

УДК 541.64:547(313.2+258.31)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ БЕНЗИЛЬНЫХ И ГИДРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ С УГЛЕРОДНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ

© 1994 г. Н. В. Семиколенова, Г. А. Нестеров, В. А. Захаров

Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 11.08.93 г.

Синтезированы нанесенные катализаторы полимеризации этилена путем взаимодействия $Zr(CH_2Ph)_4$ и $Zr(BH_4)_4$ с высокодисперсными углеродными материалами (синтетическим ультрадисперсным алмазом и аморфным углеродом), полученными по методу синтеза взрывом. Представлены данные о катализитической активности этих систем в полимеризации этилена, которая достигает 150 г ПЭ/(ммоль Zr ч атм C_2H_4). В присутствии катализаторов образуется сверхвысокомолекулярный полиэтилен; катализитические системы обладают очень низкой реакционной способностью в отношении регулирования ММ полиэтилена водородом. Методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие комплексов циркония с гидроксильными и карбоксильными группами на поверхности ультрадисперсного алмаза и превращения поверхностных комплексов при обработке водородом и прогревании в вакууме. Установлено образование поверхностных гидридов циркония.

Традиционно для получения нанесенных металлоорганических катализаторов полимеризации этилена используются оксидные носители – силикагель или оксид алюминия [1]. Для таких катализаторов исследован процесс взаимодействия металлоорганических соединений с поверхностными гидроксильными группами этих носителей, а в ряде случаев и процесс формирования активных центров [1 - 3].

Катализитические свойства нанесенных катализаторов в значительной степени зависят от состава носителя. В частности, катализаторы, получаемые с использованием силикагеля и оксида алюминия, существенно различаются как по активности, так и по способности к регулированию ММ полимера [1 - 5].

В последнее время стали доступными новые высокодисперсные углеродные материалы, получаемые по методу синтеза взрывом [6]. Образующийся при этом продукт (шихта) содержит ультрадисперсный алмаз в смеси с аморфным углеродом и графитом. Этот метод позволяет получать материалы, содержащие до 80 мас. % ультрадисперсного алмаза (УДА), который может быть выделен обработкой шихты кипящей азотной или серной кислотой. Как алмазная шихта, так и УДА имеют высокую удельную поверхность и содержат разнообразные поверхностные функциональные группы, способные взаимодействовать с металлоорганическими соединениями [7, 8]. Нам представлялось интересным изучить катализитические свойства в полимеризации этилена поверхностных органических и гидридных соединений цир-

кония, полученных при взаимодействии соответствующих комплексов с высокодисперсными углеродными носителями, в частности УДА.

В настоящей работе синтезированы нанесенные катализаторы, полученные взаимодействием тетрабензилциркония и тетрагидробората циркония с УДА и алмазной шихтой; методом ИК-спектроскопии получены данные о характере взаимодействия этих комплексов с УДА и изучены катализитические свойства данных систем в полимеризации этилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителей для приготовления катализаторов использовали выделенный из шихты УДА с удельной поверхностью 260 м²/г и два образца алмазной шихты: АШ-47, содержащей 47 мас. % УДА (удельная поверхность 650 м²/г) и АШ-2 (2 мас. % УДА, удельная поверхность 830 м²/г). Образцы получены в НПО "Алтай" (г. Бийск) и использовались без дополнительной очистки.

Тетрабензилцирконий $Zr(CH_2C_6H_5)_4$ и тетрагидроборат циркония $Zr(BH_4)_4$ получали по методикам [9, 10].

Приготовление катализаторов проводили в среде аргона либо в вакууме. К навеске углеродного носителя, прогретого в вакууме при 200 - 300°C, добавляли раствор соединения циркония в углеводородном растворителе (пентан, гексан), суспензию перемешивали в течение 30 мин при 20°C,

раствор декантировали, катализатор трижды отмывали чистым растворителем от избытка соединения циркония и высушивали. Катализаторы, полученные с использованием $Zr(BH_4)_4$, дополнительно активировали прогревом в вакууме при 100 - 400°C. Содержание циркония в готовых катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии в плазме [11].

