ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2000, том 42, № 11, с. 1954–1973

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ (ОБЗОРЫ)

УДК 541.64.547.313

МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЙ КАТАЛИЗ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α-ОЛЕФИНОВ[1]

© 2000 г. В. И. Цветкова

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 02.03.2000 г.
Принята в печать 19.04.2000 г.

В обзоре основное внимание уделено механизму каталитического и стереоспецифического действия, а также природе активных центров при полимеризации олефинов в присутствии металлоценовых катализаторов. Рассмотрены основные направления синтеза полимеров с различной микроструктурой, молекулярно-массовыми характеристиками и ценным комплексом свойств.

Последние два десятилетия характеризуются чрезвычайно интенсивным развитием металлокомплексного полимеризационного катализа [1–10]. На базе открытий Циглера [11] и Натта [12] создано и непрерывно развивается производство ПЭВП, линейного ПЭНП, изотактического ПП, ударопрочных гетерофазных сополимеров на его основе, а также этилен-пропиленовых и тройных сополимеров (СКЭП и СКЭПТ). Мировое производство этих материалов достигает 50 млн. тонн в год и к 2005 г. увеличится в 1.5 раза [13]. При производстве ПЭ и изотактического ПП используют гетерогенные катализаторы четвертого поколения, содержащие $TiCl_4$ на поверхности разупорядоченного микросферического $MgCl_2$, $AlEt_3$ и модифицирующие добавки [14–17]. Недавно разработаны способы дальнейшего повышения эффективности изоспецифических титан-магниевых катализаторов за счет использования новых электронодонорных модификаторов [18].

В результате фундаментальных исследований, выполненных в Институте химической физики РАН, в ходе развития нового способа получения композиционных материалов – метода полимеризационного наполнения [19] – найдены новые активные носители (графит, нитрид бора) [20–22], созданы новые нанесенные катализаторы и новые материалы [23, 24].

В результате интенсивного изучения механизма стереорегулирующего действия металлокомплексных катализаторов [1, 6–9, 25, 26], получили развитие представления Натта [27] об образовании на поверхности гетерогенных изоспецифических катализаторов асимметрических активных центров. Установлено, что стереорегулирующее действие асимметрических активных центров усиливается в результате кооперативного взаимодействия этих центров, лигандов и растущей полимерной цепи [9, 28].

Революционные достижения в области металлокомплексного катализа связаны с открытием новых высокоактивных и стереоспецифических гомогенных металлоценовых систем [1–10]. Гомогенные металлоценовые системы в течение длительного времени считались малоэффективными. Действительно, системы Cp_2TiCl_2–$AlMe_2Cl$ и Cp_2TiCl_2–$AlEt_2Cl$ проявляют низкую активность и стабильность при полимеризации этилена и, в отличие от гетерогенных систем, не приводят к образованию высокомолекулярного ПП [29, 30]. Эти системы рассматривали как удобные объекты для исследования механизма действия металлокомплексных катализаторов [30–32].

С использованием Cp_2TiCl_2–$AlMe_2Cl$ выполнены работы Шилова, Дьячковского с соавторами [30, 33], в которых на основании исследования влияния концентрации каталитических компонент и среды при полимеризации C_2H_4, а также электропроводности и электродиализа были сдела-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-32948а).

ны заключения о катионной природе активных центров $[Cp_2TiP]^+$ [30, 33] и ступенчатом механизме реакции роста полимерной цепи, обусловленном наличием равновесных процессов, приводящих к временной дезактивации активных центров [8, 34].

В работах [35–37] показано, что эффективность и стабильность системы Cp_2TiCl_2–$AlEt_2Cl$ значительно повышается при осуществлении полимеризации C_2H_4 в среде галоидсодержащих растворителей. Образующийся при этом ПЭ характеризуется узким ММР и высокими деформационно-прочностными характеристиками. При использовании гомогенных, а в некоторых случаях и гетерогенных систем, отмечено активирующее действие примесей воды, которое объяснили образованием алкилалюмоксанов [38–41]. В связи с этим были разработаны методы синтеза полиалкилалюмоксанов, например тетраизобутилалюмоксана. Для ряда катализаторов исследовано их действие как носителей и активаторов [42].

В 1975 г. Kaminsky и Sinn сделали важное открытие [43–45]: они показали, что полимеризация этилена протекает с высокой скоростью при использовании системы Cp_2TiMe_2 + $AlMe_3$ и введении значительного количества H_2O ($Al : H_2O$=1 : 2). Были разработаны методы синтеза полиметилалюмоксана (**МАО**) [44, 45] и контролируемого гидролиза AlR_3 [46, 47] и показано, что при использовании Cp_2TiCl_2, и особенно Cp_2ZrCl_2 и МАО, в качестве сокатализатора достигается чрезвычайно высокая скорость полимеризации C_2H_4 [45, 48].

Дальнейшее развитие металлоценового катализа связано с открытием высокоактивных изоспецифических гомогенных систем полимеризации пропилена и высших α-олефинов на основе хиральных *анса*-металлоценов Ti, Zr, Hf и МАО [49, 50].

Было установлено, что меняя состав, структуру, тип симметрии (C_2, C_1, C_s) стерически затрудненных *анса*-металлоценов, можно получать изотактический ПП с различными свойствами (ММ, $T_{пл}$), а также другие стереоизомеры ПП и высших полиолефинов [51–57].

Были созданы системы для синтеза изо-, синдио-гемиизотактического и стереоблочного ПП и высших полиолефинов. Использование металлоценовых каталитических систем позволило синтезировать новые материалы с ценным комплексом свойств, а также, варьируя лиганды, получать с высокими скоростями полимеры, близкие по свойствам к производимым в промышленности [55]. Уже первые исследования показали ряд особенностей металлоценовых систем [49–58]. Известно [25, 59–62], что на поверхности гетерогенных катализаторов формируются неоднородные активные центры, и в связи с этим образующиеся полимеры характеризуются широким ММР и фракционным составом, а сополимеры – неоднородным композиционным составом. Полимеры, получаемые на металлоценовых системах, обладают узкими ММР, а сополимеры – однородным композиционным составом. Это рассматривают как следствие однородности активных центров в указанных системах [1–5].

Большое число виниловых мономеров (свыше 60) может полимеризоваться под воздействием металлоценовых систем [58], что позволило создать ряд новых процессов и материалов [2, 62].

Условия синтеза (температура, соотношение между каталитическими компонентами, их концентрация, природа растворителя) при использовании гомогенных систем, в отличие от гетерогенных, оказывают сильное влияние на фракционный состав, ММ, регио- и стереорегулярность образующихся полимеров. В ряде случаев наблюдается дробный порядок реакции полимеризации по мономеру: от 1 до 2, наиболее часто 1.2–1.4 [5]. Для ряда систем стереорегулярность образующегося ПП существенно зависит от концентрации мономера [1, 5, 26].

Интенсивно исследуются причины, обусловливающие сложный характер влияния параметров процесса на скорость образования полимеров, долю регио- и стереодефектов, M_w, ММР и другие характеристики полимеров [1–6, 26, 64–67]. Полимеры, образующиеся при использовании металлоценовых катализаторов, практически не содержат хлора. Наличие двойных связей позволяет осуществлять функционализацию полимеров и получать материалы, сопоставимые с полиамидами по окрашиваемости, смачиваемости и адгезии к металлам [62].

РАЗВИТИЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Интерес, который вызвали металлоценовые каталитические системы, обусловил чрезвычайно интенсивное развитие металлоорганической химии. После открытия стереоспецифических металлоценовых систем за короткий срок синтезировано не-

сколько сот металлоценов [1–5, 48–56, 62–84], методами РСА и ЯМР изучена их структура и исследована каталитическая активность в различных процессах.

При полимеризации олефинов наиболее широко используют сандвичевые и полусандвичевые металлоцены переходных металлов IV группы: Zr, Hf, Ti. Разработаны методы получения *анса*-металлоценов, содержащих незамещенные и замещенные циклопентадиенильные (Ср), инденильные (Ind), флуоренильные (Flu) и другие лиганды. Существенно различаются тип и структура мостов: одноатомные $Me_2C<$, $H_2C<$, $Ph_2C<$, $Me_2Si<$, $MeHC<$; двухатомные ($-CH_2-CH_2-$, $-CHR-CHR-$, $-CHR-CH_2-$) [1–6, 49–57, 62–83]; двойные мосты [$>SiMe_2]_2$ [76].

Разработаны способы получения *анса*-металлоценов, содержащих гетероатомы (N, S) в мостах и лигандах [82].

Важнейшая характеристика – тип симметрии металлоцена определяет характер стереоспецифического действия системы. Для получения изотактических полиолефинов используется рац-форма металлоценов C_2-симметрии. При синтезе металлоценов C_2-симметрии образуется смесь рацемической формы и малоактивной и нестереоспецифической мезо-формы. Особое внимание уделяется разработке способов выделения, а также увеличения выхода рац-формы [69, 79].

Для синтеза синдиотактических полиолефинов используют металлоцены C_s-симметрии. Металлоцены C_1-симметрии образуют изотактические, гемиизотактические и стереоблочные полиолефины. Состав и структура металлоцена, в том числе тип моста, определяют также региоселективность катализатора [1–5]. В первых работах использовали хлориды металлоценов. В настоящее время разработаны методы синтеза и использования в катализе алкильных производных металлоценов, содержащих вместо хлора различные группы: Me, Et, Ph; CH_2Ph и т.п. [1–7, 78]. Показано, что использование диалкиламидов металлоценов вместо хлоридов позволяет значительно повысить выход рац-формы [79].

