См. ^b	0.29	0.15	0.05	0.14	0.16	0.08	0.03	0.07	0.03	7.9	70
10	16–MAO	30	См. ^b	0.31	0.15	0.06	0.13	0.16	0.08	0.03	0.05	0.04	8.2	70
11	16–MAO ^c	23	См. ^b	0.32	0.15	0.04	0.10	0.18	0.09	0.02	0.05	0.05	8.4	82
12	16–MAO ^d	23	См. ^b	0.18	0.16	0.06	0.12	0.22	0.11	0.03	0.08	0.05	6.3	82
13	16–MAO ^e	23	См. ^b	0.33	0.16	0.05	0.11	0.18	0.08	0.02	0.05	0.04	8.2	82
14	16–MAO ^f	23	См. ^b	0.51	0.13	0.03	0.07	0.13	0.06	0.01	0.04	0.04	12.1	82
15	16–MAO ^g	23	См. ^b	0.34	0.14	0.04	0.09	0.16	0.08	0.02	0.06	0.06	8.8	82
16	16–MAO ^h	23	См. ^b	0.23	0.17	0.05	0.12	0.20	0.09	0.03	0.05	0.06	6.7	82
17	16–MAO ⁱ	23	См. ^b	0.53	0.13	0.02	0.09	0.11	0.05	0.01	0.03	0.04	12.5	82
18	16–MAO ^j	23	См. ^b	0.81	0.07	0.01	0.04	0.04	0.01	—	0.01	0.02	28.9	82
19	19–MAO	30	См. ^b	0.12	0.15	0.07	0.12	0.25	0.13	0.03	0.08	0.06	5.6	72
20	20–MAO	30	См. ^b	0.36	0.14	0.06	0.10	0.16	0.08	0.02	0.05	0.03	9.3	72
21	27–MAO	-20	1	0.16	0.17	0.08	0.12	0.20	0.11	0.04	0.06	0.06	5.9	96
22	R ₂ ZrMe ₂ –AlBu ₃ ⁱ (см. ^k)	30	См. ^b	0.27	0.14	0.07	0.14	0.16	0.08	0.04	0.08	0.04	7.9	98
23	R ₂ ZrMe ₂ –AlBu ₃ ⁱ (см. ^l)	30	4	0.49	0.14	0.03	0.10	0.11	0.05	0.01	0.03	0.03	11.0	98
24	R ₂ ZrMe ₂ –AlBu ₃ ⁱ (см. ^m)	30	4	0.18	0.18	0.07	0.15	0.18	0.09	0.04	0.07	0.07	6.0	98
25	(acac) ₂ ZrCl ₂ –MAO ⁿ	0	6	0.28	0.12	—	0.12	0.15	0.08	0.06	0.11	0.09	8.7	99

^a Эффективная длина изотактических последовательностей, оцененная по содержанию соответствующих пентад: $n_{\text{iso}} = 4 + 2[\text{mmmm}]/[\text{mmmr}]$ (см.⁴⁷). ^b Полимеризацию проводили в жидком мономере. ^c Нефракционированный элСБПП, полученный на каталитической системе **16**–MAO (Al/Zr = 1000). ^d Фракция, растворимая в эфире (36%). ^e Фракция, растворимая в гептане (43%). ^f Фракция, нерастворимая в кипящем гептане (21%). ^g Нефракционированный элСБПП, полученный на каталитической системе **16**–MAO (Al/Zr = 1000) в присутствии водорода (0.044 моль H₂/моль C₃H₆). ^h Фракция, растворимая в эфире (72%). ⁱ Фракция, растворимая в гептане (13%). ^j Фракция, нерастворимая в кипящем гептане (15%). ^k R = 2-PhInd, Al/Zr = 120. ^l Полимеризацию проводили в толуоле, $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 4\text{ атм}$, R = 2-PhInd, Al/Zr = 100. ^m Полимеризацию проводили в толуоле, $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 4\text{ атм}$, R = 2-PhInd, Al/Zr = 300. ⁿ Полимеризацию проводили в хлористом метиле, $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 6\text{ атм}$, Al/Zr = 480.

мезо-формы **36**,⁹⁷ в отличие от комплекса **16**. На примере элСБПП, полученного под действием комплексов **26**, **27**, **29**, **36**, можно продемонстрировать, что комбинация свойств изотактичность–молекулярная масса важна для прочностных и эластомерных характеристик полимера (см. табл. 4).

Анализ микроструктуры образцов ПП, полученных на каталитической системе **26**–МАО, позволил авторам работы¹⁰⁰ сделать заключение, что образование изотактических последовательностей в ходе роста полимерной цепи определяется концевым звеном ($4[mmi][rr][mr]^{-2} \approx 1$) в диапазоне температур полимеризации от -20 до 40°C . Эти результаты указывают на возможность вклада такого механизма стереорегулирования в ходе полимеризации пропилена 2-арилзамещенными металлоценами. Следует также упомянуть о синтезе высокомолекулярного элСБПП на катализаторах симметрии C_2 :¹⁰¹ $rac\text{-Me}_2\text{C}(3\text{-Pr}^i\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ и $rac\text{-H}_2\text{C}(3\text{-Pr}^i\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$. В присутствии МАО эти комплексы ($\text{Al}/\text{Zr} = 1000\text{--}4000$) при 50°C в жидком пропилене активно ($A \approx 2.5 \text{ кг ПП} \cdot (\text{ммоль Zr})^{-1} \cdot [\text{C}_3\text{H}_6]^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) формируют аморфный полипропилен с молекулярной массой $100\,000\text{--}160\,000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ и содержанием изотактических пентад 15.6% для первого катализатора и 25.5% для второго. Образование стереоблоков на этих катализаторах определяется наличием двух энантиомеров различной изоспецифичности и заметным вкладом в энантиоморфный стереоконтроль стереорегулирующего действия концевого звена полимерной цепи. Повышение температуры реакции сопровождается характерным для металлоценовых комплексов симметрии C_2 снижением содержания изотактических пентад (в отличие от катализаторов симметрии C_1).^{60, 61, 102}

Увеличение отношения Al/Zr , характеризующееся возрастанием активности системы **16**–МАО, приводит к снижению содержания изотактических пентад в образующемся полимере (см. табл. 3, строки 3, 7, 9). В связи с этим интересно обратиться к данным работы¹⁰³. Анализ влияния добавок AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}^i$), вводимых в МАО, показал, что алюминийалкилы уменьшают активность rac - и в большей мере мезо-формы $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$, но не вызывают заметного изменения микроструктуры ПП, полученного на каждом из комплексов в отдельности. Значительное увеличение изотактичности полимера при введении алюминийалкилов, сопровождающееся снижением активности, наблюдалось в ходе полимеризации под действием смеси rac - и мезо-форм комплекса за счет пассивации катионной мезо-формы вслед-

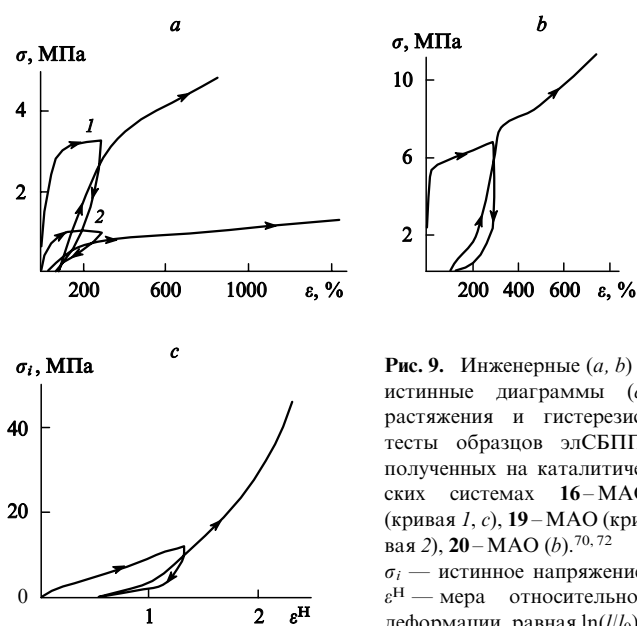


Рис. 9. Инженерные (a, b) и истинные диаграммы (c) растяжения и гистерезис-тесты образцов элСБПП, полученных на каталитических системах **16**–МАО (кривая 1, c), **19**–МАО (кривая 2), **20**–МАО (b).^{70, 72} σ_i — истинное напряжение, ε^H — мера относительной деформации, равная $\ln(l/l_0)$.

ствие координации ТИВА. Добавление алюминийалкилов в систему **16**–МАО ($\text{Al}_{\text{МАО}}/\text{Zr} = 1000$) сопровождалось снижением активности в 1.4 и 1.7 раза при $\text{R} = \text{Bu}^i$ ($\text{Al}_{\text{AlBu}_3}/\text{Zr} = 1000$) и Me ($\text{Al}_{\text{AlMe}_3}/\text{Zr} = 100$) соответственно, но приводило к увеличению содержания пентад $mmmm$ от 39 до 47% в первом случае и падению его до 19% во втором (аналогично полимеризации при большом избытке МАО). Таким образом, не следует исключать возможность участия МАО в стереорегулировании за счет реакций передачи цепи между аспецифическим и изоспецифическим центрами посредством AlMe_3 , содержащегося в МАО, как в случае «гибридных» металлоценовых катализаторов, рассмотренных ниже. Вероятно, немаловажным фактором, влияющим на состояние активного центра (поляризация связи $\text{M}—\text{C}$, способность к диссоциации при координации и внедрении олефина), являются также параметры МАО (степень олигомеризации, структурные характеристики, льюисова кислотность), которые зависят от температуры, наличия и концентрации AlMe_3 .^{104, 105}

Таблица 6. Свойства образцов элСБПП, полученных под действием различных металлоценовых каталитических систем.