Катализаторы испытывали в реакции полимеризации этилена в стальном автоклаве емкостью 0.2 л при температуре 80°C и давлении этилена 6 атм в среде гексана в течение 1 ч. Опыты с водородом проводили при давлении водорода 4 атм. Индексы расплата (IP^{21}) полимеров определяли при 190°C и нагрузке 21.6 кг.

Для сравнения в таких же условиях были приготовлены и испытаны катализаторы с использованием в качестве носителя силикагеля марки "Дэвисон-952" (удельная поверхность 260 м²/г).

Образцы для регистрации ИК-спектров готовили втиранием УДА в пластинку CaF_2 . Приготовленный образец помещали в специальную герметичную кювету, позволяющую проводить все операции по приготовлению катализатора в вакууме. ИК-спектры регистрировали на приборе "Specord-IR75" при 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические свойства в полимеризации этилена

Нанесением тетрабензилциркония и тетрагидробората циркония как на УДА, так и на алмазную шихту получены образцы, активные в полимеризации этилена. Данные о составе и активности этих катализаторов приведены в табл. 1. Наибольшей активностью обладают катализаторы, полученные с использованием тетрабензилциркония (табл. 1, опыты 1, 3, 5). Катализаторы, содержащие в качестве носителя УДА, по сравнению с системами на основе шихты характеризуются значительно более низким содержанием циркония и более высокой активностью. Активность катализатора $Zr(CH_2C_6H_5)_4/UDA$ выше, чем у образца, полученного на силикагеле. Интересно отметить, что катализаторы, приготовленные с использованием УДА и силикагеля, имеющих близкую поверхность (260 м²/г), резко отличаются по содержанию прочно связываемого с носителем циркония (табл. 1, опыты 1 и 8). Это может быть связано с тем, что концентрация поверхностных функциональных групп на УДА,

Таблица 1. Данные о составе и каталитической активности катализаторов, полученных взаимодействием $Zr(CH_2Ph)_4$ (опыты 1 - 10) и $Zr(BH_4)_4$ (опыты 11 - 17) с углеродными носителями

Опыт, №	Носитель	$T^*, ^\circ C$	Содержание Zr, мас. %	Активность		IP^{21} , г/10 мин
				г ПЭ г кат ч	г Пэ ммоль Zr ч атм	
1	УДА	200	0.80	75	142	-
2**	УДА	200	0.80	30	57	0.65
3	АШ-47	200	1.80	115	97	-
4**	АШ-47	200	1.80	75	63	0.15
5	АШ-2	250	2.70	210	120	-
6**	АШ-2	250	2.70	140	80	0.77
7***	АШ-2	250	2.70	270	152	-
8	SiO_2	250	2.50	30	18	-
9*	SiO_2	250	2.50	50	30	20.00
10***	SiO_2	250	2.50	140	85	-
11	УДА	300	1.20	15	19	-
12**	УДА	300	1.20	20	25	<0.03
13	АШ-47	250	1.60	60	57	-
14**	АШ-47	250	1.60	70	66	<0.03
15	АШ-2	200	2.40	55	35	-
16**	АШ-2	200	2.40	65	41	<0.03
17**	SiO_2	200	6.0	200	51	0.5

* Температура прогрева носителя в вакууме перед нанесением соединения циркония.