В большинстве работ, в которых применяют *анса*-комплексы, содержащие замещенные и незамещенные инденильные лиганды, связывание осуществляется через пятичленные кольца (в положении 1,1). Недавно разработаны способы получения *анса*-цирконоценов с соединением через шестичленные кольца в положении 4,4 [80, 81]. Полусандвичные металлоцены, содержащие незамещенные и замещенные циклопентадиенильные лиганды не обладают стереоспецифическим действием и образуют атактические полиолефины [83, 84].

Полусандвичные мостичные металлоцены, являющиеся высокоэффективными катализаторами полимеризации этилена и сополимеризации этилена с пропиленом и высшими α-олефинами, с 1991 г. используют при промышленном получении линейного ПЭНП [85, 86], а недавно также стали применять при производстве СКЭП и СКЭПТ [86].

МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ МЕТАЛЛОЦЕНОВ

Разработано несколько методов активации металлоценов.

1. Наиболее часто в качестве активатора используют МАО.

$$Cp_2MtCl_2 + MAO + AlMe_3 \longrightarrow Cp_2MtMeCl + MAO \longrightarrow Cp_2MtMe_2$$

$$Cp_2MtMe_2 + MAO \rightleftharpoons [Cp_2MtMe_2]^+[MeMAO]^-.$$

Состав, доля линейных и циклических структур, молекулярно-массовые характеристики образующихся при гидролизе $AlMe_3$ олигомерных продуктов, а также содержание непрореагировавшего, координационно связанного $AlMe_3$ зависят от соотношения $AlMe_3$ и H_2O, условий гидролиза. Используют толуольные растворы МАО с $M \sim \sim 1.2 \times 10^3$ и содержанием $AlMe_3$ от 10 до 30%. Состав и структура МАО являются предметом большого числа исследований [87–93]. На основе новых экспериментальных результатов, полученных с использованием спектральных ЯМР- и ЭПР-методов, и детального анализа литературных данных [92] установлено, что наиболее вероятна трехмерная cage-структура МАО с широким сигналом, который не проявляется при обычных условиях съемки спектров ЯМР. Показано образование при взаимодействии МАО с $AlMe_3$ слабых льюисовских кислотных центров.

При взаимодействии металлоценов с МАО протекают следующие реакции: комплексование металлоцена и МАО; алкилирование металлоцена МАО или содержащимся в нем $AlMe_3$; ионизация алкильных производных металлоценов с образованием катиона $[Cp_2MtMe]^+$ и противоиона, а также побочные процессы, приводящие к выделению больших количеств CH_4 и образованию неактивных мостичных соединений $-Mt-CH_2-Al-$,

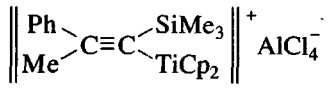
которые могут реактивироваться МАО. Процессы, протекающие при взаимодействии металлоценов с МАО, в том числе сопровождающиеся выделением CH_4, изучали в ряде работ [3, 4, 94–97]. Однако такие исследования обычно проводят при концентрациях компонентов, значительно более высоких, чем используют в катализе.

Полимеризацию этилена, пропилена, различные процессы сополимеризации обычно осуществляют при низких концентрациях металлоцена. При этом в среде толуола или насыщенных углеводородов концентрация металлоцена составляет обычно 10^{-4}–10^{-6} моль/л, при полимеризации пропилена в массе – 10^{-6}–10^{-7} моль/л. Максимальная активность достигается при высоких концентрациях МАО: соотношение Al : Mt = 300–15000 (концентрация МАО 0.5–5 г/л). Большие затраты, связанные с высокими расходными коэффициентами, высокой стоимостью и сложностью процесса получения МАО (стоимость МАО в 10–30 раз выше стоимости применяемых в промышленности алюминийтриалкилов) стимулировали интенсивный поиск более экономичных способов активации металлоценовых систем [62]. При использовании продуктов гидролиза $AlEt_3$, $Al(изо\text{-}Bu)_3$ активность металлоценовых систем в несколько раз ниже, чем при использовании МАО [98–100]. Разработаны комбинированные системы. Например, продукты взаимодействия тетраизобутилалюмоксана с $AlMe_3$ или с $AlMe_3$ и H_2O (модифицированный полиметилалюмоксан ММАО [101]) также часто применяют для активации металлоценов.

Специфика активирующего действия МАО до сих пор не достаточно ясна, несмотря на большой интерес к этому вопросу. Считается, что активирующее действие МАО обусловлено способностью ионизовать алкильные производные металлоценов с образованием высокоактивных 14-электронных d^0 катионов типа $[Cp_2MtMe]^+$. Представления, развитые в ранних работах Шилова, Дьячковского и соавторов [30, 33], используют применительно к новым металлоценовым системам [5, 63, 102–105].

Как одно из новых доказательств рассматривают результаты работы [106]. Изолирован алкенилтитановый комплекс, который образуется в реакции

$$Cp_2TiCl_2 + AlCl_2Me + PhC{\equiv}CSiMe_3 \xrightarrow{CHCl_3}$$



Это свидетельствует о внедрении $PhC{\equiv}CSiMe_3$ по связи TiC в катионном комплексе $[Cp_2TiMe]^+$. При исследовании спектров ЯМР ^{13}C показано наличие в полимеризационных металлоценовых системах катионных комплексов, содержащих фрагменты полимерной цепи [107].

Координационная ненасыщенность и электрофильный характер металла в активных центрах обеспечивают высокую каталитическую активность систем. Активирующую роль МАО связывали [4, 5] с наличием координационно-ненасыщенных атомов Al. В последних работах [92] рассматривается новый механизм – возможность отрыва и окклюдирования аниона в cage-структурах МАО. Считается, что слабые взаимодействия, такие как α-агостические или катион-анионные, приводят к стабилизации катионных центров и не препятствуют или способствуют взаимодействию с олефином [5]. Отмечается, что большой размер молекул МАО обеспечивает делокализацию отрицательного заряда аниона [108].

2. На основе представлений о катионной природе активных центров разработаны и широко используются способы активации алкилметаллоценов с применением соединений, образующих слабо координирующиеся анионы типа $B(C_6F_5)_4^-$:

$$Cp_2MtMe_2 + [NHMe_2Ph][B(C_6F_5)_4] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Cp_2MtMe]^+[B(C_6F_5)_4]^- + NMe_2Ph + CH_4$$

$$Cp_2MtMe_2 + B(C_6F_5)_3 \longrightarrow [Cp_2MtMe]^+[MeB(C_6F_5)_3]^-$$

Обширная информация по использованию таких систем при полимеризации α-олефинов, в том числе для получения изо- и синдиотактических полимеров, а также при полимеризации диенов и мономеров с функциональными группами содержится в работе [64]. Проведено сравнение активности и свойств полимеров, образующихся при использовании ценовых комплексов металлов III, IV и V групп и различных активаторов, в качестве которых были опробованы $Me_2HNPhB(C_6F_5)_4$; $CPh_3B(C_6F_5)_4$; $B(C_6F_5)_3$ и другие. Близкие к стехиометрическим соотношения алкилметаллоцена и активатора обеспечивают высокую активность таких систем [108–113].

Показано [53], что на системах этилен-*бис*-(1-инденил)$ZrCl_2$/МАО и [этилен-*бис*-(1-инденил)$ZrMe]^+ \cdot [B(C_6F_5)]_4^-$ образуется изотактический ПП с одинаковой микроструктурой. Обычно эти результаты рассматривают как лучшее доказательство катионной природы активных центров [9].

3. При формировании активных изоспецифических систем могут быть использованы диалкиламины *анса*-металлоценов [112, 113].

$$Cp_2Mt(NMe_2)_2 + 4AlMe_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CpMtMe_2 + 2Al_2Me_5(NMe_2)_2$$

$$Cp_2MtMe_2 + MAO \longrightarrow [Cp_2MtMe]^+[MeMAO]^-$$

В качестве активаторов применяют МАО или слабокоординирующиеся противоионы в сочетании с $AlMe_3$ или AlR_3.

4. Гетерогенизация металлоценов. Разработке методов гетерогенизации активных систем посвящено большое число работ [114–119]. Цель – улучшение гранулометрии полимеров, исключение налипания полимеров на стенках реакционных аппаратов, создание катализаторов, которые могут быть использованы в существующих промышленных процессах. При проведении исследований применяют различные носители: SiO_2, Al_2O_3, цеолиты, модифицированные полиолефины, сополимеры стирола и дивинилбензола и другие.

Разработаны различные способы формирования закрепленных катализаторов – поочередное закрепление каталитических компонентов, закрепление заранее сформированного каталитического комплекса, непосредственное формирование металлоцена на поверхности носителя. Носителем часто служит силикагель, содержащий закрепленный МАО. Интересные способы иммобилизации описаны в работе [65]. С использованием металлоценов, содержащих группы $-(CH_2)CH{=}CH_2$ в качестве заместителей в лигандах или мостиках, осуществляется полимеризация этилена. Образующийся при этом ПЭ содержит металлоценовые фрагменты.

Наибольшие трудности при разработке закрепленных катализаторов связаны с сохранением высокой активности и закреплением необходимых количеств металлоценов. Разработаны гетерогенизированные металлоценовые системы, близкие по активности к современным титан-магниевым катализаторам.

