

УДК 541.64:536.6

## ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ГЕКСЕНОМ-1 МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© 2011 г. М. А. Мацько, М. П. Ванина, Л. Г. Ечевская, В. А. Захаров

*Учреждение Российской академии наук*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Сибирское отделение РАН*

*630090 Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5*

Поступила в редакцию 27.04.2010 г.

Принята в печать 28.08.2010 г.

Методом термического фракционирования с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии изучена композиционная неоднородность сополимеров этилена с гексеном-1, полученных на нанесенных катализаторах различного типа: титанмагниевого катализаторе состава  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  и цирконоценовом катализаторе состава  $\text{SiO}_2(\text{MAO})/\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ . На основании данных о температурах отдельных пиков на кривых термического фракционирования определена толщина ламелей, которые состоят из макромолекул с определенной разветвленностью. Показано, что сополимер, синтезированный на цирконоценовом катализаторе, имеет более узкий интервал плавления и не содержит крупных ламелей, состоящих из молекул с низкой разветвленностью. С использованием коэффициента распределения по толщинам ламелей показано более однородное распределение сомономеров в сополимере, полученном на цирконоценовом катализаторе, по сравнению с ТМК. Для сополимеров, полученных на титанмагниевого катализаторе, композиционная неоднородность увеличивается с повышением содержания гексена-1.

Сополимеры этилена с  $\alpha$ -олефинами находят все более широкое практическое применение. Их физико-механические и реологические свойства определяются молекулярной и надмолекулярной структурой полимеров, которая зависит от молекулярно-массовых характеристик, содержания сомономеров, а также от однородности распределения разветвлений для полимерных цепей с различной ММ (композиционной неоднородности). Для характеристики композиционной неоднородности сополимеров обычно используется метод фракционирования сополимеров путем элюирования при ступенчатом повышении температуры (TREF) [1, 2] или метод ступенчатой кристаллизации из раствора (Crystaf) [2, 3]. В основе этих методов лежит разделение полимерных молекул с разной степенью разветвленности вследствие их различной растворимости при разной температуре. Согласно литературным данным [2, 4–7], полученным с использованием различных методов (TREF, Crystaf), сополимеры, получаемые на полицентровых нанесенных титанмагниевого катализаторах (ТМК), композиционно неоднородны. В отличие от них сополимеры, полученные на одноцентровых цирконо-

ценовых катализаторах, имеют более однородное распределение разветвлений [4, 5, 8].

В последнее десятилетие получил распространение метод термического фракционирования (ТФ) полимеров с применением ДСК (метод SSA в англоязычной литературе), который основан на многократном отжиге и охлаждении полимера, в результате чего выделяются группы кристаллов, состоящих из макромолекул с одинаковой разветвленностью и одинаковыми размерами кристаллической ячейки (толщиной ламелей кристалла) [9–12].

Метод термического фракционирования имеет ряд особенностей, поскольку при расчете распределения разветвлений анализируется только кристаллическая часть полимера [12]. Это означает, что в образцах полукристаллических полимеров с низкой кристалличностью анализируется только небольшая часть образца. Другое важное отличие заключается в том, что при термическом фракционировании полимерные цепи никогда физически не разделяются, поэтому методика восприимчива к линейным полимерным цепям или их фрагментам (метиленовым последовательностям), которые могут кристаллизоваться. Таким образом, метод ТФ одинаково чувствителен к присутствию как внутри-, так и межмолекулярной неоднородности распределения разветв-

E-mail: matsko@catalysis.ru (Мацько Михаил Александрович).

лений [12]. В случае методов TREF и Crystaf данные о составе полимерных молекул получают после перехода полимера в раствор. Эти методы характеризуют весь полимер, и они более восприимчивы к межмолекулярной неоднородности полимерных цепей. В ряде работ [8, 12–15] приведены результаты сравнительного исследования композиционной неоднородности сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами методами ТФ и TREF. Показано, что результаты методов сопоставимы между собой в отношении степени разветвленности отдельных фракций и характера распределения сомономера. В то же время метод ТФ требует меньших затрат времени и позволяет исключить использование растворителя и сложных установок для фракционирования полимера. Авторы работ [12–15] полагают, что метод ТФ может эффективно использоваться для характеристики распределения разветвлений в сополимерах этилена различного состава.