** Полимеризацию проводили в присутствии водорода (4 атм).

*** Образцы катализаторов 5 и 8 обработаны водородом при 120°C в течение 30 мин.

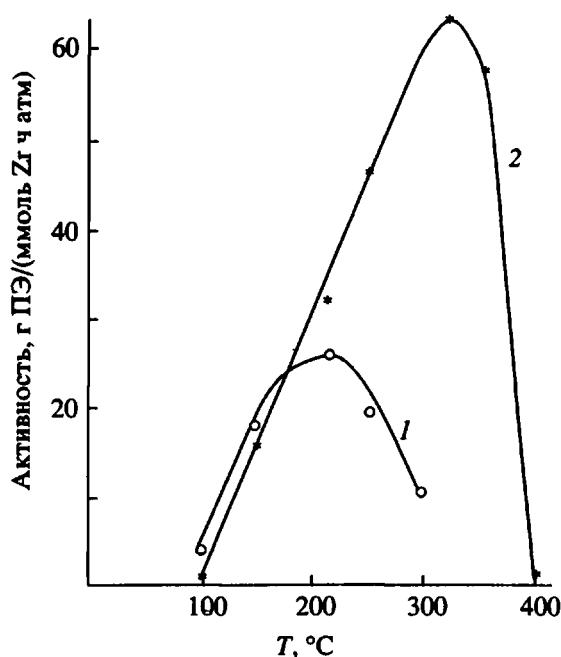


Рис. 1. Зависимость активности катализаторов $Zr(BH_4)_4$ /УДА (1) и $Zr(BH_4)_4$ /АШ-47 (2) от температуры прогрева катализатора.

взаимодействующих с тетрабензилцирконием, существенно ниже, чем в случае силикагеля.

Активность систем, приготовленных нанесением $Zr(BH_4)_4$ на шихту, близка к активности системы $Zr(BH_4)_4/SiO_2$; катализаторы, полученные с использованием УДА, в 3 - 4 раза менее активны, чем системы, приготовленные на шихте (табл. 1, опыты 1, 2 и 13 - 16).

На примере катализатора $Zr(CH_2C_6H_5)_4$ /АШ-47 было исследовано влияние температуры предварительного прогрева носителя в вакууме на содержание циркония и активность (табл. 2). Из представленных данных видно, что увеличение температуры прогрева носителя от 20 до 400°C приводит к заметному снижению содержания циркония в катализаторе и некоторому увеличению активности, отнесенной на единицу массы циркония. Следует отметить сравнительно высо-

Таблица 2. Влияние температуры вакуумирования носителя на содержание циркония и активность катализаторов $Zr(CH_2Ph)_4$ /АШ-47

Температура, °C	Содержание Zr, мас. %	Активность	
		г ПЭ г кат	г ПЭ ммоль Zr ч атм
20	2.6	160	93
200	2.0	140	106
400	1.4	120	130

кую активность катализатора, полученного на носителе, вакуумированном при комнатной температуре и содержащем, вероятно, значительное количество адсорбированной воды.

На нанесенных катализаторах $Zr(CH_2C_6H_5)_4/SiO_2$ и $Zr(BH_4)_4/SiO_2$ в условиях сuspensionной полимеризации этилена (при 80°C) образуется сверхвысокомолекулярный полимер, однако введение в полимеризационную среду водорода позволяет существенно снизить ММ полимера [3 - 5]. В присутствии полученных нами катализаторов на основе УДА и АШ в отсутствие водорода также образуется сверхвысокомолекулярный полимер. В отличие от катализаторов на основе SiO_2 системы, содержащие УДА и АШ, менее чувствительны к водороду – на них образуется полимер с очень высокой ММ даже при введении в полимеризационную среду значительного количества водорода (табл. 1, ср. опыты 2, 4, 6 с опытом 9).

Обработка водородом при 100 - 180°C катализатора MR_x/SiO_2 ($M = Ti, Zr, Hf; R = C_3H_5, CH_2C_6H_5$) приводит к значительному увеличению активности (в 3 - 6 раз) [12] (см. также табл. 1, опыты 8 и 10). Для катализаторов $Zr(CH_2C_6H_5)_4$ /УДА (АШ) такой способ активации менее эффективен (табл. 1, опыты 5 и 7).

Известно, что катализаторы $Zr(BH_4)_4/SiO_2(Al_2O_3)$ требуют обязательной активации прогревом в вакууме при температурах 80 - 250°C [3]. Катализаторы, полученные нанесением $Zr(BH_4)_4$ на УДА и АШ, также неактивны в исходной форме и приобретают заметную активность только после прогрева в вакууме. Результаты исследования зависимости активности этих систем от температуры прогрева представлены на рис. 1. Из приведенных данных видно, что для катализатора $Zr(BH_4)_4$ /УДА оптимальная температура активации составляет 200 - 220°C, что соответствует данным для системы $Zr(BH_4)_4/SiO_2$ [3]. Катализатор $Zr(BH_4)_4$ /АШ-47 достигает максимальной активности после активации при более высоких температурах (300 - 320°C).