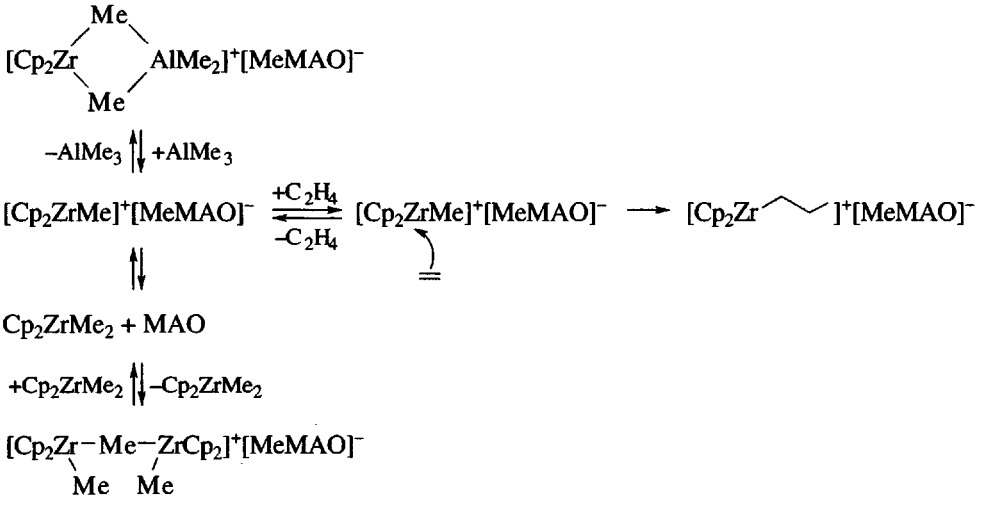
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ АКТИВАЦИИ МЕТАЛЛОЦЕНОВ

Процессы, протекающие при взаимодействии различных металлоценов с МАО, и структура образующихся продуктов исследованы с использованием УФ- и видимой спектроскопии [120, 121], а также спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C [92, 107, 122, 123].

Для каталитических систем на основе $C_2H_4Ind_2ZrCl_2$, $Me_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$ и МАО исследованы спектры поглощения в области 400–650 нм в широком диапазоне изменения соотношения Al : Zr (от 20 до 3000). При низких соотношениях наблюдался гипсохромный сдвиг, а при высоких – батохромный сдвиг в спектрах поглощения. На основе наблюдаемых изменений спектров поглощения и сопоставления с кинетикой полимеризации *н*-гексена предложен механизм взаимодействия каталитических компонентов.

Установлено [92, 107, 120–123], что катионные активные центры могут образовывать биядерные комплексы с нейтральными молекулами исходного цирконоцена и $AlMe_3$. Доля цирконоцена, находящегося в различных комплексах, зависит от соотношения МАО : металлоцен и природы растворителя и определяет соотношение между катионными центрами, находящимися в активном и временно дезактивированном состояниях.

На приведенной ниже схеме показаны процессы, протекающие при взаимодействии каталитических компонентов в системе Cp_2ZrMe_2–МАО при полимеризации C_2H_4 [107].



Исследования проводили при высоких концентрациях компонентов; при интерпретации полученных спектров не учитывали возможности образования побочных продуктов, например, содержащих группы –Al–CH_2–Mt–.

Недавно впервые охарактеризованы катионные комплексы, образующиеся в системах Cp_2ZrMe_2–МАО и Cp_2ZrCl_2–МАО, при концентрациях компонентов, близких к реальным условиям полимеризации [92].

Большое число работ [104, 124–131] посвящено квантово-химическому исследованию механизма катализа, роли ионов и ионных пар, агостических взаимодействий. Рассмотрена роль мономер- и сольватно разделенных пар, возможность участия в переходном состоянии двух молекул мономера [5, 133, 134].

В работах [126, 127] исследована корреляция между каталитической активностью различных комплексов и электронным характером связи Mt–C. Мерой деформации связи служил барьер перехода между нижним синглетным состоянием и первым триплетным уровнем связи Mt–C: $\Delta E(S_0 - T_1)$. Эти величины имеют значения от 1.5 до 2.7 эВ. Наиболее низкие значения характерны для ионных структур комплексов или при наличии сравнительно сильных акцепторов электронов.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА

Обширные экспериментальные данные по влиянию состава и структуры металлоценов, природы активаторов, условий осуществления полимеризации этилена на активность каталитических систем и свойства образующегося ПЭ обобщены в ряде публикаций [1–7, 127].

Во многих исследованиях в качестве одной из основных задач рассматривали изучение влияния стерических и электронных факторов на активность металлоценовых систем и свойства ПЭ. Использовали немостичные соединения Cp'_2MtCl_2, содержащие различные заместители в Ср-лигандах [132–136].

Для характеристики активности систем наиболее часто используют значения средних приведенных скоростей образования ПЭ в кг ПЭ на моль металлоцена в час, отнесенные к концентрации (или давлению) мономера.

При использовании сандвичных соединений наибольшей активностью обладают цирконоцены, а гафноцены образуют более высокомолекулярный ПЭ. Активность цирконоценов в зависимости от состава и структуры, условий полимеризации может меняться в широких пределах: от 12200 до 111900 и 1169000 кг ПЭ/моль Zr ч моль C_2H_4 (30–40°C; МАО, толуол) [2, 137].

В широких пределах меняется также ММ полиэтилена: от 25×10^3 до 1×10^6 г/моль (30°C). При повышении температуры полимеризации ММ резко понижается.

При исследовании кинетических закономерностей полимеризации C_2H_4 отмечено существенное влияние концентрации и соотношения каталитических компонентов на приведенную скорость полимеризации и характер изменения ее в ходе процесса. Наблюдаемое в ряде работ увеличение приведенной скорости полимеризации C_2H_4 при понижении концентрации металлоцена объяснено сложным характером процессов, протекающих при взаимодействии каталитических компонентов, а в некоторых работах – влиянием неконтролируемых микропримесей [127].

Имеющиеся к настоящему времени данные показывают, что влияние структуры лигандов и заместителей в них на активность металлоценовых катализаторов имеет сложный характер. В работах [135, 136] исследована скорость полимеризации C_2H_4 при использовании Cp'_2ZrCl_2, с различными заместителями в Ср-лигандах: H, Me, *изо*-Pr, *изо*-Pr_2, *н*-Bu, *изо*-Bu, *трет*-Bu, $(CH_3)_5$, *цикло*-(C_6H_{11}), $SiMe_3$ (30°C, толуол, [Zr] = 2×10^{-7} моль/л); активацию проводили по способам 1 и 2, описанным выше. Показано, что изменение каталитической активности комплексов с алкильными заместителями можно количественно описать при совместном учете индуктивных констант Тафта и стерических констант Пальма для заместителей.

Интересной особенностью металлоценовых систем является значительно меньшее различие в реакционной способности этилена, пропилена, высших α-олефинов, чем для гетерогенных катализаторов. Это открывает новые возможности при синтезе сополимеров и линейного ПЭНП. Широкую гамму новых материалов производят фирмы "Dow" и "Exxon" на основе сополимеров этилена

с α-октеном [86]. Непрерывный процесс осуществляют в растворе при высоких температурах (110–160°C) и давлениях C_2H_4 в среде насыщенных углеводородов с использованием полусандвичного мостичного дихлорид- или диметилтитаноцена $Me_2Si[mpem\text{-}BuNCpMe_4]TiMe_2$.

Смесь модифицированного МАО и $B(C_6F_5)_3$ используют для активации комплекса. Разработан новый процесс получения в растворе линейного ПЭНП с длинноцепными разветвлениями без введения сомономера за счет сополимеризации этилена с ненасыщенными олигомерами, образующимися в ходе синтеза [85]. Наличие длинноцепных разветвлений обеспечивает высокую перерабатываемость материалов при узком ММР полимеров, характерном для одноцентровых металлоценовых систем [1–6].

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА

В настоящее время известно большое число эффективных металлоценовых каталитических систем полимеризации пропилена. С их использованием можно получать все возможные стереоизомеры ПП – изо-, синдио-, гемиизотактический, изоблочный, стереоблочный, атактический с удовлетворительными для практики скоростями. В широких пределах можно изменять долю аномальных присоединений мономерных звеньев, меняя содержание 2–1 и 1–3 присоединений от долей процента до 25% [2–5]. При исследовании механизма стереорегулирующего действия металлоценовых систем используют представления, развитые для изоспецифических гетерогенных систем: об энантиоморфном механизме реакции роста цепи, усилении стереорегулирующего действия асимметрического активного центра в результате кооперативного взаимодействия с лигандами и растущей полимерной цепью, возможности стереорегулирования на стадиях координации и внедрения мономера, методы исследования структуры полимеров с применением ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии и статические модели для описания микроструктуры полимерных цепей [25].

Для характеристики микроструктуры ПП с использованием метода ЯМР ^{13}C определяют [1–8, 25, 26] долю образованных соседними мономерными звеньями изотактических мезо- [m] и синдиотактических рацемических [r] диад или изотактических [mm], синдиотактических [rr] и гетеротактических [mr] триад или, наиболее часто, по интенсивности девяти пиков в метильной области спектра долю изо-, синдио- и гетеротактических пентад: [mmmm]; [rrrr], [mmmr], [mmrr], [mmrm], [rmmr], [rmrm], [rrrm], [mrrm]. Использование металлоценов открывает новые возможности для исследования механизма регио- и стереорегулирования и для получения ПП с заданными микроструктурой, молекулярно-массовыми характеристиками и комплексом свойств.

Суспензионную полимеризацию C_3H_6 осуществляли в среде толуола [2–6, 75–84] или в среде жидкого мономера при 0–80°C [51–55, 72, 141–144]. На рис. 1 представлены некоторые цирконоцены, отличающиеся типом симметрии (C_2, C_s, C_1), которые использовали в [141, 143, 144] при синтезе изо-, синдио- и гемиизотактического ПП, а также схематически микроструктура и характерные нарушения для этих полимеров.