Номер строки	Катализатор	$M_w \cdot 10^{-3}$, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	$[mmmm]$, %	C , %	$T_{\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$	Удлинение при разрыве, %	Прочность при разрыве, МПа	Остаточное удлинение, % (см. ^а)	Ссылки
1	1	127	40	7	51/66	525	4.0	57 ₃₀₀	51
2	5	30	38	7	47/61	200	3.0	—	56
3	7	49	54	19	54/93	500	16.0	90 ₂₀₀ (см. ^с)	56
4	7	140	45	15	50/79	750	16.0	97 ₂₀₀ (см. ^с)	58
5	7	380	52	17	53/74	800	39.0	93 ₂₀₀ (см. ^с)	58
6	10	171	37	—	—	1700	6.0	—	59
7	16	160	31	4	140	1070	4.8	69 ₃₀₀	72
8	16	145	33	12	150	1015	6.8	101 ₃₀₀	72
9	16	410	26	3	141	1170	7.9	31 ₃₀₀	72
10	20	37	30	11	151	790	2.0	175 ₃₀₀	72
11	20	210	36	14	157	750	11.4	100 ₃₀₀	72
12	20	360	—	10	151	854	14.3	100 ₃₀₀	72
13	19	190	12	—	—	1930	1.5	47 ₃₀₀	72
14	16	455	32	11	138	878	9.3	30–40 ₃₀₀	80
15	16 ^б	257	34	18	140	753	7.0	50–90 ₃₀₀	80

^а Индекс показывает величину удлинения (в %), после которого была снята нагрузка. ^б Образец получен в присутствии водорода. ^с Степень возврата.

Микроструктура стереоблочного ПП, полученного под действием «осциллирующих» катализаторов, отличается от микроструктуры ПП, образующегося на катализаторах симметрии C_1 , значительно большим содержанием гетеротактических пентад при одинаковой средней длине изотактических последовательностей (см. табл. 5). Следует также отметить, что ПП, синтезированный с использованием «осциллирующих» катализаторов, имеет стереоблочную структуру даже в образцах с малым содержанием изотактических пентад. Так, образец элСБПП с хорошими эластомерными свойствами, полученный на каталитической системе **19** – MAO, содержит всего в 2 раза больше изотактических пентад *mmmm*, чем идеальный атактический ПП, и, соответственно, в 2 раза меньше синдиотактических пентад *rrrr*. Кроме того, для стереоблочного ПП содержание пограничных пентад *mmmr* выше, а *rrrm* ниже. Доля остальных пентад соответствует атактическому ПП.

К настоящему времени накоплено много данных по деформационно-прочностным и эластомерным свойствам элСБПП.^{70, 72, 80, 106–111} На рис. 9, *a–c* представлены результаты исследования релаксационных зависимостей для стереоблочного ПП. Видно, что образцы полимера обладают хорошими эластомерными свойствами. Кривые растяжения имеют вид, типичный для классических эластомеров,¹¹² т.е. характеризуются однородной деформацией при растяжении до больших степеней удлинения и высокой обратимостью деформации.

Некоторые свойства образцов элСБПП, полученных под действием катализаторов различного типа, сопоставлены в табл. 6. Эластомерный СБПП, макромолекулы которого включают более однородные изотактические, но и более протяженные атактические последовательности при одинаковых молекулярных массах и содержании пентад *mmmm*, имеет более высокую температуру плавления, но характеризуется меньшим удлинением при разрыве. На рис. 10 проиллюстрирована зависимость удлинения при разрыве от содержания изотактических пентад для образцов ПП, полученных на металлоценах различного типа. На рис. 11, *a–c* представлена зависимость модуля упругости, прочности при разрыве и остаточного удлинения от молекулярной массы и степени кристалличности для образцов элСБПП, синтезированных с использованием металлоценов **16**, **19** и **20**. Как видно из данных табл. 6 и рис. 10, 11, увеличение молекулярной массы полимеров при одинаковой стереорегулярности и степени кристалличности приводит к повышению модуля упругости, прочности при разрыве и уменьшению остаточного удлинения. Снижение стереорегулярности при близких молекулярных массах и степенях кристалличности уменьшает модуль упругости, прочность при разрыве и остаточное удлинение. Возрастание степени кристалличности образца при одинаковых молекулярных массах и стереорегулярности приводит к повышению модуля упругости, увеличению проч-

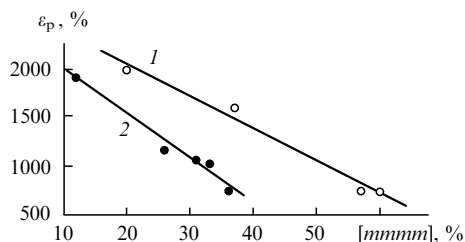


Рис. 10. Зависимость величины удлинения при разрыве (ϵ_p) от содержания изотактических пентад в образцах элСБПП, полученных на металлоценах симметрии C_1 (1)⁵⁹ и «осциллирующих» катализаторах⁷² (2).

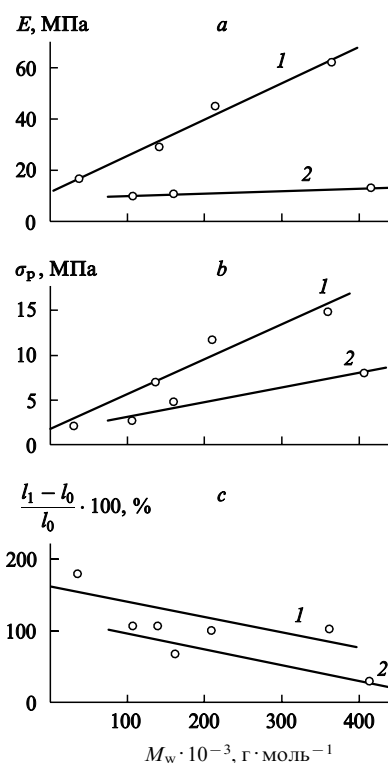


Рис. 11. Зависимости модуля упругости (E) (а), прочности при разрыве (σ_p) (б) и остаточного удлинения ($(l_1 - l_0)/l_0$) (в) от молекулярной массы образцов элСБПП с различной степенью кристалличности.^{70, 72} 1 — 10–14%, 2 — 0–4%.

ности и остаточного удлинения. Видно, что прочностные и эластомерные свойства определяются рядом характеристик — молекулярной массой, степенью кристалличности и стереорегулярностью полученного полимера.

Можно полагать, что размеры кристаллитов, их распределение по размерам и динамические изменения структуры узлов сетки под действием нагрузки при различных температурах также существенны для деформационно-прочностных и эластомерных параметров элСБПП. Однако в настоящее время не представляется возможным провести сравнительный анализ влияния этих факторов на механические свойства образцов элСБПП, полученных с использованием различных каталитических систем, из-за отсутствия необходимой информации.

Таким образом, изменяя тип катализатора или условия полимеризации, можно синтезировать элСБПП с необходимым комплексом свойств.

4. Каталитические системы на основе металлоценов с использованием активаторов, альтернативных полиметилалюмоксану

В предыдущих разделах были рассмотрены металлоценовые катализаторы для синтеза эластомерного ПП, активированные MAO. В этих каталитических системах MAO выполняет функцию алкилирующего и катион-генерирующего реагента, не являясь эффективным регулятором микроструктуры и агентом передачи полимерной цепи.⁷⁹ Основными факторами, регулирующими микроструктуру макромолекулы в рассмотренных выше каталитических системах, служат состав и строение исходного катализатора, а также концентрация мономера. Каталитические системы, содержащие

МАО в качестве сокатализатора, имеют ряд недостатков. Максимальную активность металлоценовые катализаторы, в частности рассмотренные в настоящем обзоре, проявляют при больших соотношениях сокатализатор/катализатор (см., например, табл. 3, строки 4, 9). Из-за высокой стоимости МАО затраты на катализатор велики. В этом разделе приведены примеры металлоценовых каталитических систем, в которых используются другие активаторы, а также каталитических систем, предоставляющих дополнительные возможности для регулирования микроструктуры формирующихся макромолекул.

а. Каталитическая система $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrMe}_2\text{--TIBA}$

Недавно нам удалось выявить новый класс гомогенных каталитических систем, в которых активатором служит ТИВА. По своей активности в полимеризации этилена и пропилена такие катализаторы сопоставимы с системами, содержащими МАО в качестве сокатализатора, и при этом сохраняют свое стереоспецифическое действие.^{98,113} К данной группе комплексов относятся диметилные производные бисинденильных цирконоценов, замещенных в положении 2, в том числе диметилированный аналог комплекса **16**.

Исследование каталитического действия системы $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrMe}_2\text{--TIBA}$ в толуоле и в жидком мономере показало, что она проявляет активность на уровне системы **16**—МАО и приводит к образованию элСБПП с такой же или более высокой молекулярной массой (табл. 7). Для этой системы, в отличие от катализатора **16**—МАО, не наблюдали увеличения содержания изотактических пентад при повышении концентрации мономера (см. табл. 7, строки 4, 5 и 1, 2). Фактором, позволяющим изменять в широких пределах активность системы, кинетические характеристики процесса полимеризации и свойства образующегося ПП, является концентрация ТИВА или — при постоянной концентрации металлоцена — отношение $\text{Al}_{\text{ТИВА}}/\text{Zr}$. Так, увеличение мольного отношения $\text{Al}_{\text{ТИВА}}/\text{Zr}$ от 100 до 300 сопровождается повышением активности в 4 раза, возрастанием молекулярной массы от 80 000 до 220 000 г·моль⁻¹ и уменьшением содержания изотактических пентад (рис. 12). Другой особенностью этой каталитической системы является то, что она дает возможность проводить полимеризацию при относительно высоких температурах (см. табл. 7, строка 7). Увеличение активности указанной системы при повышении температуры реакции не сопровождается столь резким снижением молекулярной массы, как это наблюдалось для системы, активированной МАО, и позволяет изменять изотактичность элСБПП (см. табл. 7, строки 6, 7). Таким образом, варьируя концентрацию активатора и температуру

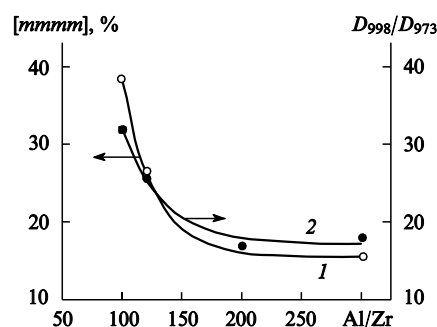


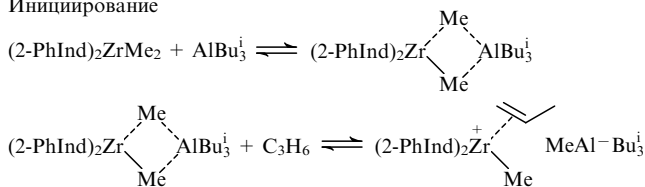
Рис. 12. Зависимость пентадного состава (1) и индекса макротактичности (2) элСБПП, полученного на каталитической системе $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrMe}_2\text{--TIBA}$, от мольного отношения Al/Zr ($T_{\text{п}} = 30^\circ\text{C}$).¹¹³

реакции, можно целенаправленно получать элСБПП с заданным комплексом свойств.