Удельная поверхность использованных нами углеродных носителей зависит от содержания в них аморфного углерода и существенно увеличивается при переходе от УДА (поверхность 260 м²/г) к носителю АШ-2, состоящему на 98% из аморфного углерода и имеющему поверхность 830 м²/г. В соответствии с увеличением поверхности расчет и содержание циркония в образцах, полученных нанесением $Zr(CH_2C_6H_5)_4$ на эти носители (табл. 1, опыты 1, 3 и 5); величины поверхностной концентрации циркония в случае образцов на УДА и АШ-2 близки (0.3 и 0.4 мкмоль/м² соответственно). Активность этих катализаторов в расчете на металл отличается незначительно (опыты 1, 2 и 5, 6). Близкие значения получены также для индекса расплава (молекулярной массы) полимеров, синтезированных на этих катализа-

торах (табл. 1, опыты 2 и 6). Эти результаты позволяют предполагать, что при взаимодействии тетрабензилциркония с ультрадисперсным алмазом и аморфным высокодисперсным углеродом образуются близкие по составу и реакционной способности поверхностные соединения циркония. Вероятно, в обоих случаях в образовании активного компонента участвуют одинаковые по химическому составу поверхностные функциональные группы углеродных носителей и состав активных центров не зависит от кристаллической структуры углеродного носителя.

Активность катализаторов $Zr(CH_2C_6H_5)_4$ /углеродный носитель превышает активность ранее изученного катализатора $Zr(CH_2C_6H_5)_4/SiO_2$. Важно отметить также различия в величинах индекса расплава полимеров, получаемых на этих системах в присутствии водорода, что указывает на изменение реакционной способности активных центров при использовании различных носителей (ср. опыты 2, 4, 6, 9 и 11, 13, 15).

О взаимодействии $Zr(CH_2Ph)_4$ и $Zr(BH_4)_4$ с УДА

На поверхности УДА, полученного по взрывной технологии, содержатся различные функциональные группы: гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и эфирные [7, 8, 13]. В работах [8, 13] было показано, что металлоорганические соединения $Zr(C_3H_5)_4$ и $Pd(C_3H_5)_4$ (C_3H_5) взаимодействуют с поверхностными гидроксильными, а также карбоксильными группами УДА. На рис. 2 (кривая 1) приведен ИК-спектр образца УДА, где наблюдаются полосы поглощения 3640, 3730 и 3780 cm^{-1} от гидроксильных групп и две полосы поглощения 1730 и 1780 cm^{-1} от $\nu(\text{CO})$ в составе поверхностных карбонильных ($>\text{C}-\text{O}$) и карбоксильных групп ($-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$) [13]. Нанесение тетрабензилциркония на поверхность синтетического алмаза приводит к исчезновению полос поглощения 3640, 3730 и 3780 cm^{-1} от гидроксильных групп и полос поглощения 1780 cm^{-1} (рис. 2, кривая 2). Одновременно в ИК-спектре появляются новые полосы поглощения 1390, 1430, 1490, 1570 и 1590 cm^{-1} , характеризующие бензильные группы [2] (рис. 2, кривая 2), и выделяется толуол. При нанесении $Zr(BH_4)_4$ на синтетический алмаз также наблюдается исчезновение полос поглощения от гидроксильных групп УДА и полосы поглощения 1780 cm^{-1} и появляется ряд полос поглощения в областях 2100 - 2200 и 2400 - 2600 cm^{-1} , характеризующих, согласно работе [3], тетрагидроборатные лиганды (рис. 3, кривая 1). Одновременно при нанесении $Zr(BH_4)_4$ на синтетический алмаз выделяются водород и диборан.