В работе [138] развиты представления о взаимосвязи между типом симметрии металлоцена, структурой и стереоселективностью активных центров.

Изотактический металлоценовый ПП

При синтезе изотактического ПП наиболее часто используют рац-форму металлоценов C_2-симметрии. Высокая изоспецифичность таких систем определяется эквивалентностью двух активных мест на атоме металла (гомотопные координационные позиции для олефина и растущей цепи) [138].

В табл. 1 приведены данные по активности, структуре и свойствам ПП для некоторых систем. Природа моста, введение заместителей в циклопентадиенильные и инденильные кольца, тип их связывания определяют активность систем, ММ и степень изотактичности ПП, долю аномальных 2–1 и 1–3 присоединений мономерных звеньев. Высокое содержание аномальных присоединений наблюдается во многих случаях при использовании металлоценов с двухатомными мостами и обусловлено образованием в таких системах δ- и λ-конформеров [2, 3].

Огромное значение для развития металлоценового катализа имели работы Spaleck с соавторами [55, 56]. Было установлено, что при использовании рац-форм *бис*-инденильных цирконоценов с мостом $Me_2Si<$ введение алкильных заместителей в положение 2 приводит к резкому повышению ММ изотактического ПП. Использование систем на основе *бис*-инденильных циркоценов, содержащих Me-группу в положении 2 и Ph в положении 4, обеспечивает получение высокоизотактического ПП с высокими скоростями (до 7.5×10^5 кг/моль Zr ч) при условиях, близких к промышленным (жидкий пропилен, 70°C). Образующийся ПП

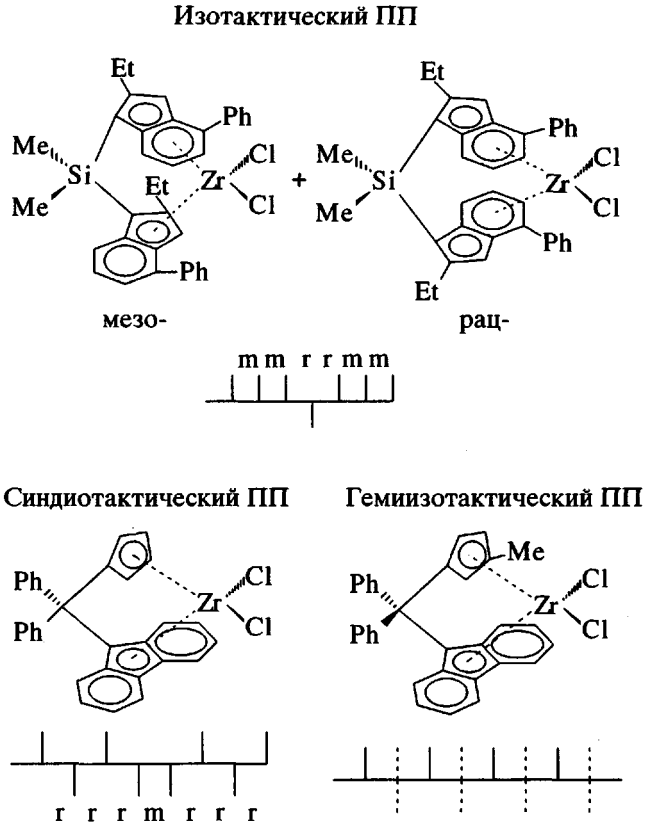


Рис. 1. Стереоспецифические металлоцены и структура полимерных цепей.

имеет M_w до 7.3×10^5, содержание изотактических пентад 95% и $T_{пл}$ = 157°C. В этих работах впервые с использованием металлоценовых систем был получен изотактический ПП, близкий по свойствам к производимому в промышленности, но с узким ММР. Введение Et-группы вместо Me приводит к некоторому повышению показателей процесса [56]. Интересно, что в этом случае высокие характеристики достигаются даже при значительном содержании *мезо*-формы [144].

Изотактический ПП с содержанием [mmmm] 97–98% и $T_{пл}$ = 162°C, но низкой ММ образуется при использовании рац-Me_2Si(2-Me-4-*трет*-BuCp)$_2ZrCl_2$ и МАО при T = 0–80°C [139]. Структура полимерных цепей по пентадному составу соответствует энантиоморфной модели и практически не зависит от температуры.

При использовании гетерогенных катализаторов лишь небольшая доля ПП (около 20 мас.%) имеет такую структуру.

Для ряда систем, предложенных в работах [55, 56], исследована зависимость ММ от концентрации C_3H_6. Величина ММ полипропилена в металлоценовых системах определяется скоростью реакции передачи цепи на МАО, β-H-элиминирования на металл и на координированный мономер. При высоких концентрациях мономера последний процесс преобладает. Как показали исследования, повышение ММ при введении заместителей определяется значительным уменьшением скорости реакции β-H-элиминирования на координированный мономер и соответственно увеличением отношения $k_p/k^M_{пер}$ [5].

В настоящее время ряд фирм использует металлоценовый изотактический ПП при производстве ПП-волокна. При этом возрастает прочность волокна (до 380 МПа) и производительность процесса его формирования [13].

Таблица 1. Изоспецифические металлоценовые системы. Активность и свойства изотактического ПП (полимеризация C_3H_6 в массе (10–12 моль/л), активатор МАО)

Катализатор	$T_{пол}$, °C	Активность		$M_w \times 10^{-3}$ (ММР)	mmmm, %	$T_{пл}$, °C	Литература
		A*	A** $\times 10^{-3}$				
$C_2H_4Ind_2ZrCl_2$	70	454	19.0	24	78.5	132	[55]
$Me_2SiInd_2ZrCl_2$	70	420	18.8	36	81.7	137	[55]
$Me_2Si(4,5BenzInd)_2ZrCl_2$	70	500	27	27	80.5	138	[55]
$Me_2Si(4,5Benz\text{-}2MeInd)_2ZrCl_2$	70	697	40	330	88.7	146	[55]
$Me_2Si(4Ph\text{-}2MeInd)_2ZrCl_2$	70	1120	75.5	729	95.2	157	[55]
$Me_2Si(4Ph\text{-}2EtInd)_2ZrCl_2$ (рац : мезо) = (1 : 2)	70	900	59	560 (3.0)	–	160	[143, 144]
$Me_2Si(4Ph\text{-}2EtInd)_2ZrCl_2$ (рац : мезо) = (1 : 2)	50	480	31	1140 (2.7)	–	163	[143, 144]
$Me_2Si(4\text{-}Naph\text{-}2MeInd)_2ZrCl_2$	70	990	87.5	920	99.1	161	[55]
$Me_2Si(4\text{-}Naph\text{-}2MeInd)_2ZrCl_2$***	50	22	66	380	98.6	156	[77]
$Me_2Si(4\text{-}Phenanthryl)\text{-}2\text{-}изо\text{-}PrInd)_2ZrCl_2$***	50	48	138	400	92.2	160	[77]
$Me_2Si[4,4'\text{-}(3Me\text{-}1PhInd)]_2ZrCl_2$****	50	130	10.5	50	98.3	158	[81]

* кг ПП/г кат ч.
** кг ПП/моль кат $c_м$ ч.
*** Толуол $c_м$ = 0.34 моль/л; МАО + Al(*изо*-Bu)$_3$.
**** Толуол $c_м$ = 0.6 моль/л.

Продолжается разработка новых каталитических систем: исследуют влияние на активность систем гетероатомов S, N в кольцах и мостах металлоцена [82], типа связывания π-лигандов [81].

Большое число работ посвящено изучению металлоценовых систем с использованием противоионов с различной способностью к координации с катионными активными центрами [64]. При применении таких систем для их стабилизации полимеризацию проводят обычно при пониженных температурах (от –60 до 20°C), часто с введением небольших количеств AlR_3.

Недавно показано [145], что синтез изотактического ПП может быть осуществлен с использованием специфического сильно координирующегося объемного противоиона с образованием связи Zr–F–Al (толуол, 60°C), содержание [mmmm] = = 99%; $T_{пл}$ = 161°C. При использовании слабо координирующегося противоиона $B(C_6F_5)_4^-$ образуется ПП с низкой стереорегулярностью, но со значительно более высокими скоростями (в 200 раз).

Для ряда каталитических систем изучали кинетические закономерности процесса, влияние концентрации мономера, температуры на скорость образования, ММ и структуру ПП. Отмечено существенное различие в наблюдаемой энергии полимеризации от 30 до 62 кДж/моль. При повышении температуры полимеризации с 30 до 80°C ММ полипропилена, в зависимости от системы, уменьшается в 3 или 5 раз [5, 66, 144–146].

Интересные результаты получены при исследовании полимеризации C_3H_6 в присутствии H_2. Для некоторых металлоценовых систем наблю-

дали значительное повышение активности при введении H_2 [147].

Как известно, активирующее действие H_2 характерно для ряда высокоактивных гетерогенных систем и особенно ярко проявляется при использовании титан-магниевых катализаторов [7, 17]. Эффект обычно объясняют наличием в каталитической системе временно дезактивированных (дремлющих) центров, которые реактивируются при введении H_2.

Природу процессов, приводящих к временной дезактивации активных центров, обсуждали в ряде работ [1, 7, 17], но до сих пор она не достаточно ясна. Наиболее часто принимают, что после аномального 2-1 присоединения значительно затруднено внедрение следующей молекулы C_3H_6.

Новые данные, полученные в работе [147], показали отсутствие прямой зависимости между долей аномальных присоединений мономерных звеньев и эффективностью активирующего действия H_2. Активность возрастает в 3.7 раза для систем с высокой региоселективностью, и только в 1.5–2 раза для систем, для которых характерна значительная доля аномальных присоединений.