Авторами работы⁹⁸ предложена модель, учитывающая участие ТИВА и мономера в формировании АЦ (схема 3, иницирование), которая позволила объяснить наблюдаемый первый порядок скорости полимеризации по концентрации ТИВА и второй — по мономеру.

Схема 3

Иницирование



Стереорегулирование

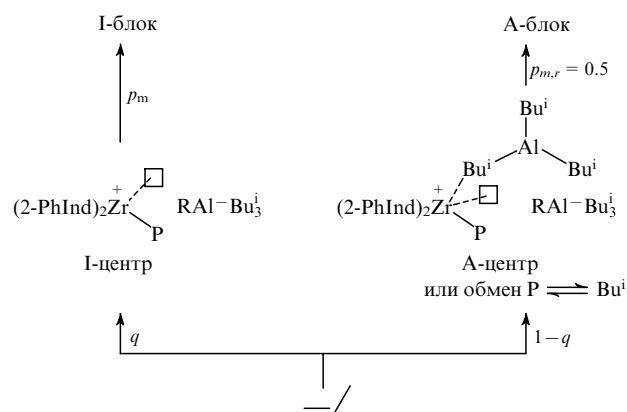


Таблица 7. Полимеризация пропилена в толуоле или в жидком мономере под действием каталитической системы $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrMe}_2\text{--TIBA}$.^{98,113}

Номер строки	Al/Zr	$p_{\text{C}_3\text{H}_6}$, атм	$T_{\text{п}}$, °C	A	$[\text{mmmm}]$, %	D_{998}/D_{973}
1	120	См. ^а	30	0.10	28	0.26
2	100	6.3	30	0.13	39	0.32
3	200	6.3	30	0.27	—	0.17
4	300	6.3	30	0.42	18	0.18
5	300	2.3	30	0.18	21	0.18
6	120	6.3	10	0.15	—	0.25
7	120	6.3	50	0.76	—	0.17

^а Полимеризацию проводили в жидком мономере; $M_w = 230\,000$ г·моль⁻¹, $M_w/M_n = 2.8$.

Другая модель объясняет роль ТИВА в стереорегулирующем действии АЦ (схема 3, стереорегулирование).¹¹³ Эта модель предполагает многократную инверсию АЦ (быстрое динамическое равновесие) из изоспецифического в аспецифическое состояние в ходе роста цепи за счет координации дополнительной молекулы ТИВА или возникновения «ошибок» вследствие быстрого обмена между алкильными группами ТИВА и растущей полимерной цепью.

Проведено компьютерное моделирование растущей цепи стереоблочного ПП (~300 000 звеньев) при оптимизированных значениях параметров вероятности присоединения мономера к активному центру в изоспецифическом (q) или аспецифическом состоянии ($1-q$) и вероятности присоединения мономера с определенной ориентацией на изоспецифическом центре (p_m). Во всех модельных экспериментах последняя величина равна единице. Вероятность m - или

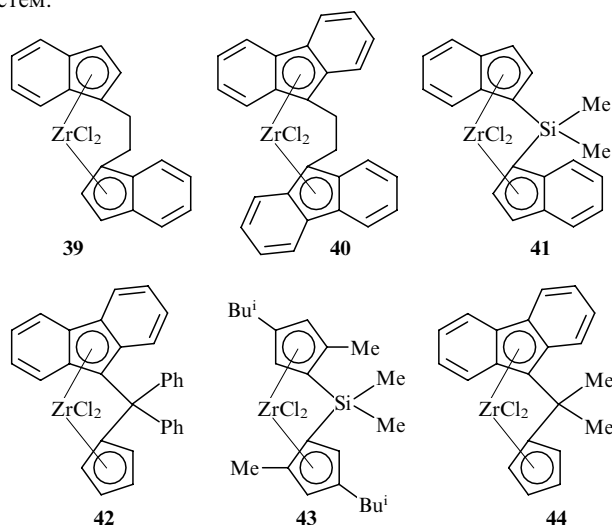
r-присоединения ($p_{m,r}$) на аспецифическом АЦ считали равной 0.5. Пентадный состав полученных экспериментально образцов элСБПП согласуется с рассчитанным в рамках этой модели; кроме того, наблюдается логичная зависимость параметра q от концентрации ТИВА.

Следует отметить, что элСБПП, формирующийся под действием каталитической системы $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrMe}_2\text{—ТИВА}$, по своему пентадному составу сходен с ПП, полученным на каталитической системе **16**—МАО (см. табл. 5, 6), и проявляет аналогичные эластомерные свойства.

Привлекательность этой каталитической системы для синтеза элСБПП заключается в использовании в качестве активатора дешевого триалкилалюминия вместо дорогого МАО, а также в том, что она позволяет варьировать молекулярно-массовые характеристики и микроструктуру образующегося полимера, изменяя отношение Al/Zr и температуру полимеризации. Вероятно, система $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrMe}_2\text{—ТИВА}$ должна быть чувствительной к действию водорода и этилена, как описанная выше^{80, 82, 85, 86} система **16**—МАО. Это предоставляет дополнительные возможности для регулирования активности, молекулярной массы, стерео- и фракционного состава полимера.

6. «Гибридные» металлоценовые каталитические системы

Механизмы действия рассмотренных выше гомогенных металлоценовых каталитических систем для синтеза элСБПП имеют общую черту — возможность существования катионного АЦ в изоспецифическом или аспецифическом состоянии. В последние годы появились сообщения о получении стереоблочного ПП полимеризацией под действием смеси металлоценов различной стереоспецифичности, «гибридных» гомогенных^{114–116} или нанесенных¹¹⁷ каталитических систем.

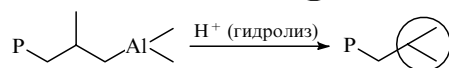
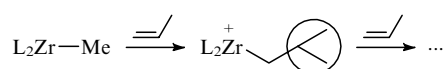
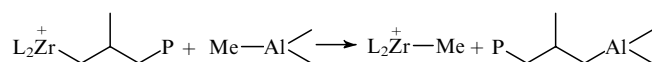


В работах по гомогенным каталитическим системам использовали комбинированный активатор цирконоценодихлоридов ТИВА— $\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (см.^{114–116}) или МАО.¹¹⁶ Цирконоценодихлориды на носителе, обработанном МАО, активировали ТИВА.¹¹⁷ Предполагается, что на стадии иницирования в гомогенной системе ТИВА выполняет функцию алкилирующего агента, а последующая реакция алкилированного катализатора с боратом приводит к формированию катионного металл-алкильного АЦ. Механизм активации металлоценовых каталитических систем с участием триалкилалюминия в настоящее время является дискуссионным, и его детальное обсуждение выходит за рамки настоящего обзора. Приведем только некоторые факты. Экспериментально подтверждена¹¹⁸ реакция моноалкилирования боль-

шой серии цирконоценодихлоридов под действием AlMe_3 . Для системы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{—ТИВА}$ ($\text{Al/Zr} = 10$) методом спектроскопии ЯМР ^{13}C показано, что единственным идентифицируемым продуктом является комплекс $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Bu}^i)\text{Cl}\cdot\text{ТИВА}$ (19%), в то время как в системе $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2\text{—ТИВА}$ селективно образуется комплекс $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Zr}^+\text{Cl}\cdots\text{ClAl}^-\text{Bu}^i_3$ (см.¹¹⁹). Предварительное взаимодействие цирконоценодихлоридов с МАО при небольших отношениях Al/Zr ($\sim 10^2$) приводит к комплексам, которые эффективно активируются ТИВА в реакции полимеризации пропилена.^{120–122} Системы $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})\text{NBu}^i\text{ZrCl}_2\text{—МАО}$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})\text{NBu}^i\text{ZrCl}_2\text{—ТИВА—CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ и $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})\text{NBu}^i\text{ZrMe}_2\text{—ТИВА—CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ проявляют различные каталитические свойства в полимеризации этилена в одинаковых условиях.^{101, 123–125} Несмотря на то что ТИВА широко используется как активатор иммобилизованных металлоценовых комплексов, закрепленных на обработанных МАО носителях,¹²⁶ литературные данные о механизме активации и роли ТИВА отсутствуют. В ряде публикаций^{123, 127–130} отмечается, что ТИВА не является агентом передачи цепи в гомогенных каталитических системах полимеризации этилена и пропилена, а действует как активатор.

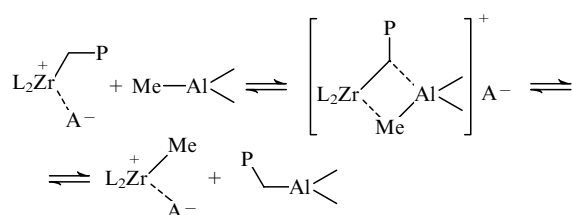
В результате полимеризации пропилена с использованием смеси дихлоридных металлоценовых комплексов разной стереоспецифичности — изотактического — атактического комплексов **39–40**, **41–40** (см.¹¹⁴) и изотактического — синдиотактического комплексов **41–42**,¹¹⁵ активированных ТИВА— $\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, получены¹¹⁴ высокомолекулярные продукты, представляющие собой смесь гомополимеров, состав которых соответствует стереоспецифическому действию исходных катализаторов, и стереоблочной фракции. Каталитические системы, изученные в работе¹¹⁴, проявляют активность до $50 \text{ кг ПП} \cdot (\text{моль Zr})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot [\text{C}_3\text{H}_6]^{-1}$. Содержание стереоблочной фракции зависит от мольного соотношения комплексов в гибридной смеси и концентрации ТИВА. Стереоблочная фракция обеспечивает совместимость образующихся полимеров. Повышение концентрации ТИВА сопровождается увеличением активности систем и снижением кристалличности полимерного продукта. Полученные полимеры при определенном составе проявляют высокие эластомерные свойства: удлинение при разрыве достигает 900%, степень возврата — 97–98%. Образование стереоблочной фракции авторы работы¹¹⁴ объясняли протеканием быстрого обмена растущими фрагментами полимерной цепи между АЦ различной стереоспецифичности с участием ТИВА.

Недавно опубликованы экспериментальные данные, подтверждающие возможность образования стереоблочной фракции ПП по «гибридному» механизму.¹¹⁶ Анализ концевых групп макромолекул ПП, формирующихся под действием цирконоценов различного строения — изоспецифических комплексов *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ (**45**) и **43**, аспецифического комплекса **40** и синдиоспецифического цирконоцена **42**, активированных МАО или системой ТИВА— $\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, показал, что для некоторых катализаторов эффективно протекает реакция передачи цепи на алюминийорганическое соединение. Об этом свидетельствует высокое содержание изопропильных групп в полимере.