В литературе метод ТФ в основном применяли для анализа и сравнения промышленных образцов сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами [13, 14, 16–19], как правило, без описания используемых каталитических систем или условий полимеризации. Это не позволяет проследить влияние состава каталитической системы и условий полимеризации на характер распределения разветвлений в сополимерах. В ряде работ, посвященных исследованию сополимеров методом ТФ, имеются сведения о составе катализаторов и условиях полимеризации [8, 20–22], однако они касаются преимущественно металлоценовых катализаторов и ограниченного числа катализаторов Циглера–Натта.

В работе [21] методом ТФ исследован широкий ряд сополимеров, полученных на гомогенных цирконоценовых катализаторах состава  $L_2ZrCl_2/MAO$  ( $L$  – циклопентадиенил,  $i$ -пропилциклопентадиенил, инденил;  $MAO$  – полиметилалюмоксан) и нанесенном катализаторе  $L_2ZrCl_2/MgCl_2$ . Показано, что состав лиганда в комплексе  $L_2ZrCl_2$  существенно влияет на композиционную неоднородность этилен-гексеновых сополимеров. Сополимеры с самым узким распределением разветвлений получены на гомогенном катализаторе  $Cp_2ZrCl_2/MAO$ . Нанесение цирконоценовых соединений на  $MgCl_2$  приводит к увеличению неоднородности сополимеров.

В работе [22] методом ТФ исследованы этилен-гексеновые сополимеры, синтезированные на нанесенном катализаторе сложного состава, содержащем два активных компонента – цирконоцен и тетрахлорид титана, нанесенные на силикагель, модифицированный оксидом магния. Показано, что сополимеры неоднородны по составу, причем характер распределения разветвлений зависит от соотношения  $MAO : Zr$ .

В работе [20] методом ТФ были исследованы сополимеры этилена с гексен-1, полученные на нанесенном цирконоценовом катализаторе состава  $MgCl_2(THF)_2/MAO/Cp_2ZrCl_2/MAO$  и ванадий-содержащем катализаторе циглеровского типа состава  $MgCl_2(THF)_2/VCl_4/Et_2AlCl$ . Показано, что сополимеры, синтезированные на нанесенном металлоценовом катализаторе неоднородны по составу, однако они более однородны, чем сополимеры, полученные на катализаторе циглеровского типа. Данные по изучению методом ТФ композиционной неоднородности сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами, полученных на наиболее широко используемых нанесенных титанмагниевого катализаторах с описанием их состава и условий полимеризации в литературе отсутствуют.

В данной работе приводятся результаты изучения методом ТФ композиционной неоднородности этилен-гексеновых сополимеров, синтезированных на нанесенных катализаторах различного типа: титанмагниевого катализаторе состава  $TiCl_4/MgCl_2$  и цирконоценовом катализаторе состава  $SiO_2(MAO)/Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанмагниевого катализатора (3.5 мас. % Ti) синтезировали согласно [23, 24] нанесением  $TiCl_4$  на высокодисперсный хлорид магния со средним размером частиц 10 мкм и узким распределением частиц по размеру.

Нанесенный цирконоценовый катализатор  $SiO_2(MAO)/Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$  готовили с использованием в качестве носителя силикагеля Davison 952. Носитель, высушенный в вакууме при 400°C, обрабатывали толуольным раствором MAO (“Witco”, Германия) при комнатной температуре из расчета  $[Al_{MAO}]/[SiOH] = 15$ . Носитель промывали толуолом и сушили в вакууме при комнатной температуре. Полученный таким образом носитель  $SiO_2(MAO)$  обрабатывали дозированным количеством толуольного раствора  $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ . Полученный катализатор, высушенный в вакууме, содержал 15 мас. % Al и 0.15 мас. % Zr.

Полимеризацию этилена и сополимеризацию этилена с гексен-1 на ТМК проводили в стальном автоклаве объемом 0.8 л в гептане при постоянном давлении этилена 2 бар и давлении водорода 0.25 бар при 80°C. Концентрация катализатора 0.04 г/л. В качестве сокатализатора использовали триизобутилалюминий (ТИБА) с концентрацией 6 ммоль/л.