Большой интерес представляют также результаты по влиянию концентрации мономера на стереорегулярность ПП. Для систем на основе металлоценов C_2-симметрии отмечено понижение изотактичности ПП при уменьшении концентрации C_3H_6 [26]. Такие эффекты не характерны для гетерогенных систем.

Новые результаты привели к пересмотру и детализации представлений о процессах, протекающих в ходе роста полимерной цепи. Рассмотрено влияние процессов рацемизации (эпимеризации) активного конца растущей полимерной цепи. Недавно [148] предложен механизм, в котором принимают обратимое образование комплексов цирконий (аллил) водород. Механизм позволяет объяснить новые данные о влиянии концентрации C_3H_6 и H_2 на скорость образования, структуру полимера и ряд других результатов.

Синдиотактический ПП

Одной из наиболее интересных особенностей металлоценовых систем является возможность получения при их использовании синдиотактического ПП [51, 52, 54, 68, 141, 143, 144, 149, 150]. При этом применяют *анса*-металлоцены симметрии C_s (пример на рис. 1). Активные центры, образующиеся в таких системах, имеют два неэквивалентных места (энантиотопные координационные позиции олефина и растущей цепи). При миграционном росте полимерной цепи (механизм Косси) после каждого акта внедрения мономера растущая цепь и вакансия обмениваются местами (рис. 2). Скорость образования синдиотактического ПП при полимеризации в массе достигает 10^5 кг/моль Zr ч; $M_w = 5 \times 10^5$–1×10^6 (табл. 2). Доля мономерных звеньев в синдиотактических последовательностях [rrrr] составляет 82–86%. Установлено, что активность и ММ полипропилена существенно зависят от природы моста ($Me_2C<$; $Ph_2C<$). В работах [149, 150] рассматривают возможность влияния типа связывания металла и π-лигандов (η^3; η^5), которое может зависеть от природы моста, заместителей в π-лигандах, на скорость образования и свойства полимера. Отмечено, что протекание в полимеризационных системах равновесных процессов $\eta^5 \rightleftharpoons \eta^3 \rightleftharpoons \eta^1$ также может оказывать влияние на микроструктуру полимерных цепей.

Разрабатываются синдиоспецифические системы нового типа: на основе замещенных *бис*-циклопентадиенильных цирконоценов C_s-симметрии с двумя кремниевыми мостами $Me_2Si<$ и МАО [76], а также на основе полусандвичного мостичного титаноцена Me_2Si[FluN-*трет*-Bu]$TiCl_2$ и МАО [152] (табл. 2).

Показано, что при синтезе синдиотактического ПП в качестве активаторов можно использовать слабо координирующиеся противоионы [64, 153]. Однако синдиоспецифичность систем резко понижается при использовании галоидсодержащих растворителей [57].

Большое число работ посвящено исследованию кристаллической структуры синдиотактического ПП. Отмечена возможность образования нескольких кристаллических модификаций и низкая скорость кристаллизации [151]. Высокая прозрачность, повышенная ударная прочность, устойчивость к γ-облучению определяют перспективность использования синдиотактического ПП при изготовлении изделий медицинского назначения, эластичного волокна [151].

Гемиизотактический ПП

Очень интересный тип стереорегулирования был обнаружен при использовании цирконоцена C_1-симметрии Me_2C[3MeCpFlu]$ZrCl_2$ и МАО [52]. При некоторых условиях образуется ПП, в котором каждая четная (или нечетная) группа CH_3 находится по одну стороны углеродной цепи, а промежуточные группы CH_3 распределяются статистически. Ранее полимеры с такой структурой получены Farina путем многостадийного синтеза. При исследовании спектров ЯМР ^{13}C было уста-

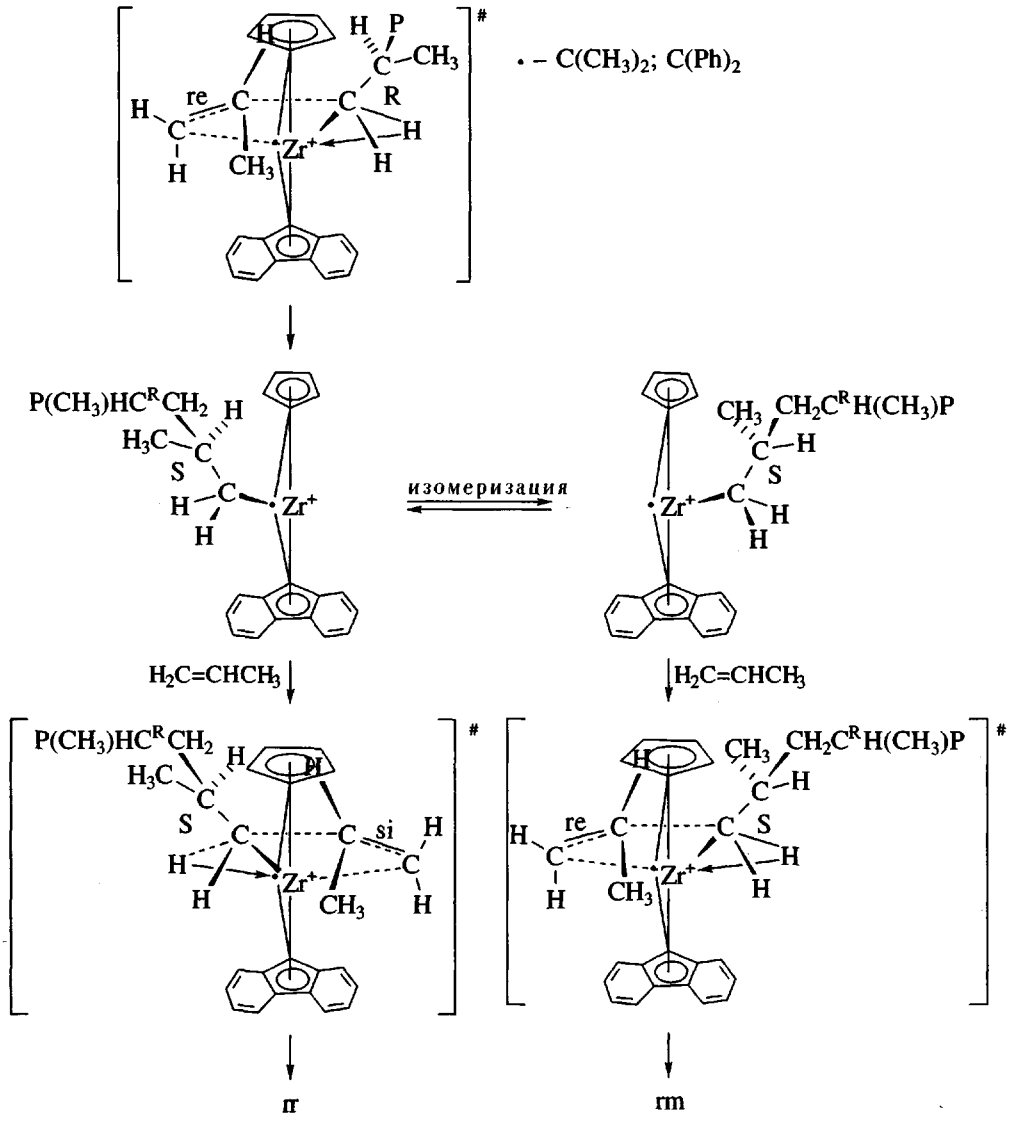


Рис. 2. Схема миграционного роста полимерной цепи (механизм Косси).

новлено [57], что такая структура характеризуется следующим соотношением пентад: [mmmm] : : [mmmr] : [rmmr] : [mmrr] : [mmrm] : [rmrm] : [rrrr] : : [rrrm] : [mrrm] = 3 : 2 : 1 : 4 : 0 : 0 : 3 : 2 : 1. С использованием данной системы при определенных условиях можно получить полимеры, характеризующиеся аналогичными спектрами ЯМР ^{13}C [52, 57, 144]. Образование активных центров с хиральным окружением у атома металла (диастереотопные координационные позиции координированного олефина и растущей цепи) может определять такой тип стереорегулирования [138]. Необходимо, однако, отметить, что небольшие изменения в условиях полимеризации (повышение температуры, полярности среды) приводят к изменению микроструктуры ПП: увеличивается доля мономерных звеньев в изотактических (mmmm) последовательностях, а в синдиотактических последовательностях (rrrr) – уменьшается.

В то же время, как показывает анализ имеющихся данных [52, 57, 144], изменение концентрации C_3H_6 существенно не влияет на структуру ПП. Выход полимера 2×10^4 кг/моль Zr ч при 60°C

Таблица 2. Синдиоспецифические металлоценовые системы. Активность и свойства синдиотактического ПП (полимеризация C_3H_6 в массе (10–12 моль/л), активатор МАО)

Катализатор	$T_{пол}$, °C	Активность		$M_w \times 10^{-3}$ (ММР)	rrrr, %	$T_{пл}$, °C	Литература
		A*	A** $\times 10^{-3}$				
$Me_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$	60	180	7.4	90	82	–	[51, 52]
$Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$	60	138	7.3	478	86	133	[68]
$Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$	60	211	10.7	465 (3.2)	82	135	[141, 144]
$Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$***	60	180	9.1	500 (2)	82	143	[144]
$Me_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$	60	188	7.4	$\eta = 0.82$	–	137	[151]
$Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$	60	55	2.8	$\eta = 2.35$	–	132	[151]
$(Me_2Si)_2$(2-*изо*-PrCp)(4,5-*изо*-PrCp)–$ZrCl_2$	0	2.2	0.06	1100	99.6	–	[76]
$(Me_2Si)_2$[(Flu)(N-*трет*-Bu)]$TiCl_2$****	40	0.35	0.06	1.8	38	–	[152]

* кг ПП/г кат ч.