L — лиганд, (цикл) — конец полимерной цепи.

Эффективность передачи цепи в ходе полимеризации пропилена на MAO (или AlMe_3 , содержащемся в MAO) определяется стерическими параметрами металлоцена и максимальна для наиболее пространственно затрудненного высокостерео- и региоспецифического цирконоцена **43**. При введении дополнительного количества AlMe_3 ($\text{Al/Zr} = 500\text{--}5000$) наблюдается значительное увеличение активности и снижение молекулярной массы изотактического ПП. Эффективность передачи цепи на алюминийорганическое соединение достигает 95% и происходит, очевидно, посредством равновесных реакций обмена алкил-полимерная цепь в гетероядерных катионных интермедиатах.¹¹⁶



Аспецифический комплекс **40** менее способен к передаче цепи по этому механизму. Добавление дополнительного количества AlMe_3 приводит к снижению молекулярной массы полимера и активности систем, вероятно, за счет образования координационно насыщенных «спящих» активных центров.^{131, 132} Передача цепи в ходе полимеризации менее выражена в случае синдиоспецифического комплекса **42** и отсутствует при использовании пространственно открытого изоспецифического цирконоцена **45**. Ни на одном из исследованных цирконоценов не наблюдалось передачи полимерной цепи на TIBA при действии комбинированного активатора.

Именно при сочетании комплексов различной стереоселективности (**40–43**), проявляющих максимальную способность к передаче цепи на алюминийорганическое соединение, удалось получить ПП с наибольшим (до 30%) содержанием стереоблочной фракции (атактические–изотактические блоки), растворимой в кипящем гексане.¹¹⁶ Доля стереоблочной фракции возрастает при увеличении содержания катализатора, имеющего большую склонность к передаче цепи на алюминийорганическое соединение.

К сожалению, авторы работы¹¹⁶ не проанализировали зависимость содержания стереоблочной фракции от концентраций комплексов **40**, **43** и TIBA. Понижение концентрации указанных компонентов должно уменьшать вероятность протекания реакций обмена и, таким образом, приводить к уменьшению содержания стереоблочной фракции. Вместе с тем в недавней работе¹³³ ставится под сомнение широко принятое мнение о природе АЦ (катионный металл-алкильный центр, стабилизированный противоионом). Анализ методом спектроскопии ЯМР анионных обменных реакций (динамическая симметризация ионных пар цирконоцена), ускоряющихся в присутствии $\text{Li}^+ \cdots \text{MeB}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и при увеличении концентрации цирконоцена главным образом за счет энтропийного фактора, дает основание полагать, что димерные квадрупольные частицы ион-противоион (или полиядерные комплексы) являются АЦ ионно-координационной полимеризации олефинов. Доказательство существования таких интермедиатов позволило бы по-новому интерпретировать реакции обмена с участием цирконоценов различной стереоспецифичности.

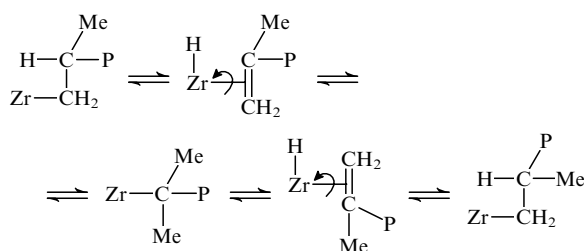
Вероятно, стереоблочный ПП образуется по механизму передачи цепи между АЦ разной стереоспецифичности посредством TIBA или мономера в ходе полимеризации пропилена под действием бинарных нанесенных катализаторов, о которых недавно сообщалось в работе¹¹⁷. Эти катали-

заторы синтезировали одновременным соосаждением изоспецифического цирконоцена **41** и синдиоспецифического комплекса **44** из раствора в толуоле на силикагель, обработанный MAO ($\text{PQ-SiO}_2\text{--MAO}$). Такой метод закрепления обеспечивает гомогенное распределение комплексов на поверхности носителя и создает возможность для расположения двух АЦ, обладающих различным стереоспецифическим действием, в непосредственной близости друг от друга. Сравнение молекулярно-массовых характеристик и соотношения содержания пентад xxxx/xxxy ($x, y = m$ или r) для образцов ПП, полученных при прочих равных условиях на каталитических системах $\text{PQ-SiO}_2\text{--MAO--41}$, $\text{PQ-SiO}_2\text{--MAO--44}$ и $\text{PQ-SiO}_2\text{--MAO--(41 + 43)}$, показало, что в полимере, формирующемся под действием бинарного закрепленного катализатора, помимо изотактической и синдиотактической образуется стереоблочная фракция. На основе анализа спектров ЯМР ^{13}C авторы работы¹¹⁷ сделали заключение, что передача цепи на TIBA или мономер происходит в среднем после 75 актов внедрения. Вероятно, из-за низкой активности катализатора и невысокой молекулярной массы образцов ПП ($40\,000\text{--}50\,000\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) данные о свойствах полимеров в указанной работе не приводятся. Температуры плавления ПП, образующегося на бинарном закрепленном катализаторе при $30\text{--}60^\circ\text{C}$, близки к таковым ИПП ($[mmmm] \approx 90\%$), полученного на закрепленном комплексе **41**. Следует отметить, что применение «скрещивания» с использованием методик, приводящих к формированию высокоэффективных иммобилизованных катализаторов,¹³⁴ после оптимизации условий их синтеза и полимеризации при определенном подборе металлоценов может оказаться весьма перспективным для получения элСБПП или полипропиленовых композиций.

5. Каталитические системы пост-металлоценового типа

С момента первых публикаций^{135, 136} и до настоящего времени интерес к каталитическим системам полимеризации олефинов на основе хелатных комплексов элементов VIII группы — так называемым пост-металлоценовым каталитическим системам — непрерывно возрастает. Наибольшее число публикаций посвящено исследованию каталитической активности, механизмов формирования и свойств полиэтилена (ПЭ), образующегося под действием указанных систем (см., например, обзоры^{137, 138}). В последние годы наметились подходы к созданию хиральных каталитических систем этого типа, эффективных в синтезе стереорегулярного ПП.^{139–143} Вместе с тем к пост-металлоценовым катализаторам можно отнести также хелатные комплексы металлов IVB группы. В ряде публикаций^{144–146} сообщают о высокой каталитической активности таких комплексов в полимеризации этилена при активации MAO. Каталитическим системам на основе хелатных комплексов металлов IVB группы, эффективным в синтезе элСБПП, посвящены работы^{99, 147, 148}.

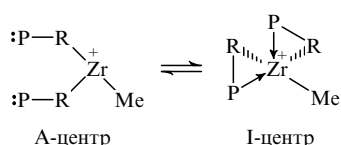
Исследовано⁹⁹ каталитическое действие *рац*-бисацетил-ацетоната цирконийдихлорида, активированного MAO. Эта каталитическая система в толуоле приводит к образованию фракций высокоизотактического ПП (76%) и элСБПП (24%), а в хлористом метиле единственным продуктом полимеризации является элСБПП. Авторами работы⁹⁹ было высказано предположение, что катионный металл-алкильный комплекс с координированной молекулой толуола проявляет изоспецифическое действие. В хлористом метиле, более полярном, чем толуол, электрофильность катионной частицы выражается в агостических взаимодействиях с растущей полимерной цепью, приводящих, однако, не к передаче цепи, а к ее изомеризации.



Этот процесс при определенных условиях конкурирует с ростом цепи и является источником «ошибок», нарушающих рост изотактических последовательностей.

В отличие от механизма, реализующегося на катализаторах симметрии C_1 и приводящего к единичным стереодефектам ...*mmmm*..., данный механизм не исключает возникновения двойных «ошибок» и образования коротких атактических последовательностей, о чем свидетельствует наличие интенсивных сигналов, соответствующих пентадам *mmmm* + *rrmm*, *rrmt* и *rrrm* в спектре ЯМР ^{13}C (см. табл. 5, строка 25). Повышение температуры реакции способствует более эффективному протеканию изомеризации. В подтверждение предложенного механизма авторы работы⁹⁹ показали, что эта каталитическая система эффективно изомеризует окт-1-ен в окт-2-, -3- и -4-ены.

Высокомолекулярный эластомерный СБПП ($M_w = 120\,000 - 160\,000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.7 - 2.4$) образуется на хиральных комплексах $\text{M}(\eta^2\text{-NPhPPh}_2)_2(\eta^1\text{-NPhPPh}_2)_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$) в результате полимеризации в жидком мономере при 25°C .¹⁴⁷ По-видимому, одной из причин формирования чередующихся изотактических-атактических последовательностей в ходе полимеризации пропилена под действием этих катализаторов является обратимая координация фосфинового лиганда, приводящая к динамическому равновесию между тетраэдрическим и октаэдрическим изомерами. Тетраэдрический изомер аспецифичен, октаэдрический — изоспецифичен. Спектры ЯМР ^{31}P , зарегистрированные при комнатной температуре, свидетельствуют о преимущественном образовании октаэдрического изомера под действием MAO, хотя идентифицирован и тетраэдрический комплекс.



Динамическое равновесие между тетраэдрическим и октаэдрическим изомерами в ходе полимеризации может приводить к возникновению изотактических и атактических последовательностей с относительной протяженностью, определяющейся активностью комплексов. Однако для данной каталитической системы это не единственный источник нарушения роста изотактических последовательностей. Как и в предыдущем случае, авторы работы¹⁴⁷ наблюдали изомеризацию алк-1-енов во внутренние олефины.