Сополимеризацию этилена с гексен-1 на цирконоценовом катализаторе проводили в стальном автоклаве объемом 0.5 л в гептане при постоянном давлении этилена 5 бар при 80°C в

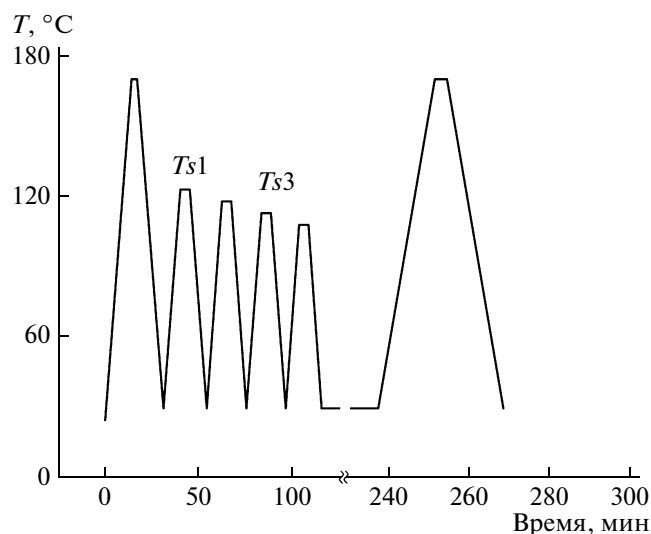


Рис. 1. Температурная программа термического фракционирования полимеров методом ДСК.

присутствии ТИБА. Концентрация катализатора 0.25 г/л, концентрация ТИБА составляла 3.5 ммоль/л.

Для получения сополимеров однородного состава время полимеризации и выход сополимеров на ТМК и цирконоценовом катализаторе подбирали так, чтобы снижение концентрации гексена-1 в автоклаве не превышало 10 мас. %.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров измеряли на высокотемпературном гель-хроматографе "Waters 150С" при температуре 140°C в 1,2,4-трихлорбензоле при потоке 1 мл/мин. Анализ проводится с использованием четырех колонок TSK (GMXL-HT, "Tosoh Corp."). Для калибровки прибора использовались полиэтиленовые и полистирольные стандарты с узким ММР.

Содержание сомономера в сополимере определяли методом ИК-спектроскопии согласно [25] на приборе "Shimadzu FTIR 8400S".

Анализ полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводили на приборе ДСК 204 F1 ("Netzsch", Германия) в соответствии с методиками ASTM D3418-82 и ASTM D3417-83 в атмосфере аргона (скорость потока 30 мл/мин) в закрытых алюминиевых тиглях объемом 25 мкл. Калибровку прибора осуществляли согласно работам [26, 27] по стандартным образцам – индию и цинку ("Aldrich"). Съемка образца осуществлялась по программе плавление–кристаллизация–плавление в температурном интервале 25–180°C со скоростью 10°C/мин. Температуру ( $T_{пл}$ ) и энтальпию плавления ( $\Delta H_{пл}$ ) определяли по данным второго

плавления. Степень кристалличности  $X$  рассчитывали по формул:

$$X = (\Delta H_{пл}/290) \times 100\% \quad (1)$$

Температурная программа термического фракционирования методом ДСК была подобрана исходя из  $T_{пл}$  исследуемых образцов сополимеров с учетом рекомендаций, приведенных в работе [12], и представлена на рис. 1. Из данных конечного плавления определяли температуры максимумов пиков на кривой, рассчитывали долю каждого пика.

Из данных  $T_{пл}$  отдельных компонент рассчитывали разветвленность, толщину ламелей, соответствующих отдельным пикам.

Величины разветвленности  $SCB$  ( $CH_3/1000 C$ ), соответствующие каждому пику на кривой конечного плавления образца, определяли согласно работе [28]:

$$T_{пл} = -1.84(SCB + 136), \quad (2)$$

где  $T_{пл}$  – максимум пика плавления на конечной кривой ДСК (°C).