** кг ПП/моль кат $c_м$ ч.

*** Введение металлоцена при 10°C.

**** Полимеризация в толуоле, $c_м = 2.5$ моль/л.

(полимеризация C_3H_6 в массе) [143, 144]. Замена группы CH_3 на другие заместители приводит к изменению стереорегулярности ПП. При введении *трет*-Bu вместо CH_3 наблюдается увеличение изотактичности ПП (mmmm 74%). Исследования систем такого типа развиваются [153–155].

Гемиизотактический ПП с $M_w = (3.0–9.0) \times 10^4$ – вязкий аморфный материал, он может быть использован в качестве депрессорной присадки к маслам [144].

Стереоблочный эластомерный ПП

Впервые стереоблочный полимер был выделен Натта путем фракционирования ПП, полученного на системе $TiCl_4$–$AlEt_3$. Было установлено, что такие материалы обладают свойствами, характерными для эластомеров.

Открытие металлоценовых систем чрезвычайно интенсифицировало развитие работ в этом направлении. В первых работах [156] использовали C_1-симметрии *анса*-титаноцен MeHC(Me_4Cp)(Ind)$TiCl_2$ (активатор МАО). Было установлено, что полученные полимеры полностью растворимы в эфире и имеют узкое ММР.

Аналогичные результаты были получены [157] при исследовании цирконо- и гафноценов состава Me_2X[CpInd]$MtCl_2$, где X = C, Si; Mt = Zr, Hf. Предложено несколько моделей образования стереоблочных полимеров. Предполагают, что в системе образуются однотипные активные центры с двумя неэквивалентными местами, на которых происходит рост цепи. Одно из этих мест – изоспецифично, а второе – не стереоспецифично. За время роста многократно изменяется положение полимерной цепи (модель Колемана–Фокса) и формируются стереоблоки.

К образованию стереоблочного ПП может приводить также изменение стереоспецифичности активного центра за время роста цепи, обусловленное быстрыми равновесными процессами изомеризации, координации и т.п.

Разработан новый обширный класс катализаторов для получения стереоблочных полимеров с использованием немостичных цирконоценов с объемными лигандами типа (2-PhInd)$_2ZrCl_2$; (Me_5Cp)(2-PhInd)$ZrCl_2$ [158–160]. Рац- и мезоформы таких соединений в растворах находятся в равновесии. За счет быстро протекающих равновесных процессов структура активного центра и его стереорегулирующая способность многократно меняется за время роста полимерной цепи (осциллирующие катализаторы). Исследовано влияние заместителей в фенильной группе (H, Me, Et, *трет*-Bu, $SiMe_3$, Cl, CF_3) [160]. Полимеризацию

осуществляли при различных концентрациях мономера в среде толуола или в массе. При 20°C образуется 2000–3000 кг ПП/моль Zr ч, M = = (4–6) × 10^5; ММР равно 4–6, содержание пентад [mmmm] – от 20 до 40% [140, 142, 160].

Такие материалы обладают высокими упругопрочностными характеристиками: после растяжения на 300% остаточное удлинение 30–68%, степень возврата 77–90% [140, 142]. Разработаны также способы получения высокомолекулярного атактического ПП с M_w до 4 × 10^5 [84] и 1.2 × 10^6 [161].

Полимеризация высших олефинов

Высшие α-олефины полимеризуются на металлоценовых катализаторах со значительно более высокими скоростями, чем на гетерогенных титановых и ванадиевых катализаторах. Имеющиеся данные обобщены в монографии [162].

Остановимся только на некоторых результатах, полученных в последнее время. Недавно Kaminsky с соавторами [163] исследовали активность рац- и мезоформ нескольких металлоценов при полимеризации высших α-олефинов. Исследования проводили с использованием рац- и мезоизомеров [Me_2Si(2-Me-4,6-*изо*-$Pr_2Ind)_2$]$ZrCl_2$ и метилалюмоксана как сокатализатора. При полимеризации пропилена (30°C) рац-диастереомер показывет более высокую активность, в то время как при полимеризации пентена, гексена и октена мезоизомер более активен. Все полимеры, полученные с мезоизомером, имеют значительно более низкие ММ.

Интересные результаты приведены в работах [164, 165]. С использованием ряда немостичных и мостичных систем изучена полимеризация α-гексена при давлении до 1500 атм. Отмечено, что для ряда металлоценов наблюдается повышение скорости образования и ММ полимера. Зависимости имеют сложный характер: для некоторых систем они проходят через максимум.

Металлоценовые системы могут применяться при полимеризации разветвленных высших α-олефинов [162, 166]. В работе [166] исследована полимеризация 4-метил-пентена-1 в массе при 0–50°C и сополимеризация с этиленом с использованием ряда изо- и синдиоспецифических *анса*-металлоценов и МАО. Скорость образования полимера достигала 500–1000 кг/моль кат ч; M_η полимера равна 3.9 × 10^4.

Очень интересна история развития исследований по полимеризации изобутилена. В обзоре [58] среди 60 различных мономеров, которые могут полимеризоваться под воздействием металлоценовых систем, отмечен и изобутилен.

При исследовании процессов полимеризации изобутилена и сополимеризации его с изопреном в ряде работ показано, что системы на основе металлоценов и МАО не активны. Однако активные системы формируются при использовании метильных производных металлоценов, например $(Me_5Cp)TiMe_3$, Cp_2ZrMe_2, Cp_2HfMe_2, а в качестве активатора – $B(C_6F_5)_3$ или $Ph_3CB(C_6F_5)_4$ [167]. При полимеризации изобутилена в среде толуола при –20°C ММ полимера достигает 2.5 × 10^5 (ММР 1.7–2). Высокомолекулярный полиизобутилен был получен [168] также на системе $[N(SiMe_3)_2]_3ZrMe$–$B(C_6F_5)_3$. При понижении температуры полимеризации с –30° до –70°C ММ полимера возрастает с 4.8 × 10^5 до 4 × 10^6 (ММР с 2.7 до 3.6).

Установлено, что использованные в качестве активаторов соединения $B(C_6F_5)_3$, $Ph_3CB(C_6F_5)_4$ могут инициировать полимеризацию изобутилена и в отсутствие соединений переходных металлов. Скорость образования и ММ полиизобутилена при этом несколько ниже и, в отличие от металлоценовых систем, указанные соединения не активны в отсутствие H_2O [167]. Исходя из гипотезы, что инициатором в таких системах является кислота $H^+[B(C_6F_5)_4]^-$ для инициирования полимеризации изобутилена использовали систему $Me_3SiCl + Li[B(C_6F_5)_3] \longrightarrow Me_3Si^+[B(C_6F_5)_4]^-$ [169]. Применение этой системы обеспечивает даже при –8°C получение полиизобутилена с высокой ММ (до 2 × 10^5). При –35°C образуется полимер с ММ, в 10 раз превышающей ММ полиизобутилена, полученного в присутствии обычного катионного инициатора $AlCl_3$ ((3–7) × 10^5).

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

Применение металлоценовых катализаторов при сополимеризации интересно в нескольких аспектах. Уже реализованы в промышленном масштабе процессы синтеза линейного ПЭНП [2], широко исследуются реакции образования СКЭП, СКЭПТ и других сополимеров [2–6, 144, 170, 171]. В ближайшем будущем эти системы, очевидно, заменят применяемые в настоящее время в промышленности ванадиевые катализаторы. Исследована возможность использования таких систем для заме-

Таблица 3. Значения констант сополимеризации этилена и пропилена для некоторых металлоценовых систем (активатор МАО)

Катализатор	$T_{пол}$, °C	Реакционная среда	$r_э$	$r_п$	$r_э r_п$	Литература
Cp_2ZrMe_2	20	Толуол	31	0.005	0.25	[3]
$C_2H_4Ind_2ZrCl_2$	50	»	2.6	0.39	1	[3]
$C_2H_4Ind_2ZrCl_2$	25	»	1.3	0.2	0.26	[3]
$C_2H_4Ind_2ZrCl_2$	50	»	6.6	0.06	0.4	[3]
$Me_2SiInd_2ZrCl_2$	50	Пропилен	4.3	0.22	0.95	[144, 171]
$Me_2Si(4\text{-}Ph\text{-}2\text{-}MeInd)_2ZrCl_2$	60	»	3.1	0.32	0.99	[144, 171]
$Me_2C(3\text{-}трет\text{-}BuCp)_2ZrCl_2$	50	Толуол	–	–	3.5	[170]
$Me_2SiFlu_2ZrCl_2$	50	»	–	–	0.09	[170]
$Me_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$	25	»	1.3	0.2	0.26	[3]

Таблица 4. Полимеры общего назначения, производимые с использованием одноцентровых металлоценовых систем [86]

Полимер	Область использования	Производитель		
		США	Европа	Япония
Линейный ПЭНП	Пленка	Dow, Exxon, Mobil, Phillips	BASF/Elenac, Borealis, BP Chemicals	Japan Polyolefin, Mitsui Chemicals, Sumitomo, Ube
ПЭВП	Пленка	Dow	Fine	Asahi
ПП	Волокно, Нетканное волокно	Exxon, Fine	Targor	Mitsui Chemicals

ны титан-магниевых катализаторов при производстве ударопрочных гетерофазных сополимеров на второй стадии процесса (сополимеризация C_2H_4 и C_3H_6) [172].