Полученные результаты указывают на протекание химического взаимодействия между поверхностными гидроксильными и карбоксиль-

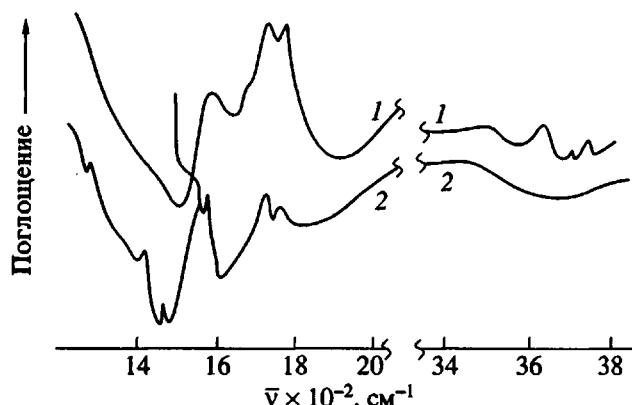
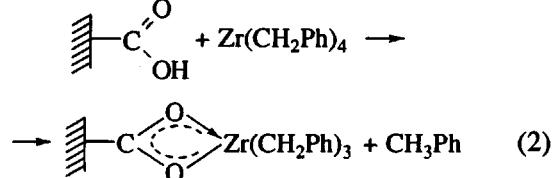
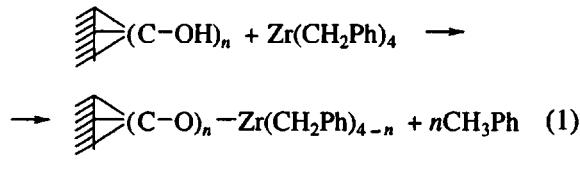


Рис. 2. ИК-спектры исходного образца УДА (1) и образца, обработанного $Zr(CH_2Ph)_4$ (2).

ными группами УДА и комплексами $Zr(CH_2Ph)_4$, $(Zr(BH_4)_4)$ по следующим схемам:



При взаимодействии гидридных и алкильных комплексов циркония с гидроксильной группой в составе поверхностных карбоксильных групп $(-\text{C}(=\text{O})\text{OH})$, по-видимому, происходит образование

структуры $\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array} \text{---} Zr$ с двумя равноценными мостиковыми атомами кислорода. Это подтверждается исчезновением полосы поглощения 1780 cm^{-1} от $\nu(\text{C=O})$ в составе карбоксильной группы. К сожалению, не удается выделить полосу поглощения в диапазоне 1400 - 1600 cm^{-1} от $\nu(\text{C=O})$ из-за обилия полос поглощения в этой области от $\nu(\text{C-H})$ органических лигандов.

Следует отметить отсутствие взаимодействия гидридных и органических соединений циркония с карбонильными группами синтетического алмаза (полоса поглощения 1730 cm^{-1}).

Образование поверхностных гидридов циркония и их взаимодействие с этиленом

Ранее нами было показано [1, 2, 4], что обработка нанесенных на силикагель металлоорганических соединений Ti , Zr и Hf водородом способствует образованию поверхностных гидридов

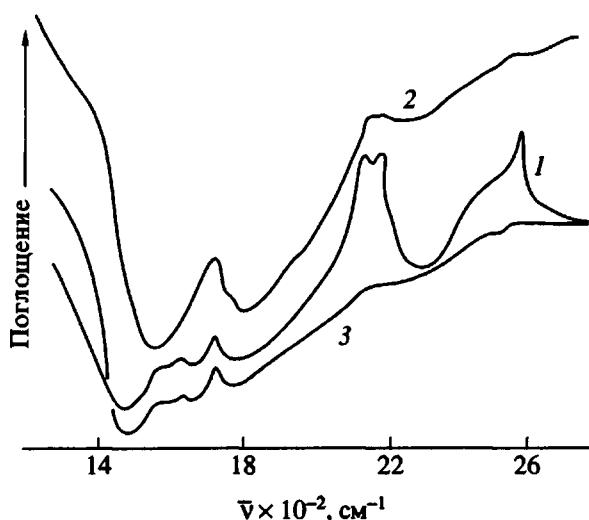


Рис. 3. ИК-спектры исходного образца катализатора $Zr(BH_4)_4/УДА$ (1), образца после прогрева в вакууме при $220^{\circ}C$ (2) и после адсорбции этилена при $20^{\circ}C$. (3).