Для определения толщины ламели использовали формулу Томсона–Гиббса [28]:

$$T_{пл} = T_{пл}^0(1 - 2G_e/\Delta H L_c), \quad (3)$$

где  $T_{пл}$  – температура плавления пика (K) на кривой конечного плавления,  $T_{пл}^0$  – равновесная температура плавления бесконечного кристалла (414.5 K),  $\Delta H$  – энтальпия плавления полностью кристаллического полиэтилена ( $290 \times 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>),  $G_e$  – энергия поверхности кристалла полиэтилена ( $70 \times 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>) и  $L_c$  – толщина ламели (Å).

Среднеарифметическую ( $L_n$ ) и среднемассовую ( $L_w$ ) толщину ламели сополимера, а также значение коэффициента распределения по толщине ламелей (отношение  $L_w/L_n$ ) рассчитывали по формулам (4) и (5) согласно работам [9, 29]

$$L_n = \sum L_i x_i \quad (4)$$

$$L_w = \sum L_i^2 x_i / \sum L_i x_i, \quad (5)$$

где  $L_i$  – толщина ламели, соответствующая  $i$ -му пику на кривой ТФ,  $x_i$  – доля  $i$ -го пика на кривой ТФ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены характеристики образцов полимеров, изученных методом ТФ. Сополимеры, полученные на ТМК (табл. 1, опыты 2 и 3), содержат 2.1 и 4.0% мол. гексена и характеризуются достаточно широким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n = 4.0$ – $4.7$ ). Введение гексена-1 и увеличение его концентрации приводит к снижению молекулярной массы полимера. Сополимер, полученный на нанесенном цирконоценовом катализаторе, характеризуется более

Таблица 1. Характеристика образцов полимеров\*

Опыт, №	[C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ] в гептане, моль/л	Время опыта, мин	Выход, кг/моль переходного металла	Содержание гексена в полимере, мол. %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/Г}$	X, %
1	—	60	3200	—	330	4.9	138.1	197.0	67.9
2	0.32	10	2900	2.1	180	4.7	127.7	113.8	39.2
3	0.64	7	2200	4.0	150	4.0	126.1	96.3	33.2
4	0.08	10	18000	2.0	110	2.4	119.0	122.0	42.1

\* Полимеры получены на ТМК (опыты 1–3) и на нанесенном цирконоценовом катализаторе (опыт 4).

узким ММР ( $M_w/M_n = 2.4$ ) по сравнению с сополимерами, синтезированными на ТМК.

В табл. 1 представлены также данные ДСК для исследуемых образцов. Для примера на рис. 2 приведены кривые плавления сополимеров этилена с гексеном-1 с близким содержанием гексена, полученных на ТМК и цирконоценовом катализаторе (табл. 1, опыты 2 и 4). Кривые плавления характеризуются одним пиком, положение которого различается в зависимости от типа катализатора. Соплимер, синтезированный на цирконоценовом катализаторе, имеет существенно более низкую температуру плавления, что соответствует литературным данным [18]. На рис. 2 также видно, что для обоих сополимеров форма пика несимметрична и в области низких температур наблюдается плечо.

Предварительно нами была оптимизирована методика ТФ применительно к исследуемому образцу сополимеров. Согласно обзору [12] для выбора оптимальной программы ТФ существует ряд параметров, основными из которых являются: начальная температура отжига образца ( $T_{S1}$ ), время отжига, разница между предыдущей и последующей температурой отжига ( $T_{Sn}$  и  $T_{Sn+1}$ ), скорость нагревания.