Меняя состав и структуру металлоцена, можно в широких пределах регулировать значения констант сополимеризации (табл. 3) и получать сополимеры с различным распределением мономерных звеньев в полимерной цепи. Таким образом синтезированы статистические, чередующиеся и блочные сополимеры с узким композиционным составом. В отличие от сополимеров, образующихся при использовании титан-магниевых катализаторов, сополимеры, полученные с металлоценовыми катализаторами, не содержат низкомолекулярных обогащенных сомономером фракций. Интересно, что при применении синдиоспецифических металлоценов наиболее легко внедряются такие сомономеры, как этилиденнорборнен, дициклопентадиен, которые обычно используют при синтезе тройных сополимеров. Сополимеризация этилена и пропилена в присутствии более дешевых тетраизобутил- и тетраизооктилалюмоксанов протекает с более низкой скоростью (в 2 и 1.5 раза соответственно), но при этом образуются более высокомолекулярные сополимеры [170].

В табл. 4 приведены некоторые данные об использовании металлоценовых систем при производстве линейного ПЭНП, ПЭВП и ПП [86]. Имеются сообщения о применении металлоценовых систем при промышленном получении двойных и тройных этилен-пропиленовых сополимеров.

Глубокое понимание механизма стереорегулирования, достигнутое в настоящее время, позволяет

синтезировать металлокомплексные катализаторы для гомо- и сополимеризации олефинов, а также получать широкую гамму материалов с различной структурой, с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и свойствами.

В связи с развитием промышленных процессов (растворных, суспензионных, газофазных) для производства полимеров общего назначения большой цикл работ [62, 85, 173] направлен на создание математических моделей непрерывных процессов по производительности и качеству. Рассмотрено влияние массо- и теплопереноса на ММР полимеров и композиционный состав сополимеров. Особое внимание уделено выявлению причин, обусловливающих увеличение полидисперсности полиолефинов (ММР больше двух). Разработаны методы постполимеризационной модификации свойств материалов [151]. Для улучшения перерабатываемости синдиотактического ПП рекомендовано введение веществ, ускоряющих процессы кристаллизации, и использование смесей синдиотактического ПП с изотактическим ПП или СКЭП. Установлена возможность модификации свойств ПП при обработке высокочастотной плазмой [174].

Применение металлоценов позволило реализовать ряд новых процессов: производство этилен-октен- и этилен-норборнен-эластомеров, сополимеров этилена со стиролом, норборненом, CO, циклическими олефинами, синтез синдиотактического полистирола, оптически активных олигомеров [2]. Разрабатывают альтернативные каталитические системы на основе соединений Fe, Ni [175, 176]. Однако по широте возможностей металлоценовые системы превосходят все известные в настоящее время катализаторы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999; Chem. Revs. 2000. V. 100. № 4.
2. *Kaminsky W.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. P. 1413.
3. *Kaminsky W., Arndt M.* // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 127. P. 143.
4. *Kaminsky W.* // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. P. 3907.
5. *Brintzinger H.H., Fischer D., Mülhaupt R., Rieger B., Waymouth R.* // Angew. Chem. Engl. 1995. V. 34. P. 1143.
6. Ziegler Catalysts / Ed. by Fink G., Mülhaupt R., Brintzinger H.H. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
7. *Soga K., Shiono T.* // Prog. Polym. Sci. 1997. V. 22. P. 1503.
8. *Дьячковский Ф.С., Цветкова В.И.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 4. С. 534.
9. *Коррадини П., Гуерра Г.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1.
10. *Кренцель Б.А., Нехаева Л.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1607.
11. *Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H.* // Angew. Chem. 1955. B. 67. № 19. S. 426; № 20. S. 541.
12. *Natta G.* // Angew. Chem. 1956. B. 68. S. 393.
13. *Böhm L.L., Berthold J., Enderle H.-F., Fleissner M.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 3.
14. *Simonazzi T.* // Proc. Conf. "Polypropylene. Past, Present and Future: the challenge continues". Ferrara, Italy, 1998. P. 115.
15. *Galli P., Cecchin G., Chadwick J.C., Del Duca D., Veccelio G.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 14.
16. *Sergeev S.A., Bukatov G.D., Zakharov V.A., Moroz E.M.* // Makromol. Chem. 1983. B. 184. № 9. S. 2481.
17. *Аладышев А.М., Исиченко О.Р., Недорезова П.М., Цветкова В.И.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1708.
18. *Albizatti E., Giannini U., Morini G., Galimberti M., Barino Z., Scordamaglia R.* // Macromol. Symp. 1995. V. 89. P. 73.
19. *Дьячковский Ф.С., Новокшонова Л.А.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
20. *Галашина Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Ениколопов Н.С.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 620.
21. *Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дубникова И.Л., Дьячковский Ф.С.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1637.
22. *Галашина Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 640.
23. *Nedorezova P.M., Galashina N.M., Tsvetkova V.I., Sukhova T.A., Saratovskikh S.L., Babkina O.N., Dyachkovskii F.S.* // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. № 9. P. 1161.

24. *Новокшонова Л.М., Мешкова И.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.

25. *Kissin Iu.V.* Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts. New York; Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1985.

26. *Busico V., Cipullo R., Corradini P.* // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 4. P. 1079.

27. *Natta G.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. V. 8. P. 589.

28. *Sacchi M., Tritto I., Locatelli P.* // Progr. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 33.

29. *Breslow D.S., Newburg N.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 5072.

30. *Зефирова А.К., Шилов А.Е.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 136. № 3. С. 599.

31. *Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С.* Координация и катализ. М.: Мир., 1980.

32. *Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С.* // Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.

33. *Dyachkovskii F.S., Shilova A.K., Shilov A.E.* // J. Polym. Sci. Part. C. 1967. № 16. P. 2333.

34. *Grigoryan E.A., Dyachkovskii F.S., Shilov A.E.* // Int. Symp. on Macromolecular Chemistry. Budapest, 1969. V. 2. Ser. 4. P. 13.

35. *Фушман Э.А., Цветкова В.И., Чирков Н.М.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 164. № 5. С. 1085.

36. *Belov G.P., Kuznetsov V.I., Solovyeva T.I., Chirkov N.M., Ivanchev S.S.* // Makromol. Chem. 1970. B. 140. S. 213.

37. *Белов Г.П., Распопов Л.Н., Лисицкая А.П., Цветкова В.И., Чирков Н.М.* // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 9. С. 1568.

38. *Reichert K.H., Schoetter E.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 57. P. 74.

39. *Waters J.A., Mortimer G.A.* // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. P. 895, 1827.

40. *Шилов А.Е., Шилова А.К., Бобков Б.Н.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 11. С. 1688.

41. *Степовик Л.П., Шилова А.К., Шилов А.Е.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148. № 1. С. 122.

42. *Сахаровская Г.Б., Корнеев Н.Н., Попов А.Ф., Лариков Е.И.* // Журн. орган. химии. 1964. Т. 34. № 10. С. 3435.

43. *Andersen A.A., Cordes H.G., Herwig J., Kaminsky W., Merck A., Mottweiler R., Pein J., Sinn H., Wollmer H.* // Angew. Chem. Engl. 1976. V. 15. P. 630.

44. *Sinn H., Kaminsky W.* // Adv. Organomet. Chem. 1980. V. 18. P. 99.

45. *Sinn H., Kaminsky W., Volmer H., Woldt R.* // Angew. Chem. Engl. 1980. V. 92. P. 396.

46. *Корнеев Н.Н., Храпова И.М.* // Химия органоалюмоксанов. М.: НИИТЭХим, 1984.

47. *Корнеев Н.Н.* // Металлоорганические катализаторы в процессах полимеризации и олигомеризации. М.: НИИТЭХим, 1988. С. 110.

48. *Nekhaeva L.A., Krentsel B.A., Marian V. P., Vyshinskaya L.L., Khrapova I.M., Pollonskii A.V., Korneev N.N.* // Organomet. Chem. 1991. V. 406. № 1/2. P. 139.

49. *Ewen J.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 6355.

50. *Kaminsky W., Külper K., Brintzinger H.H., Wild F.R.* // Angew. Chem. 1985. B. 97. S. 507.

51. *Ewen J.A., Jones R.L., Razavi A., Ferrara J.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 6255.

52. *Ewen J.A., Elder M.J., Jones R.I., Haspeslagh I., Atwood J.L., Bott S.G., Robinson K.* // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. 48/49. P. 253.

53. *Ewen J.A.* // Macromol. Symp. 1995. V. 89. P. 181.

54. *Ewen J.A., Jones R.L., Elder M.J., Rheingold A.L., Liable-Sands L.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 10786.

55. *Spaleck W., Küber F., Winter A., Rohrmann J., Bachmann B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F.* // Organometallics.1994. V. 13. № 3. P. 954.

56. *Spaleck W., Antberg M., Aulbach M., Bachmann B., Dolle V., Hafka S., Kuber F., Rohrmann J., Winter A.* // Ziegler Catalysts / Ed. by Fink G., Mülhaupt R., Brintzinger H.H. Berlin: Springer-Verlag, 1995. P. 87.

57. *Herfert N., Fink G.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 66. P. 157.

58. *Sinclair K., Wilson R.* // Chem. Ind. 1994. November. P. 857.

59. *Keii T.* Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization. Tokyo: Kodansha, 1972.

60. *Novokshonova L.A., Kovaleva N. Yu., Gavrilov Yu.A., Krasheninnikov V. G., Leipunskii I.O., Lhigach A.N., Larichev M.N., Chebunin M.V.* // Polym. Bull. 1997. V. 39. P. 59.