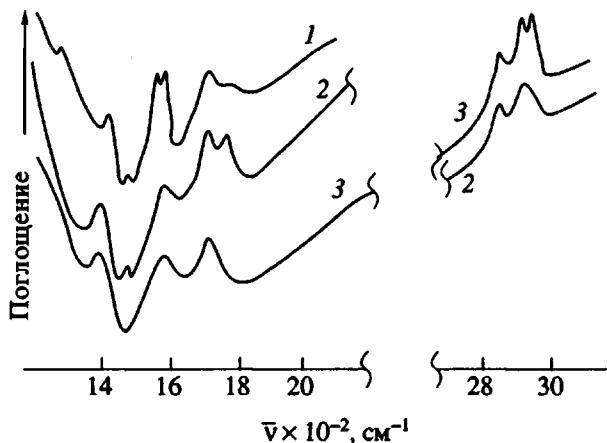


Рис. 4. ИК-спектры исходного образца катализатора $Zr(CH_2Ph)_4/УДА$ (1), образца после обработки водородом при $120^{\circ}C$ (2) и после адсорбции этилена при $20^{\circ}C$. (3).

этих металлов. Термическое разложение поверхностных тетрагидроборатных соединений Ti, Zr и Hf также приводит к образованию поверхностных гидридов, которые являются предшественниками активных центров полимеризации этилена [3].

При обработке системы $Zr(CH_2Ph)_4/УДА$ водородом при $120^{\circ}C$ с последующим вакуумированием при этой температуре исчезает или заметно снижается интенсивность полос поглощения $1390, 1430, 1490, 1570$ и 1590 cm^{-1} от бензильного лиганда (рис. 4, кривые 1, 2). Одновременно появляется новая полоса поглощения 1760 cm^{-1} (рис. 4, кривая 2). Мы полагаем, что появление этой новой полосы поглощения связано с образованием

поверхностных гидридов циркония аналогично тому, как это наблюдали для системы $Zr(CH_2Ph)_4/SiO_2$ [11].

В случае катализатора $Zr(BH_4)_4/УДА$ при его активации прогревом в вакууме при $220^{\circ}C$ в ИК-спектре наблюдается резкое снижение интенсивности полос поглощения в областях $2100 - 2200$ и $2400 - 2600\text{ cm}^{-1}$ от тетрагидроборатных лигандов и появление новой полосы поглощения 1770 cm^{-1} (рис. 3, кривые 1, 2). Такие изменения в ИК-спектрах можно объяснить разложением поверхностных тетрагидроборатных лигандов и образованием поверхностных гидридов циркония аналогично тому, как это наблюдали для системы $Zr(BH_4)_4/SiO_2$ [3].

Обработка дейтерием системы $Zr(CH_2Ph)_4/УДА$, активированной водородом, и системы $Zr(BH_4)_4/УДА$, активированной прогревом в вакууме, приводят к исчезновению полос поглощения 1760 и 1770 cm^{-1} и появлению в случае катализатора $Zr(CH_2Ph)_4/УДА$ полосы поглощения 1320 cm^{-1} . При последующей обработке этих образцов водородом исходный спектр (полосы при 1760 и 1770 cm^{-1}) восстанавливается. Эти данные указывают на протекание обмена между фрагментами $Zr-H$ и $Zr-D$ с коэффициентом $H-D$ -обмена 1.33, что хорошо согласуется с известными литературными данными [14].

Таким образом, обработка водородом поверхностных бензильных соединений в системе $Zr(CH_2Ph)_4/УДА$ и прогрев в вакууме катализатора $Zr(BH_4)_4/УДА$ способствуют образованию поверхностных гидридов циркония, как это наблюдалось ранее в случае катализаторов, полученных при взаимодействии этих комплексов с силикагелем [3, 12]. Однако по сравнению с известными данными [3, 12] для поверхностных гидридов циркония, образующихся в системах $Zr(CH_2Ph)_4/SiO_2$ и $Zr(BH_4)_4/SiO_2$ ($\nu(Zr-H)$ 1625 и 1665 cm^{-1} соответственно), для систем $Zr(CH_2Ph)_4/УДА$ и $Zr(BH_4)_4/УДА$ наблюдается заметное увеличение значений $\nu(Zr-H)$ (до 1760 и 1770 cm^{-1} соответственно). Это, по-видимому, связано с изменением лигандного окружения в поверхностном гидридном комплексе и проявляется в изменении реакционной способности указанных катализаторов в реакции переноса полимерной цепи с водородом.