Анализ литературных данных [10, 12, 13, 20] показал, что разница в программах ТФ в основном наблюдается в выборе начальной температуры отжига  $T_{S1}$  и скорости конечного нагревания. Нами было проверено влияние скорости конечного нагрева для образца этилен-гексенового сополимера, полученного на ТМК (табл. 1, опыт 2) на качество разрешения кривой ТФ. Найдено, что лучшее разрешение пиков в высокотемпературной области наблюдается при скорости конечного нагрева 5 град/мин. Выбор начальной температуры отжига был сделан на основе  $T_{пл}$  исследуемых нами образцов сополимеров. Таким образом, был выбран следующий режим ТФ: нагревание образца до 170°C со скоростью 10 град/мин, выдержка 3 мин, охлаждение до 30°C со скоростью 10 град/мин, затем нагрев до  $T_{S1}$  со скоростью 10 град/мин ( $T_{S1} = 133^\circ\text{C}$  для сополимеров, полученного на ТМК, и  $T_{S1} = 128^\circ\text{C}$  для сополимера,

полученных на цирконоценовом катализаторе), время отжига при  $T_{S1} - 5$  мин, затем снова следовал цикл охлаждения–нагрев со скоростью 10 град/мин до температуры  $T_{S2}$  и т.д., при этом выполнялось правило  $T_{Sn+1} - T_{Sn} = 5^\circ\text{C}$  (температура последнего отжига  $T_S = 58^\circ\text{C}$ ), после чего проводили конечное нагревание со скоростью 5 град/мин до 170°C (рис. 1).

В результате съемки по методике ТФ для сополимера была получена кривая ДСК, состоящая из нескольких отдельных пиков на кривой плавления (рис. 3, кривая 2). Для сравнения на этом же рисунке продемонстрирована обычная кривая плавления (1) этого же сополимера. Видно, что метод термического фракционирования позволяет разделить кривую ДСК на отдельные пики. Температура максимума каждого пика связана с толщиной ламелей кристалла, которая в свою очередь связана с количеством разветвлений макромолекул его составляющих [12, 13].

На рис. 4 приведены кривые термического фракционирования гомо- и сополимеров с различным содержанием гексена-1, полученных на

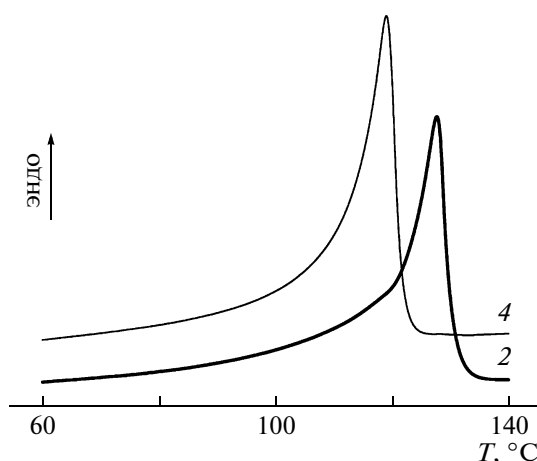


Рис. 2. Кривые плавления сополимеров этилена с гексеном-1 с близким содержанием сомономера (2–2.1 мол. %), полученных на ТМК и нанесенном цирконоценовом катализаторе. Здесь и на рис. 4 и 5 номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1.

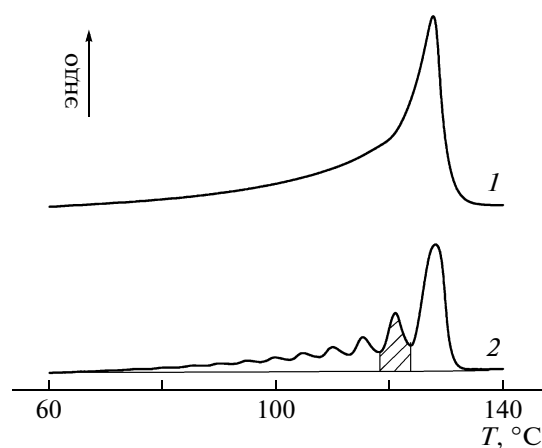


Рис. 3. Кривые ДСК для сополимера этилена с гексеном-1 (табл. 1, опыт 2) при стандартной съемке (1) и по методике ТФ (2).