Возможность образования стереоблочного ПП за счет динамического равновесного изменения геометрии АЦ в ходе роста полимерной цепи была изучена¹⁴⁸ при полимеризации пропилена на бисаллильных хелатных комплексах Ti(III) и Ti(IV) — $[(\text{Bu}^i\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li} \cdot \text{TMEDA}]$ (где TMEDA — N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамин) и $[(\text{Bu}^i\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2)_2\text{TiCl}_2]$. Аналогичные комплексы циркония при прочих равных условиях приводят к формированию изотактического ПП. Описано несколько аллильных комплексов металлов IVB группы, активных в полимеризации олефинов.^{149–154} Это, как правило, полусэндвичевые дитер-ионные комплексы Ti(IV) , Zr(IV) , в которых аллильный

лиганд стабилизирует электронное состояние активного центра.^{149–151} Наиболее часто аллильные интермедиаты описывают как продукты дезактивации (или временной дезактивации) АЦ.^{152–154}

Бисаллильные комплексы Ti(III) , Ti(IV) и Zr(III) , Zr(IV) (см.¹⁴⁸) представляют собой необычные примеры подробно охарактеризованных активных при полимеризации этилена и пропилена катализаторов, в которых связь $\text{M} - \text{аллил}$ моделирует связывание в ценовых или хелатирующих лигандах, а лабильность аллильной связи (σ -, η^1 -, η^3 -)^{155–157} определяет стереорегулирующее действие. Необычно также то, что парамагнитные бисаллильные комплексы Zr(III) ($\mu_{\text{эф}} = 1.5 \text{ мВ}$) и Ti(III) ($\mu_{\text{эф}} = 1.7 \text{ мВ}$) при активации небольшим избытком MAO проявляют активность в полимеризации этилена и пропилена. Полимеры, образующиеся при катализе комплексами M(III) , активированными MAO, обладают такими же свойствами, как полимеры, полученные на каталитических системах $\text{M(IV)} - \text{MAO}$ (табл. 8, строки 4, 5 и 10, 12). Высказано предположение, что в изученных условиях происходит окислительное присоединение олефина к бисаллильному комплексу M(III) с последующим образованием катионного M(IV) -алкильного АЦ под действием MAO. Однако участие мономера на стадии иницирования активного центра спорно, поскольку удельные активности систем $\text{M(III)} - \text{MAO}$, приведенные к концентрации мономера, имеют близкие значения (см. табл. 8, строки 1, 2 и 4, 6).

На этих каталитических системах образуется полиэтилен с очень высокой молекулярной массой и весьма значительным коэффициентом полидисперсности, особенно в случае циркониевых комплексов. Под действием циркониевых комплексов формируется ИПП. Повышение температуры реакции от 25 до 50°C сопровождается ростом изотактичности от 56 до 96% (см. табл. 8, строки 2, 3). Каталитические системы на основе титановых комплексов приводят к образованию элСБПП. Авторы работы¹⁴⁸ полагают, что за образование стереоблоков ответственно динамическое изменение геометрии АЦ $\text{C}_{2v} \rightleftharpoons \text{C}_2$ из-за обратимой $\eta^1 \rightleftharpoons \eta^3$ -изомеризации аллильных лигандов. Вместе с тем увеличение отношения Al/Ti сопровождается снижением молекулярной массы полимера и содержания изотактических пентад, а также некоторым уменьшением активности системы. По-видимому, эти факты указывают на то, что передача цепи комплексами титана на алюминийорганическое соединение и обратная реакция могут служить причиной возникновения регулярных

Таблица 8. Полимеризация пропилена в толуоле под действием каталитических систем $[(\text{Bu}^i\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2)_2\text{M}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li} \cdot \text{TMEDA} - \text{MAO}]$, где $\text{M} = \text{Zr (Zr(III))}$, Ti (Ti(III)) , и $[(\text{Bu}^i\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2)_2\text{MCl}_2 - \text{MAO}]$, где $\text{M} = \text{Zr (Zr(IV))}$, Ti (Ti(IV)) .¹⁴⁸

Но- мер стро- ки	Ката- лиза- тор	Al/M	T_p , $^\circ\text{C}$	$p_{\text{C}_3\text{H}_6}$, атм	A	$M_w \cdot$ $\cdot 10^{-3}$, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	M_w/M_n	[<i>mmmm</i>], %
1	Zr(III)	400	25	7.2	0.001	16	2.6	61
2	Zr(III)	800	25	7.2	0.003	16	5.3	56
3	Zr(III)	800	50	10.1	0.005	12	2.4	96
4	Zr(III)	1000	25	7.2	0.003	16	2.9	74
5	Zr(IV)	1000	25	7.2	0.002	15	2.9	71
6	Ti(III)	400	0	5.1	0.01	2030	3.6	33
7	Ti(III)	400	25	7.2	0.03	336	2.9	43
8	Ti(III)	400	50	10.1	0.04	78	5.5	45
9	Ti(III)	600	25	7.2	0.04	140	2.5	27
10	Ti(III)	1000	25	7.2	0.03	115	2.7	20
11	Ti(III)	1200	25	7.2	0.03	86	2.8	15
12	Ti(IV)	1000	25	7.2	0.03	115	2.7	22

«ошибок» в изотактических последовательностях аналогично тому, как это происходит в «гибридных» каталитических системах. К сожалению, пентадный состав элСБПП, полученного на бисаллилных комплексах Ti(III) и Ti(IV), в работе¹⁴⁸ не приведен.

III. Особенности структуры эластомерного стереоблочного полипропилена и природа релаксационных процессов

Возможность получения эластомерных материалов гомополимеризацией пропилена обусловила большой интерес к таким процессам. Для многих эластомеров изучено влияние микроструктуры и молекулярно-массовых характеристик на деформационно-прочностные, эластические и теплофизические свойства полимеров. Ряд работ посвящен исследованию скоростей и механизма релаксационных процессов с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК),^{82, 110, 114} ДСК в ступенчатом квазиизотермическом режиме,¹⁵⁸ динамического механического анализа (ДМА),^{26, 158, 159} динамического термомеханического анализа (ДМТА),¹⁰⁷ двойного лучепреломления,¹⁰⁷ ИК-поляриметрии¹⁰⁸ и др. Структуру материалов исследовали методами РСА,¹⁰⁷ твердофазной спектроскопии ЯМР ¹³С, сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ).¹⁵⁹ Анализируемые образцы элСБПП синтезировали с использованием различных каталитических систем — как гетерогенных, так и гомогенных на основе мостиковых и немостиковых металлоценов.

Исследованы¹¹⁰ материалы, полученные под действием гетерогенных катализаторов — немодифицированного ТМК и нанесенных катализаторов на основе тетранеофенилциркония. Содержание изотактических пентад в ПП составляло 60 и 40 мас.% соответственно. Изученные образцы характеризовались близкими значениями показателя текучести расплава ($0.5 \text{ г} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 230°C и нагрузке 21.6 кг) и ударной прочности ($280\text{--}300 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-2}$). Полимер, полученный с использованием ТМК, обладал более высокими значениями модуля упругости и разрывной прочности. Кривые ДСК для гомополимеров имеют ярко выраженные пики плавления (от 155 до 140°C), кристаллизации (от 110 до 80°C) и стеклования (от 4 до -5°C). Наблюдаемые пики при 50°C соответствуют, очевидно, релаксационным процессам в неупорядоченной фазе. Для исследованных образцов ПП измерены также спектры ДМТА, которые свидетельствуют об увеличении жесткости материала при повышении степени его изотактичности.

Кривые ДСК для композиционно однородных образцов элСБПП, полностью растворимых в эфире (синтезированных с использованием *анса*-металлоценов), характеризуются слабо выраженными пиками плавления и кристаллизации.^{55, 57, 114}

При исследовании свойств элСБПП, полученного под действием гомогенных систем на основе немостиковых металлоценов, анализировали как исходные образцы, так и отдельные фракции, главным образом растворимую в кипящем эфире, растворимую в кипящем *n*-гептане и нерастворимую в кипящем *n*-гептане. Для полимера, синтезированного на каталитической системе **16**–МАО,⁷⁹ наблюдаются два пика плавления при 60 и 140°C , в то время как для фракции, растворимой в эфире (36 мас.%, $[mmmm] = 0.19$), пиков на кривых ДСК не обнаружено. Для фракции, растворимой в гептане (43 мас.%, $[mmmm] = 0.33$), наблюдается уширенный эндотермический пик в температурном интервале от 40 до 160°C , что указывает на широкое распределение кристаллитов по размерам и стабильности. Вместе с тем, по данным спектроскопии ЯМР ¹³С, для всех фракций характерно стереоблочное строение. Для фракции, нерастворимой в *n*-геп-

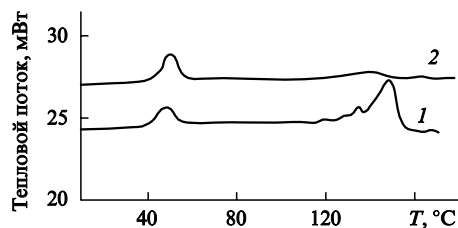


Рис. 13. Сравнение кривых ДСК образцов элСБПП (каталитическая система **16**–МАО) с различным содержанием изотактических пентад.⁷⁹ 1 — 30% (кристалличность — 11%), 2 — 19% (кристалличность — 2%).

тане (57 мас.%, $[mmmm] = 0.38$), ярко выражен пик плавления при 150°C . Как видно из рис. 13, нефракционированные образцы элСБПП характеризуются слабыми пиками плавления. Вид кривых плавления зависит не только от способа получения образцов, но и от их термической предыстории.

С помощью методов РСА, ДСК и твердофазной спектроскопии ЯМР ¹³С проведено сравнение структуры кристаллизующихся и аморфных фаз для нефракционированных образцов и отдельных фракций элСБПП, полученных при полимеризации в различных условиях и различающихся содержанием пентад *mmmm* и молекулярной массой.¹⁰⁷ В противоположность эфирным смектическим фракциям, растворимые и нерастворимые в *n*-гептане фракции кристаллизуются с образованием α - и γ -форм ПП. Интересно, что в исходном полимере отмечается лишь образование α -формы. Для характеристики степени упорядоченности аморфных фаз исследовано влияние температуры в интервале $20\text{--}80^\circ\text{C}$ на интенсивность пиков в твердофазных спектрах ЯМР ¹³С. Содержание кристаллической фазы в образцах элСБПП, определенное по спектрам ЯМР ¹³С в твердой фазе, значительно выше, чем найденное методами ДСК и РСА. Полученные результаты свидетельствуют о влиянии синергических эффектов при кристаллизации полимеров, в состав которых входят легко кристаллизующиеся цепи с высоким содержанием изотактических последовательностей. Сопоставлены свойства полимеров, синтезированных на «осциллирующем» катализаторе и катализаторе, содержащем *раи*- и *мезо*-формы *анса*-цирконоцена, а также смесей изотактического и атактического ПП. Материалы характеризовались практически одинаковым содержанием пентад *mmmm*. Авторы работы¹⁰⁷ отмечают, что термопластичные эластомеры, полученные полимеризацией, в отличие от смесевых композиций, обладают превосходными эластичными свойствами даже при повышенных температурах. По их мнению, способность к релаксации можно рассматривать как доказательство мультиблочной структуры элСБПП. Методами РСА, твердофазной спектроскопии ЯМР и двойного лучепреломления показано, что образцы, полученные в присутствии катализатора **16**–МАО, проявляют себя как эластомеры вплоть до температуры 80°C , при которой они подвергаются сдвиговой деформации, в противоположность смесям изотактического и атактического ПП, имеющим близкие стереоизомерный состав и степень кристалличности.