Адсорбция этилена на поверхностные гидриды циркония приводит к исчезновению в ИК-спектре полосы поглощения 1760 cm^{-1} для системы $Zr(CH_2Ph)_4/УДА$ и полосы 1770 cm^{-1} для системы $Zr(BH_4)_4/УДА$ и увеличению поглощения в области $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ (рис. 3, кривая 3 и рис. 4, кривая 3). Эти данные свидетельствуют о встраивании этилена по связи $Zr-H$ аналогично тому, как это наблюдалось в случае гидридных комплексов циркония на силикагеле [1, 3, 12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980.
2. Нестеров Г.А., Захаров В.А., Паукштис Е.А., Юрченко Э.Н., Ермаков Ю.И. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. С. 428.
3. Nesterov G.A., Zakharov V.A., Volkov V.V., Myakishhev K.G. // J. Molec. Catal. 1986. V. 36. № 3. P. 253.
4. Nesterov G.A., Zakharov V.A., Yermakov Yu.I., Thiele K.-H., Schlegel M., Dreys H. // React. Kinet. Catal. Letters. 1980. V. 13. № 4. P. 401.
5. Захаров В.А., Ечевская Л.Г., Нестеров Г.А., Дудченко В.К., Лесникова Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 993.
6. Лямин А.И., Петров Е.А., Ериков А.П., Сакович Г.В., Ставвер А.М., Титов В.М. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 3. С. 611.
7. Kuznetsov V.L., Aleksandrov M.N., Zagoruico Yu.V., Chuvalin A.L., Moroz E.M., Kolomiichuk V.N., Likhobobov V.A., Brylyakov P.M., Sokovich G.V. // Carbon. 1991. V. 29. № 4/5. P. 665.
8. Ryndin Yu.A., Alekseev O.S., Simonov P.A., Likhobobov V.A. // J. Molec. Catal. 1989. V. 55. P. 190.
9. Zucchini U., Albizzati E., Giannini U. // J. Organomet. Chem. 1971. V. 26. № 3. P. 357.
10. Волков И.И., Мякишев К.Г., Багрянцев Г.А., Понсая И.С., Двуреченская Н.Д., Кривошеева Н.Д. // Фундаментальные исследования (химические науки). Новосибирск: Наука, 1977. С. 141.
11. Томпсон М., Уолли Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. М.: Недра, 1988.
12. Zakharov V.A., Nesterov G.A., Vasnetsov S.A., Thiele K.-H. // Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. P. 91.
13. Ryndin Yu.A., Nogin Yu.N., Paupshis E.A., Kalinkin A.V., Chuvalin A.L., Zverev Yu.B. // J. Molec. Catal. 1990. V. 62. P. 45.
14. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972.

Ethylene Polymerization on Supported Catalysts Obtained by the Reaction of Benzyl and Hydride Compounds of Zirconium with a Carbon Carrier

N. V. Semikolenova, G. A. Nesterov, and V. A. Zakharov

*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Lavrent'eva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

Abstract – Supported Catalysts for ethylene polymerization were synthesized by the reaction of $Zr(CH_2Ph)_4$ and $Zr(BH_4)_4$ with highly dispersed carbon materials (synthetic ultradispersed diamond and amorphous carbon), obtained by the method of explosion synthesis. Data concerning the catalytic activity of these systems, in polymerizing ethylene, which reaches 150 gPE/mmol Zr per hour atmosphere of ethylene are given. In the presence of these catalysts there are formed superhighmolecular polyethylene. These catalyst systems have a very low reactivity with regard to regulating the molecular weight of polyethylene by hydrogen. The reaction of zirconium complexes with hydroxyl and carboxyl groups on the surface of ultradispersed diamond and the conversion of the surface complexes by treatment with hydrogen and heating in vacuum was studied using infrared spectroscopy.