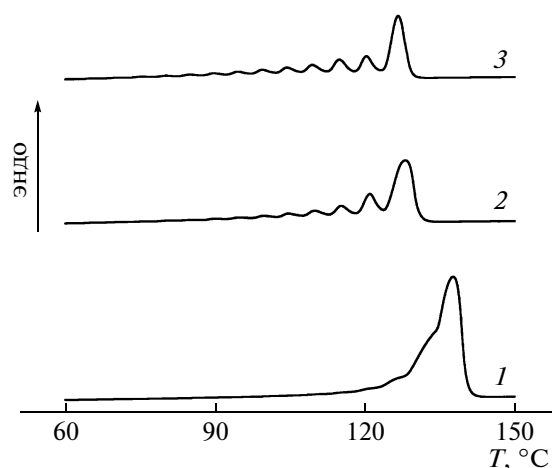


Рис. 4. Кривые ТФ для ПЭ и сополимеров с различным содержанием гексена-1, полученных на ТМК.

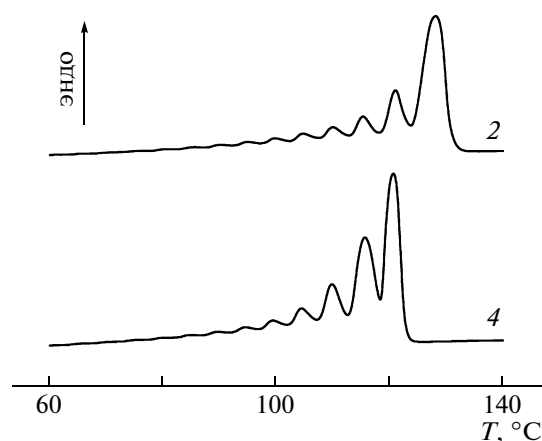


Рис. 5. Кривые ТФ для сополимеров этилена с гексеном-1 с близким содержанием сомономер (2.0–2.1 мол. %), полученных на ТМК и нанесенном цирконоценовом катализаторе.

ТМК (табл. 1, опыты 1–3). Гомополимер имеет один широкий пик с несколькими плечами (кривая 1). В случае сополимеров (кривые 2 и 3) высокотемпературный пик (137.7°C) смещается в область более низкой температуры (126.7°C); ширина и вклад высокотемпературного пика уменьшаются. Соответственно увеличиваются количество и интенсивность низкотемпературных сигналов, обусловленных присутствием более разветвленных макромолекул (рис. 4).

На рис. 5 представлены данные, полученные методом ТФ для сополимеров с близким содержанием сомомера, синтезированных на катализаторах различного состава (табл. 1, опыты 2 и 4). При сравнении этих сополимеров наблюдается существенное различие в профиле кривых ТФ. Это проявляется в более узком интервале плавления и более однородном распределении пиков сополимера, полученного на цирконоценовом катализаторе (рис. 5, кривая 4). В табл. 2 приведены температуры максимумов пиков, доли каждого пика, а также результаты расчета разветвленности и толщины ламелей, соответствующих отдельным пикам, по уравнениям (2) и (3). Для расчета вклада каждой компоненты на кривой ТФ в суммарную кривую считали площадь пика (заштрихованная область на рис. 3) и относили ее к суммарной площади под кривой ТФ. Из данных табл. 2 и на рис. 5 видно, что температура высокотемпературного пика для сополимера, полученного на ТМК (опыт 2), значительно выше, чем для сополимера, полученного на цирконоценовом катализаторе (опыт 4), что выражается в более крупном размере ламелей и более низкой разветвленности макромолекул, соответствующих пику 1 сополимера, полученного на ТМК. Также видно, что различается характер распределения ламелей в сополимерах, полученных на ТМК и цирконоценовом катализаторе: соотношение долей трех высокотемпературных пиков составляет 44.3 : 15.9 : 9.8 (в порядке снижения температуры) и 31.3 : 25.4 : 13.7 соответственно, что свидетельствует о более однородном распределении разветвлений в сополимере, полученном на цирконоценовом катализаторе.

Наличие нескольких пиков на кривой ТФ сополимера, синтезированного на цирконоценовом катализаторе (рис. 5, кривая 4), может выглядеть достаточно неожиданным результатом, так как считается, что на этих одноцентровых катализаторах образуется сополимер с высокой композиционной однородностью. Наличие нескольких пиков на кривой ТФ можно объяснить двумя причинами.