Для того чтобы лучше понять доменную структуру элСБПП, авторы работы¹⁵⁸ методом температурно фракционированной ДСК исследовали термические и морфологические свойства ПП, полученного с использованием катализатора **16**–МАО. Образцы ПП содержали 25 и 30% изотактических пентад *mmmm*, их молекулярная масса составляла $240\,000\text{--}260\,000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для исследованных образцов предварительно изменяли температуру кристалли-

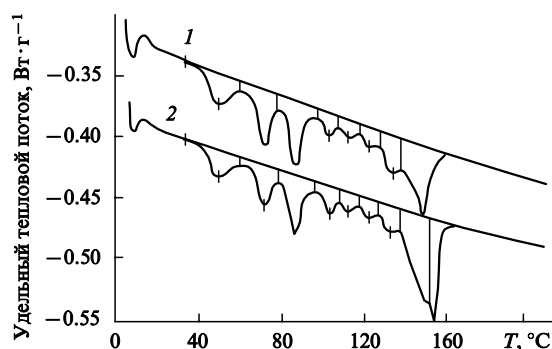


Рис. 14. Температурное фракционирование кривых ДСК для двух образцов элСБПП с содержанием изотактических пентад *mmmm*, равным 25 (1) и 30% (2).¹⁵⁸

зации от 160 до 50°C с шагом в 10°C и отжигали их при соответствующих температурах в течение 12 ч, а затем нагревали обычным образом. Полученные кривые (рис. 14) характеризуются множественностью пиков (табл. 9) и существенно отличаются от кривых, наблюдавшихся при быстром сканировании, что свидетельствует о влиянии кинетических факторов на процессы кристаллизации. Интересные результаты получены при обработке полимерных материалов горячей азотной кислотой:¹⁵⁸ не растворяется только ~10% полимера (что соответствует содержанию совершенных нерастворимых кристаллов). Этот метод широко применяют при исследовании структуры различных полимерных материалов. Для характеристики доменной структуры образцов элСБПП авторами работы¹⁵⁸ был использован метод АСМ. В образцах обнаружены области, состоящие из ленточных кристаллов, распределенных в аморфной фазе. Установлено также,¹⁵⁸ что толщина ламелей в элСБПП составляет 12 ± 4 нм, что соответствует 54 мономерным звеньям. Удлинение при разрыве для изученных материалов достигает 1000%, прочность при разрыве — 15 МПа. При деформациях, не превышающих 300%, гистерезис высок, а разрушение кристаллов в образцах не наблюдается. При высокой

Таблица 9. Значения температур и теплот плавления для образцов элСБПП, подвергнутых ступенчатому отжигу.¹⁵⁸

[<i>mmmm</i>], %	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж·г ⁻¹
25	46.32	1.059
25	68.71	2.242
25	83.19	3.091
25	100.12	1.274
25	109.11	0.938
25	119.34	0.963
25	129.72	1.399
25	150.07	5.520
25	151.63	2.210
		$\Sigma = 19.39^a$
30	44.07	1.883
30	68.86	2.364
30	93.45	2.860
30	99.98	0.896
30	109.18	0.768
30	119.38	0.635
30	131.21	1.644
30	145.65	3.699
		$\Sigma = 14.93^a$

^a Суммарная теплота плавления.

деформации разрушаются исходные ламелярные кристаллиты и образуются малые блоки, которые в основном содержатся в фибриллах. Эти процессы по своему механизму аналогичны происходящим в других сегментированных эластомерах, таких как ароматические полиэфиры и полиамиды. Образующиеся при вытяжке нановибриллы содержат альтернантные структуры жестких кристаллитов и, возможно, кристаллизующиеся под воздействием напряжения первоначально аморфные сегменты с цепями, ориентированными в направлении вытяжки для обоих типов сегментов. Длина таких доменов составляет несколько сотен нанометров, ширина — ~12 нм. После снятия напряжения и релаксации первоначальная структура образца не восстанавливается.

Результаты, полученные при исследовании различных образцов элСБПП и их фракций методами ДСК, температурно фракционированной ДСК, обработки азотной кислотой и АСМ, указывают на кооперативный характер процессов кристаллизации, наличие диффузионных и кинетических ограничений.

Методом двойного лучепреломления исследованы скорости процессов релаксации для композиционно-неоднородного элСБПП и отдельных фракций.¹⁰⁸ Показано, что время релаксации и величина релаксационного плато зависят от температуры и сдвиговой деформации. В случае 100%-ной деформации при повышении температуры время релаксации уменьшается от 2 ч при 25°C до 900 с при 80°C и 440 с при 115°C, а величина релаксационного плато — от 0.62 при 25°C до 0.43 при 85°C.¹⁰⁷ Детально исследовано влияние температуры на скорость релаксационных процессов для нефракционированных образцов и отдельных фракций ПП при различных сдвиговых деформациях (от 3 до 100%). В интервале температур 200–105°C полная изотропизация протекает быстро. При 105°C и более низких температурах скорости и степени изотропизации для исходных образцов и отдельных фракций существенно различаются. Интересно, что при некоторых условиях наблюдали увеличение скорости и степени релаксации при повторном приложении сдвиговой деформации.

Результаты, полученные в работах^{107,110}, указывают на то, что большие сдвиговые деформации ($\geq 50\%$) способны разрушить физические узлы в слабых точках, при этом образуются более мелкие кристаллы. Увеличение деформации приводит к необратимой анизотропии неравновесных кристаллов. Фракции, нерастворимые в гептане, проявляют свойства, характерные для твердых эластомеров, и способны вызывать сокристаллизацию фракций с меньшей изотактичностью. Это приводит к увеличению плотности сшивок. Сделано заключение, что состав и кооперативная роль различных фракций определяют эластичные свойства материалов.

К аналогичным выводам пришли авторы работ^{111,160}. Методами математического моделирования исследовано влияние молекулярной массы, ММР, длины и распределения по длинам изотактических блоков на модуль упругости материалов. При моделировании с учетом процессов сокристаллизации получены зависимости модуля упругости от содержания изотактических последовательностей, близкие к установленным экспериментально.

Весьма интересны результаты исследования механизма разрушения, а также поверхности разрушения элСБПП методом сканирующей электронной микроскопии.¹¹⁰ Установлена зависимость энергии разрушения от стереосостава. При уменьшении содержания пентад *mmmm* от 60 до 40% когезионная энергия разрушения для изученных образцов изменяется от 8 до 20.6 кДж·м⁻², а пластическая — от 53.8 до 9.4 кДж·м⁻² соответственно. При исследовании поверхности разрушения для некоторых образцов наблюдали образование синусоидальных структур, параллельных

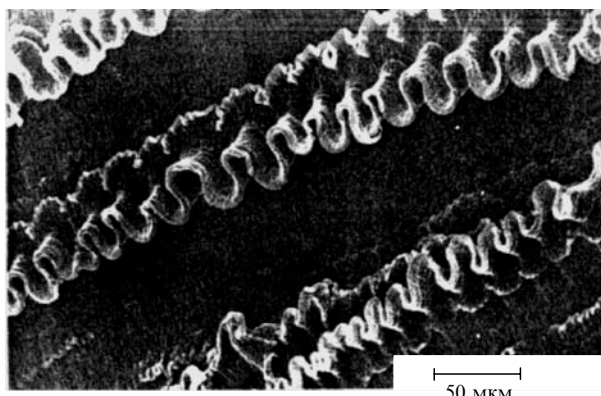


Рис. 15. Микрофотография поверхности разрушения образца элСБПП.¹¹⁰

поверхности образца и оси нагрузки (рис. 15). Подобные структуры описаны только для некоторых термопластичных эластомеров.

Таким образом, установлено, что закономерности, наблюдаемые для элСБПП, аналогичны закономерностям, характерным для кристаллических эластомерных материалов. Структура и свойства эластомерного ПП, так же как и ряда других эластомеров, обусловлены образованием кристаллитов из тонких ламелей или нанотрибрилл, объединенных выпрямленными или изогнутыми проходными цепями, которые формируют наряду с концевыми цепями аморфную фазу. Число, объем, структура узлов в физических сетках, а также степень упорядоченности аморфной фазы, поверхностная свободная энергия ламелей (торцевых граней), величины когезионной и пластической энергии определяют суб- и микроструктуру, эластомерные свойства этих материалов и характер наблюдаемых зависимостей.

IV. Заключение

Из рассмотренного выше материала видно, что открытие высокоэффективных гомогенных металлоценовых и пост-металлоценовых каталитических систем стимулировало работы по синтезу новых материалов на основе полиолефинов. Среди них особое место занимает термопластичный эластомерный стереоблочный ПП. Интерес к его получению чрезвычайно велик, поскольку такие полимеры могут быть использованы в качестве адгезивов, связующих или эластичных пленок. Разработано большое число каталитических систем, а также их смесей, позволяющих направленно регулировать микроструктуру и молекулярно-массовые характеристики эластомерных стереоблочных полимеров. Исследован механизм каталитического и стереоспецифического действия таких катализаторов. Получены данные по влиянию микроструктуры на механические, теплофизические и релаксационные свойства эластомеров.

В обзоре обобщено состояние исследований в этой области. Необходимость такого обобщения диктуется интенсивным расширением работ по созданию новых полимерных и конструкционных материалов.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 99-03-32948а и № 01-03-97002 — региональный, Подмосковье).