Во-первых, на нанесенном цирконоценовом катализаторе получен сополимер с более широким ММР ( $M_w/M_n = 2.4$ ,  $M_z/M_w = 2.4$ ), чем это должно быть для теоретического значения распределения Флори для однородных активных

**Таблица 2.** Результаты термического фракционирования сополимеров этилена с гексен-1, полученных на ТМК и цирконоценовом катализаторе

Опыт, № (по табл. 1)	Пик, №	Температура пика, °С	Доля фракции, %	SCB, CH <sub>3</sub> /1000 С	Толщина ламели, Å
2	1	128.0	44.3	4.3	148
	2	121.0	15.9	8.2	98
	3	115.3	9.8	11.3	76
	4	110.0	7.6	14.1	64
	5	104.7	6.0	17.0	54
	6	99.6	4.5	19.8	48
	7	94.8	3.5	22.4	43
	8–14	90.1–63.8	8.4	25.0–39.0	39–26
4	1	120.7	31.3	8.3	96
	2	115.7	25.4	11.0	78
	3	109.9	13.7	14.2	63
	4	104.5	8.9	17.1	54
	5	99.5	6.1	19.8	48
	6	94.5	4.5	22.5	43
	7	89.6	3.1	25.5	39
	8–14	85.4–61.2	7.0	27.5–40.6	36–25

**Таблица 3.** Данные по распределению ламелей по толщине из результатов термического фракционирования сополимеров этилена с гексен-1

Опыт, № (по табл. 1)	Катализатор	Содержание гексена-1 в полимере, мол. %	$T_{sl}$ , °С	$L_n$ , Å	$L_w$ , Å	$L_w/L_n$
2	ТМК	2.1	133	103.3	121.7	1.178
3	ТМК	4.0	133	89.7	108.1	1.206
4	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (MAO)	2.0	128	71.2	77.4	1.087

центров ( $M_w/M_n = 2$  и  $M_z/M_w = 1.5$ ). Возможно, что в нанесенном катализаторе присутствуют как минимум два типа активных центров, что может приводить к уширению распределения разветвлений.

Во-вторых, наличием в сополимере внутримолекулярной неоднородности распределения сомономера (при наличии в одной и той же молекуле метиленовых последовательностей разной длины). Отдельные пики на кривой ТФ соответствуют плавлению кристаллов с определенной толщиной ламели, которая в свою очередь складывается из определенного числа метиленовых звеньев [12, 14].

Наличие нескольких пиков на кривых ТФ в сополимерах, полученных на гомогенных и нанесенных металлоценовых катализаторах, описано в литературе [12–14, 21]. Авторы предполагают, что причиной является внутримолекулярная неоднородность распределения сомономера.

Можно отметить, что кривые плавления при обычной съемке ДСК сополимеров, синтезированных на ТМК и цирконоценовом катализаторе (рис. 2), характеризуются похожим профилем и отличаются температурами максимумов. Применение методики термического фракционирования приводит к существенно отличающимся кривым плавления (рис. 5).

Для количественной характеристики однородности распределения сомономера по данным ТФ мы использовали подход, описанный в работах [9, 30]. Мы рассчитали среднеарифметическую  $L_n$  и среднемассовую  $L_w$  толщину ламелей, а также значение  $L_w/L_n$  для исследуемых сополимеров (табл. 3).

Из данных табл. 3 следует, что более низкими значениями  $L_w$  и  $L_w/L_n$  (т.е. более тонкими ламелями и более однородным распределением ламелей) характеризуется сополимер, полученный на цирконоценовом катализаторе. Так, для сополимера, полученного на этом катализаторе,  $L_w =$

= 77.4 Å, в то время как в случае ТМК  $L_w = 121.7$  Å. Для сополимера, синтезированного на цирконоценовом катализаторе, характерно более узкое распределение по толщинам ламелей ( $L_w/L_n = 1.087$ ), чем на ТМК ( $L_w/L_n = 1.178$ ).

С ростом содержания сомономера в сополимерах, полученных на ТМК, наблюдается небольшое снижение среднеарифметической толщины ламелей (значения  $L_n$ ), что приводит к некоторому увеличению коэффициента распределения по толщинам ламелей с ростом содержания сомономера. Это указывает на увеличение неоднородности сополимера с увеличением содержания гексена.

Таким образом, в настоящей работе с использованием метода ТФ исследована неоднородность сополимеров этилена с гексеном-1, полученных на двух разных типах нанесенных катализаторов. На основании данных о температурах максимумов отдельных пиков на кривых ТФ определены соответствующие им толщины ламелей и разветвленность макромолекул, из которых они состоят. С использованием коэффициента распределения по толщинам ламелей было показано более однородное распределение сомономера в сополимере, синтезированном на цирконоценовом катализаторе, по сравнению с ТМК. Композиционная неоднородность сополимеров, полученных на ТМК, увеличивается с повышением содержания сомономера.

Авторы выражают благодарность Т.Б. Микенас за предоставленный образец ТМК и В.Н. Панченко за предоставленный образец цирконоценового катализатора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wild L. // Adv. Polym. Sci. 1991. № 98. P. 1.
2. Anantawaraskul S., Soares J.B.P., Wood-Adams P.M. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 182. P. 1.
3. Monrabal B. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 4. P. 491.
4. Gelfer M.Y., Winter H.H. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 26. P. 8974.
5. Mirabella F.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2001. V. 39. № 22. P. 2800.
6. Kissin Y.V., Mirabella F.M., Meverden C.C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 19. P. 4351.
7. Kissin Y.V., Fruitwala H.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 106. № 6. P. 3872.
8. Starck P., Lehmus P., Sepala J.V. // Polym. Eng. Sci. 1999. V. 39. № 8. P. 1444.
9. Zhang F., Liu J., Fu Q., Huang H., Hu Z., Yao S., Cai X., He T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. № 9. P. 813.
10. Zhang M., Wanke S. // Polym. Eng. Sci. 2003. V. 43. № 12. P. 1878.
11. Starck P., Rajanen K., Lofgren B. // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. № 1–2. P. 169.
12. Müller A.J., Arnal M.L. // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 559.
13. Starck P. // Polym. Int. 1996. V. 40. P. 111.
14. Zhang M., Lynch D.T., Wanke S.E. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 75. № 7. P. 960.
15. Gabriel C., Lilge D. // Polymer. 2001. V. 42. № 1. P. 297.
16. Arnal M.L., Balsamo V., Ronca G., Sánchez A., Müller A.J., Cañizales E., Urbina de Navarro C. // J. Therm. Anal. 2000. V. 59. P. 451.
17. Shanks R.A., Amarasinghe G. // J. Therm. Anal. 2000. V. 59. P. 471.
18. Starck P., Malmberg A., Lofgren B. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 5. P. 1140.
19. Camargo M., Camargo Forte M.M., Wolf C.R. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2008. V. 13. P. 49.
20. Czaja K., Sacher B., Bialek M. // J. Therm. Anal. 2002. V. 67. P. 547.
21. Bialek M., Czaja K., Sacher-Majewska B. // Thermochim. Acta. 2005. V. 429. № 2. P. 149.
22. Park H.W., La K.W., Chung J.S., Song I.K. // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. P. 870.
23. Захаров В.А., Махтарулин С.А., Сергеев С.А., Микенас Т.Б., Никитин В.Е., Ечевская Л.Г., Хмелинская А.Д. Пат. 2257263 Россия. 1995.
24. Echevskaya L.G., Matsko M.A., Mikenas T.B., Nikitin V.E., Zakharov V.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 102. № 6. P. 5436.
25. Echevskaya L.G., Zakharov V.A., Golovin A.V., Mikenas T.B. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 6. P. 1434.
26. Drebushchak V.A. // J. Therm. Anal. 2004. V. 76. P. 941.
27. Drebushchak V.A. // J. Therm. Anal. 2005. V. 79. P. 213.
28. Hosoda S. // Polym. J. 1988. V. 20. № 2. P. 383.
29. Keating M.Y., Lee I.H.J. // J. Macromol. Sci. Phys. 1999. V. 38. № 4. P. 379.
30. Keating M.Y., Lee I.H.J., Wong C.S. // Thermochim. Acta. 1996. V. 284. № 1. P. 47.