Литература

1. L.L.Bohm, J.Berthold, H.-F.Enderle, M.Fleissner. In *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation: Recent Results by Ziegler – Natta and Metallocene Investigations*. (Ed. W.Kaminsky). Springer-Verlag, Berlin, 1999. P. 3
2. P.Galli, G.Ceccin, J.C.Chadwick, D.Del Duca, G.Vecellio. In *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation: Recent Results by Ziegler – Natta and Metallocene Investigations*. (Ed. W.Kaminsky). Springer-Verlag, Berlin, 1999. P. 14
3. P.Galli, G.Vecellio. In *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization. Catalysts for a New Millennium*. (Eds R.Blom, A.Follestad, E.Rytter, M.Tilset, M.Ystenes). Springer-Verlag, Berlin, 2001. P. 169
4. *Polypropylene. Past, Present and Future: The Challenge Continues*. Montell, Ferrara, 1998
5. D.A.Walker, J.D.McCullough, F.D.Hussein. *ANTEC'89*, 851, 1989
6. G.Penzo. In *Polypropylene. Past, Present and Future: The Challenge Continues*. Montell, Ferrara, 1998. P. 53
7. G.D.Bukatov, V.S.Goncharov, V.A.Zakharov. *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1751 (1995)
8. U.Zucchini, T.Dell'Occo, L.Resconi. *Indian J. Technol.*, **31**, 247 (1993)
9. A.L.Rice, D.R.Parikh, J.J.Gathers. In *Proceedings of MetCon'99 «Polymer in Transition»*. Houston, TX, 1999
10. E.Albizzati, U.Giannini, G.Morini, M.Galimberti, L.Barino, R.Scordamaglia. *Macromol. Symp.*, **89**, 73 (1995)
11. В.А.Захаров, Л.Г.Ечевская, Г.Д.Букатов. *Polimery*, **34**, 277 (1989)
12. *Ziegler Catalysts. Recent Innovations and Technological Improvements*. (Eds G.Fink, R.Mülhaupt, H.H.Brintzinger). Springer-Verlag, Berlin, 1995
13. H.-H.Brintzinger, D.Fischer, R.Mülhaupt, B.Rieger, R.Waymouth. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995)
14. K.Mashima, Y.Nakayama, A.Nakamura. *Adv. Polym. Sci.*, **133**, 1 (1997)
15. W.Kaminsky. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **9**, 1413 (1998)
16. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **128** (Spec. Issue) (1998)
17. *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation: Recent Results by Ziegler – Natta and Metallocene Investigations*. (Ed. W.Kaminsky). Springer-Verlag, Berlin, 1999
18. *Top. Catal.*, **7** (Spec. Issue) (1999)
19. *Chem. Rev.*, **100** (Spec. Issue) (2000)
20. *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization. Catalysts for a New Millennium*. (Eds R.Blom, A.Follestad, E.Rytter, M.Tilset, M.Ystenes). Springer-Verlag, Berlin, 2001
21. W.Kaminsky, M.Arndt. *Adv. Polym. Sci.*, **127**, 143 (1997)
22. В.А.Кренстел, Y.V.Kissin, V.I.Kleiner, L.L.Stotskaya. *Polymers and Copolymers of Higher Olefins*. Carl Hanser Verlag, Munich; Vienna; New York, 1997
23. В.Т.Пономарева, Н.Н.Лихачева. *Пласт. массы*, **4**, 8 (2001)
24. В.И.Цветкова. *Высокомолекулярные соединения*, **42C**, 1954 (2000)
25. Пат. 6184327 США (2001)
26. Пат. 6265512 США (2001)
27. Ф.С.Дьячковский, В.И.Цветкова. *Кинетика и катализ*, **35**, 534 (1994)
28. F.S.Dyachkovskii, A.K.Shilova, A.E.Shilov. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Symp.*, **16**, 2333 (1967)
29. Y.V.Kissin. *Isospecific Polymerization of Olefins*. Springer-Verlag, New York, 1985
30. Е.И.Визен, Л.А.Ришина, Л.Н.Сосновская. *Кинетика и катализ*, **35**, 743 (1994)
31. A.Zambelli, P.Lokatelli, M.C.Sacchi, E.Rigamonti. *Macromolecules*, **13**, 798 (1980)
32. M.C.Sacchi, E.Barsties, I.Tritto, P.Locatelli, H.-H.Brintzinger, U.Stehling. *Macromolecules*, **30**, 1267 (1997)

33. L.Cavallo, G.Guerra, P.Corradini. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2428 (1998)
34. F.A.Bovey, G.V.D.Tiers. *J. Polym. Sci.*, **44**, 173 (1960)
35. F.A.Bovey. *Chain Structure and Conformation of Macromolecules. Ch. 3*. Academic Press, New York, 1982
36. A.Zambelli, P.Locatelli, A.Provasoli, D.R.Ferro. *Macromolecules*, **13**, 267 (1980)
37. J.A.Ewen. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355 (1984)
38. V.Busico, R.Cipullo, G.Monaco, M.Vacatello, A.L.Segre. *Macromolecules*, **30**, 6251 (1997)
39. I.Pasquon. *Pure Appl. Chem.*, **15**, 465 (1967)
40. W.Kaminsky, K.Kulper, H.Brintzinger, F.Wild. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 507 (1985)
41. J.A.Ewen, R.L.Jones, A.J.Razavi. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988)
42. J.A.Ewen. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **128**, 103 (1998)
43. G.Natta, G.Mazzanti, G.Crespi, G.Moraglio. *Chim. Ind. (Milan)*, **39**, 275 (1957)
44. Пат. 3175999 США (1965)
45. Пат. 4335225 США (1982)
46. J.W.Collette, C.W.Tullock, R.N.MacDonald, W.H.Buck, A.C.L.Su, J.R.Harell, R.Mulhaupt, B.C.Anderson. *Macromolecules*, **22**, 3851 (1989)
47. J.W.Collette, D.W.Overnall, W.H.Buck, R.C.Ferguson. *Macromolecules*, **22**, 3858 (1989)
48. Пат. 5270410 США (1993)
49. В.И.Цветкова, Д.М.Лисицын, Б.А.Уваров, Л.А.Новокшопова, Л.А.Ришина. *Стереоспецифическая полимеризация пропилена. (Препринт)*. ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1983
50. А.с. 682262 СССР; *Бюл. изобрет.*, (32), 27 (1979)
51. D.T.Mallin, M.D.Raush, J.C.W.Chien. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2030 (1990)
52. J.C.W.Chien. In *Ziegler Catalyst*. (Eds G.Fink, R.Mülhaupt, H.H.Brintzinger). Springer-Verlag, Berlin, 1995. P. 200
53. H.N.Cheng, G.N.Babu, R.A.Newmark, J.C.W.Chien. *Macromolecules*, **25**, 6980 (1992)
54. G.N.Babu, H.N.Cheng, G.H.Llinas, J.C.W.Chien. *Macromolecules*, **25**, 7400 (1992)
55. Пат. 5756614 США (1998)
56. W.J.Gauthier, S.Collins. *Macromol. Symp.*, **98**, 223 (1995)
57. W.J.Gauthier, S.Collins. *Macromolecules*, **28**, 3771 (1995)
58. W.J.Gauthier, S.Collins. *Macromolecules*, **28**, 3779 (1995)
59. B.D.Coleman, T.G.Fox. *J. Chem. Phys.*, **38**, 1065 (1963)
60. U.Dietrich, M.Hackmann, B.Rieger, M.Klinga, M.Leskelä. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4348 (1999)
61. J.Kukral, P.Lehmus, T.Feifel, C.Troll, B.Rieger. *Organometallics*, **19**, 3767 (2000)
62. M.K.Leclerc, H.H.Brintzinger. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9024 (1996)
63. V.Busico, L.Caporaso, R.Cipullo, L.Landriani, G.Angelini, A.Margonelli, A.L.Segre. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2105 (1996)
64. V.Busico, R.Cipullo, L.Caporaso, G.Angelini, A.L.Segre. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **128**, 53 (1998)
65. L.Resconi. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **146**, 167 (1999)
66. L.Resconi, L.Cavallo, A.Fait, F.Piemontesi. *Chem. Rev.*, **100**, 1253 (2000)
67. G.W.Coates, R.M.Waymouth. *Science*, **267**, 217 (1995)
68. E.Hauptmann, R.M.Waymouth, J.W.Ziller. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11586 (1995)
69. Пат. 5594080 США (1997)
70. В.И.Цветкова, П.М.Недорезова, Н.М.Бравая, Д.В.Савинов, И.Л.Дубникова, В.А.Оптов. *Высокомолекулярные соединения*, **39A**, 389 (1997)
71. R.Kravchenko, A.Masood, R.M.Waymouth, C.L.Myers. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2039 (1998)
72. П.М.Недорезова, В.И.Цветкова, Н.М.Бравая, Д.В.Савинов, В.А.Оптов. *Высокомолекулярные соединения*, **42A**, 901 (2000)
73. M.D.Bruce, G.W.Coates, E.Hauptmann, R.M.Waymouth, J.W.Ziller. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11174 (1997)
74. О.Н.Бабкина, Т.А.Баженова, Н.М.Бравая, В.В.Стрелец, М.Ю.Антипин, К.А.Лысенко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1529 (1996)
75. Т.А.Баженова, М.Ю.Антипин, О.Н.Бабкина, Н.М.Бравая, К.А.Лысенко, В.В.Стрелец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2161 (1997)
76. P.Witte, T.K.Lal, R.M.Waymouth. *Organometallics*, **18**, 4147 (1999)
77. J.L.M.Petoff, M.D.Bruce, R.M.Waymouth, A.Masood, T.K.Lal, R.W.Quan, S.J.Behrend. *Organometallics*, **16**, 5909 (1997)
78. S.Lin, E.Hauptman, T.K.Lal, R.M.Waymouth, R.W.Quan, A.B.Ernst. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **136**, 23 (1998)
79. S.Lin, C.D.Tagge, R.M.Waymouth, M.Nele, S.Collins, J.C.Pinto. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11275 (2000)
80. R.Kravchenko, R.M.Waymouth. *Macromolecules*, **31**, 1 (1998)
81. G.Y.Lee, M.Xue, M.S.Kang, O.C.Kwon, J.-S.Yoon, Y.-S.Lee, H.S.Kim, H.Lee, I.-M.Lee. *J. Organomet. Chem.*, **558**, 11 (1998)
82. Y.Hu, M.T.Krejchi, C.D.Shan, C.L.Myers, R.M.Waymouth. *Macromolecules*, **31**, 6908 (1998)
83. M.Kakugo, T.Miyatake, Y.Naito, K.Mizunuma. *Macromolecules*, **21**, 314 (1988)
84. R.Kravchenko, A.Masood, R.M.Waymouth. *Organometallics*, **16**, 3635 (1997)
85. C.D.Tagge, R.L.Kravchenko, T.K.Lal, R.M.Waymouth. *Organometallics*, **18**, 380 (1999)
86. S.Lin, R.Kravchenko, R.M.Waymouth. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **158**, 423 (2000)
87. S.Lin, R.M.Waymouth. *Macromolecules*, **32**, 8283 (1999)
88. J.Petoff, T.Ageston, T.Lai, R.Waymouth. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11316 (1998)
89. M.D.Bruce, R.M.Waymouth. *Macromolecules*, **31**, 2707 (1998)
90. M.Nele, S.Collins, M.L.Dias, J.C.Pinto, S.Lin, R.M.Waymouth. *Macromolecules*, **33**, 7249 (2000)
91. V.Busico, D.Brita, L.Caporaso, R.Cipullo, M.Vacatello. *Macromolecules*, **30**, 3971 (1997)
92. L.Cavallo, G.Guerra, P.Corradini. *Gaz. Chim. Ital.*, **126**, 463 (1996)
93. M.A.Pietch, A.K.Rappé. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10908 (1996)
94. N.Schneider, F.Schaper, K.Schmidt, R.Kirsten, A.Geyer, H.H.Brintzinger. *Organometallics*, **19**, 3597 (2000)
95. J.C.Randall. *Polymer Sequence Determination: Carbon 13 NMR Method*. Academic Press, New York, 1977
96. J.-S.Yoon, Y.-S.Lee, E.-S.Park, I.-M.Lee, D.-K.Park, S.-O.Jung. *Eur. Polym. J.*, **36**, 1271 (2000)
97. T.Dreier, G.Erker, R.Fröhlich, B.Wibbeling. *Organometallics*, **19**, 4095 (2000)
98. A.N.Panin, Z.M.Dzhabieva, P.M.Nedorezova, V.I.Tsvetkova, S.L.Saratovskikh, O.N.Babkina, N.M.Bravaya. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **39**, 1915 (2001)
99. M.Shmulinson, M.Galan-Fereres, A.Lisovskii, E.Nelkenbaum, R.Semiat, M.S.Eisen. *Organometallics*, **19**, 1208 (2000)
100. N.Naga, K.Mizunuma. *Polymer*, 2703 (1998)
101. D.Baldoni, G.Moscardi, G.Baruzzi, V.Braga, I.Camurati, F.Piemontesi, L.Resconi, I.E.Nifant'ev, V.Venditto, S.Antinucci. *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1780 (2001)
102. E.J.Thomas, J.C.W.Chein, M.D.Rausch. *Macromolecules*, **33**, 1546 (2000)
103. J.L.M.Petoff, C.L.Myers, R.M.Waymouth. *Macromolecules*, **32**, 7984 (1999)
104. В.А.Захаров, Е.П.Талзи, И.И.Захаров. *Кинетика и катализ*, **40**, 926 (1999)
105. Д.Э.Бабушкин. Дис. канд. хим. наук. Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 1999
106. E.D.Carlson, M.T.Krejchi, C.D.Shan, T.Terekawa, R.M.Waymouth, G.G.Fuller. *Macromolecules*, **31**, 5343 (1998)
107. Y.Hu, E.D.Carlson, G.G.Fuller, R.M.Waymouth. *Macromolecules*, **32**, 3334 (1999)
108. E.D.Carlson, G.G.Fuller, R.M.Waymouth. *Macromolecules*, **32**, 8094 (1999)
109. E.D.Carlson, G.G.Fuller, R.M.Waymouth. *Macromolecules*, **32**, 8100 (1999)
110. D.E.Mouzakis, M.Gahleitner, J.Karger-Kocsis. *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 873 (1998)
111. Т.М.Мадкур, J.E.Mark. *Polymer*, **39**, 6085 (1998)
112. Ю.К.Годовский. В кн. *Труды 4-й сессии «Инженерно-химическая наука для передовых технологий»*. Москва, 1998. С. 115
113. О.Н.Бабкина, Н.М.Бравая, П.М.Недорезова, С.Л.Саратовских, В.И.Цветкова. *Кинетика и катализ*, **43** (2002) (в печати)

114. J.C.W.Chien, Y.Iwamoto, M.D.Rausch, W.Wedler, H.H.Winter. *Macromolecules*, **30**, 3447 (1997)
115. J.C.W.Chien, Y.Iwamoto, M.D.Rausch. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **37**, 2439 (1999)
116. S.Lieber, H.-H.Brintzinger. *Macromolecules*, **33**, 9192 (2000)
117. C.Przybyla, G.Fink. *Acta Polym.*, **50**, 77 (1999)
118. S.Beck, H.H.Brintzinger. *Inorg. Chim. Acta*, **270**, 376 (1998)
119. I.Tritto, D.Zucchi, M.Destro, M.C.Sacchi, T.Dall'Occo, M.Galimberti. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **160**, 107 (2000)
120. O.M.Khukanova, O.N.Babkina, L.A.Rishina. P.M. Nedorezova, N.M.Bravaya. *Polimery*, **45**, 328 (2000)
121. P.M.Nedorezova, V.I.Tsvetkova, A.M.Aladyshev, D.V.Savinov, I.L.Dubnikova, V.A.Optov, D.A.Lemenovskii. *Polimery*, **45**, 333 (2000)
122. П.М.Недорезова, В.И.Цветкова, А.М.Аладышев, Д.В.Савинов, А.Н.Клямкина, В.А.Оптов, Д.А.Леменовский. *Высокомогл. соединения*, **43A**, 605 (2001)
123. N.M.Bravaya, A.N.Panin, O.N.Babkina, N.D.Karpova. *Polimery*, **46**, 397 (2001)
124. A.N.Panin, T.A.Sukhova, N.M.Bravaya. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **39**, 1901 (2001)
125. А.Н.Панин, И.Л.Дубникова, Н.М.Бравая. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1189 (2000)
126. G.G.Hlatky. *Chem. Rev.*, **100**, 1347 (2000)
127. R.Kleinschmidt, Y.Leek, M.Reffke, G.Fink. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **148**, 29 (1999)
128. G.Luft, R.A.Dyroff, C.Götz, S.Schmitz, T.Wieczorek, R.Klimesch, A.Gonioukh. In *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation: Recent Results by Ziegler – Natta and Metallocene Investigations*. (Ed. W.Kaminsky). Springer-Verlag, Berlin, 1999. P. 651
129. I.Kim, J.M.Choi. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **37**, 1523 (1999)
130. I.Kim, J.M.Zhou. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **37**, 2093 (1999)
131. M.Bochmann, S.Lancaster. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1634 (1994)
132. K.Vanka, T.Ziegler. *Organometallics*, **20**, 905 (2001)
133. S.Beck, S.Lieber, F.Schaper, A.Geyer, H.-H.Brintzinger. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1483 (2001)
134. D.Harrison, I.M.Coulter, S.Wang, S.Nistala, B.A.Kuntz, M.Pigeon, J.Tian, S.Collins. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **128**, 65 (1998)
135. L.K.Johnson, C.M.Killian, M.S.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995)
136. C.M.Killian, D.J.Tempel, L.K.Johnson, M.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11664 (1996)
137. G.J.P.Britovsek, V.C.Gibson, D.F.Wass. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 428 (1999)
138. S.D.Ittel, L.K.Johnson, M.Brookhart. *Chem. Rev.*, **100**, 1169 (2000)
139. C.Pellecchia, A.Zambelli. *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 333 (1996)
140. C.Pellecchia, A.Zambelli, L.Oliva, D.Pappalardo. *Macromolecules*, **29**, 6990 (1996)
141. C.Pellecchia, A.Zambelli, M.Mazzeo, D.Pappalardo. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **128**, 229 (1998)
142. B.L.Small, M.Brookhart. *Macromolecules*, **32**, 2120 (1999)
143. E.F.McCord, S.J.McLain, L.T.J.Nelson, S.D.Arthur, E.B.Coughlin, S.D.Ittel, L.K.Johnson, D.Tempel, C.M.Killian, M.Brookhart. *Macromolecules*, **34**, 362 (2001)
144. T.Fujita, M.Mitani, Y.Tohi, H.Makio, N.Kihara. In *Proceedings of MetCon'99. «Polymer in Transition»*. Houston, TX, 1999
145. C.Wang, S.Friedrich, T.R.Younkin, R.T.Li, R.H.Grubbs, D.A.Bansleben, M.W.Day. *Organometallics*, **17**, 3149 (1998)
146. T.R.Younkin, E.F.Connor, J.I.Henderson, S.K.Friedrich, R.H.Grubbs, D.A.Bansleben. *Science*, **287**, 460 (2000)
147. O.Kuhl, T.Koch, F.B.Somoza. P.C.Junk, E.Hey-Hawkins, D.Plat, M.S.Eisen. *J. Organomet. Chem.*, **604**, 116 (2000)
148. B.Ray, T.G.Neyroud, M.Kapon, Y.Eichen, M.S.Eisen. *Organometallics*, **20**, 3044 (2001)
149. M.Bochmann. *Top. Catal.*, **7**, 9 (1999)
150. G.Erker. *Acc. Chem. Res.*, **34**, 309 (2001)
151. B.Hessen, H.van der Heijden. *J. Organomet. Chem.*, **534**, 237 (1997)
152. L.Resconi, I.Camurati, O.Sudmeijer. *Top. Catal.*, **7**, 145 (1999)
153. G.Moscardi, L.Resconi, L.Cavollo. *Organometallics*, **20**, 1918 (2001)
154. V.K.Dioumaev, J.F.Harrod. *Organometallics*, **16**, 1452 (1997)
155. G.Erker, K.Berg, K.Angermund, C.Krüger. *Organometallics*, **6**, 2620 (1987)
156. M.B.Abrams, J.C.Yoder, C.Loebner, M.W.Day, J.E.Bercaw. *Organometallics*, **18**, 1389 (1999)
157. J.Karl, M.Dahlmann, G.Erker, K.Bergander. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5643 (1998)
158. R.L.Kravchenko, B.B.Sauer, R.Scott McLean, M.Y.Keating, P.M.Cotts, Y.H.Kim. *Macromolecules*, **33**, 11 (2000)
159. Е.Е.Альянова, Н.М.Бравая, Т.И.Пономарева, В.И.Цветкова, П.М.Недорезова, В.И.Иржак. *Высокомогл. соединения*, **40B**, 1691 (1998)
160. T.M.Madkour, J.E.Mark. *Polym. Bull.*, **39**, 385 (1997)

TARGETED SYNTHESIS OF STEREOBLOCK POLYPROPYLENE. NEW TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF ELASTOMERS

N.M.Bravaya, P.M.Nedorezova, V.I.Tsvetkova

*Institute for Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)514–3244
N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)137–8284*

The review generalises published data on the synthesis of stereoblock elastomeric polypropylene, a representative of thermoelastoplastics, which are prepared by random or block copolymerisation of various comonomers and are widely used in the manufacture of diverse mechanical rubber goods. New unique potential of metallocene and post-metallocene catalysts in the design of elastomeric polyolefins with a broad spectrum of physicomechanical characteristics is discussed. Particular attention is paid to modern homogeneous catalytic systems based on Group IVB element metallocene complexes, which ensure highly efficient synthesis of elastomeric polypropylenes with various stereoblock structures. Data on the specific features of the structure and properties of elastomeric stereoblock polypropylene are analysed.

Bibliography — 160 references.

Received 9th October 2001