61. *Цветкова В.И., Чирков Н.М., Мешкова И.Н., Фирсов А.П., Новокшонова Л.А., Фушман Э.А., Лисицин Д.М., Варади Е., Белов Г.П., Визен Е.И.* // Проблемы кинетики и катализа. 1967. Т. 12. С. 253.

62. *Soares J.B.P., Hamielec A.E.* // Polym. React. Eng. 1995. V. 3. № 2. P. 131.

63. *Bochmann M.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996. P. 255.

64. *Mashima K., Nakayama Y., Nakamura A.* // Adv. Polym. Sci. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1997. V. 133.

65. *Alt H.G.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. P. 1703.

66. *Resconi L., Piemontesi F., Camurati I., Sudmeijer O., Nifant'ev I.E., Ivchenko P. V., Kuz'mina L.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 10. P. 2308.

67. *Nifant'ev I.E., Churakov A.V., Urazowskii I.F., Mkoyan Sh.G., Atovmyan L.O.* // Organomet. Chem. 1992. V. 435. P. 37.

68. *Razavi A., Atwood J.L.* // Organomet. Chem. 1993. V. 459. P. 117.

69. *Nifant'ev I.E., Ivchenko P. M., Kuz'mina L.G., Luzikov Yu.N., Sitnikov A.A., Sizan O.E.* // Syntesis. 1997. P. 469.

70. *Nifant'ev I.E., Ivchenko P. M.* // Organometallics. 1997. V. 16. P. 713.

71. *Воскобойников А.Е., Агарков А.Ю., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 3. С. 765.

72. *Nedorezova P. M., Tsvetkova V. I., Bravaya N.M., Savinov D.V., Dubnikova I.L., Borzov M.V., Krutko D.P.* // Polimery. 1997. V. 42. № 10. P. 599.

73. *Spaleck W., Aulbach M., Bachmann B., Külber F., Winter A.* // Macromol. Symp. 1995. V. 89. P. 237.

74. *Rufanov K.A., Artomonov E.V., Kazennova N.B., Kotov V. V., Khvorost A.A., Lemenovsky D.A.* // J. Organomet. Chem. 1997. V. 536/537. P. 361.

75. *Mallin D.T., Rausher M.D., Lin Y.D., Dong S., Chien J.S.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 2030.

76. *Miyake S., Bercaw J.E.* // J. Mol. Cat. A. 1998. V. 128. P. 29.

77. *Kashiwa N., Kojoh Shin-ichi, Imuta Jun-ichi, Tsutsui T.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 30.

78. *Cam D., Giannini U.* // Makromol. Chem. 1992. B. 193. S. 1049.

79. *Diamond G.M., Jordan R.F., Petersen J.L.* // Organometallics. 1996. V. 15. № 19. P. 4030, 4045.

80. *Schaverien C.J., Ernst R., Schut P., Skiff W.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120 № 38. P. 9945.

81. *Kato T., Uchino H., Iwama N., Imaeda K., Kashimoto M., Osano Y., Sugano T.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 192.

82. *Ewen J.A., Jones R.L., Elder M.J.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 150.

83. *Fierro R., Yu Z.-T., Rausch M.D., Dong S., Alvarez D., Chien J.C.W.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32 P. 661.

84. *Chien J.C.W., Rausch M.D.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 446.

85. *Wang Wen-Jun, Jan D., Charpentier P.A., Zhu S., Hamielec A.E., Sayer B.G.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. N 11. P. 2409.

86. *Morse P.M.* // Chem. Eng. 1998. July. P. 11.

87. *Sinn H., Kaminsky W.* // Adv. Organomet. Chem. 1980. V. 18. P. 99.

88. *Sinn H., Schimmel I., Ott M., Thienen N., Harder A., Hagendorf W., Heitmann B., Haupt E.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 105.

89. *Eilertsen J.L., Rytter E., Ystenes M.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 136.

90. *Zakharov I.I., Zakharov V. A., Zhidomirov G.M.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 129.

91. *Tritto I., Mealares M.C., Sacchi M.C., Locatelli P.* // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 3963.

92. *Захаров В.А., Талзи Е.П., Захаров И.И., Бабушкин Д.Э., Семиколенова Н.В.* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 6. С. 926.

93. *Belov G.P., Korneev N.N.* // Macromol. Symp. 1995. V. 97. P. 63.

94. *Kaminsky W.* // Macromol. Symp. 1995. V. 97. P. 79.

95. *Kaminsky W., Steiger* // Polyhedron. 1998. V. 7. P. 2375.

96. *Хрущ Н.Е., Дьячковский Ф.С.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 2. С. 327.

97. *Khrushch N.E., Bravaya N.M.* // J. Molec. Cat. 2000. V. 156. № 1/2. P. 69.

98. *Belov G.P., Gyulymian H.R., Khrapova I.M., Maryin V.P., Korneev N.N.* // J. Molec. Cat. A. 1997. V. 115. P. 155.

99. *Galimberti M., Destro M., Fusco O., Piemontesi F., Camurati J.* // Macromolecules. 1992. V. 32. P. 258.

100. *Cilar J., Mejzlik J., Hamrik O.* // Makromol. Chem. 1978. B. 179. S. 255.

101. *Clark C., Dennis M.* Pat. 5086024 USA. 1992.

102. *Dyachkovsky F.S.* // Catalyst Disigh for Tailor Made Polyolefins / Ed. by Soga K., Terano M. Tokyo: Kodasha, 1994. P. 201.

103. *Ewen J.A.* // J. Molec. Cat. A. 1998. V. 128. P. 103.

104. *Fusco R., Longo L., Masi F., Garbassi F., Jordan R.F.* // Adv. Organomet. Chem. 1991. V. 32. P. 325.

105. *Fusco R., Longo L., Masi F., Garbassi F.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7673.

106. *Eisch J.J., Piotrowski A.M., BrownStein S.K., Gabe E.J., Lee F.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 7219.

107. *Tritto J., Donetti R., Sacchi M.C., Locatelli P., Zannoni G.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 2. P. 264.

108. *Chien J.C.W., Song W., Rausch M.D.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 12. P. 3239; J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. P. 2387.

109. *Song W., Yu Z., Chien J.C.W.* // J. Organomet. Chem. 1996. V. 512. P. 139.

110. *Jia L., Yang X., Stern C.L., Marks T.J.* // Organometallis. 1997. V. 16. № 5. P. 842.

111. *Deck P.A., Beswick C.L., Marks T.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 8. P. 1773.

112. *Kim I., Jordan R.F.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 1. P. 489.

113. *Diamond G.M., Jordan R.F., Petersen J.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 8024.

114. *Ribeiro M.R., Deffieux A., Portela M.F.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 4. P. 1224.

115. *Chien Y.C.W.* // Topics in Catalysis. 1999. V. 7. P. 23.

116. *Giardelli F., Altomare A., Michelotti M., Arribas G., Bronco S.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 358.

117. *Ko Y.S., Seo T.S., Hong D.S., Woo S.I.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 368.

118. *Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Ладыгина Т.А., Ковалева Н.Ю., Новокшонова Л.А.* // Полимеры 2000. Сб. статей. М.: ИХФ РАН. 2000. Т. 1. С. 8.

119. *Chukanova O.M., Babkina O.N., Rishina L.A., Nedorezova P.M., Bravaya N.M.* // Polimery 2000. V. 45. № 5. P. 328.

120. *Pieters P.J.J., van Beek J.A.M., van Tol M.F.A.* // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1995. V. 16. P. 463.

121. *Coevoet D., Cramail H., Deffieux A.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 4. P. 1451, 1459; 1999. V. 200. № 5. P. 1208; *Pedeutour Y.-N., Coevoet D., Cramail H., Deffieux A.* // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 5. P. 1215.

122. *Bochmann M., Langaster S.* // Organometallics. 1993. V. 12. P. 3856.

123. *Kim I., Jordan R.F.* // Polym. Bull. 1997. V. 39. P. 325.

124. *Chan M.S.W., Vanka K., Rye C.C., Ziegler T.* // Organometallics. 1999. V. 18. № 22. P. 4625.

125. *Yoshida T., Koga N., Morokuma K.* // Organometallics. 1995. V. 14. P. 746.

126. *Львовский В.Э., Фушман Э.А., Дьячковский Ф.С.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 8. С. 1864.

127. *Фушман Э.А., Марголин А.Д., Лалаян С.С., Львовский В.Э.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 1589.

128. *King W.A., Di Bella S., Gulino A., Lanza G., Fragala I.L., Stern C.L., Marks T.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 355.

129. *Фушман Э.А., Лалаян С.С., Львовский В.Э., Марголин А.Д.* // Полимеры 2000. Сб. статей. М.: ИХФ РАН. 2000. Т. 1. С. 50.

130. *Cavalla L., Guerra G.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 2729.

131. *Lohrenz J.C.W., Woo T., Fan L., Ziegler T.* // J. Organomet. Chem. 1995. V. 497. P. 91.

132. *Нехаева Л.А., Кренцель Б.А., Марьин В.П., Храпова И.М., Ходжаева В.Л., Микая А.И.* // Нефтехимия. 1991. Т. 31. № 2. С. 209.

133. *Нехаева Л.А.* // Полиуглеводороды. М.: ИНХС СССР, 1991. С. 110.

134. *Janiak C., Versteeg U., Lange K.C.H., Weimann R., Hahn E.* // J. Organomet. Chem. 1995. V. 501. P. 219.

135. *Бравая Н.М., Стрелец В.В., Джабиева З.М., Бабкина О.Н., Марьин В.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 8. С. 1535.

136. *Панин А.Н., Бабкина О.Н., Бравая Н.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 2. С. 301.

137. *Miri M., Hetzer D., Miles A., Pecak M., Riscili B.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 510.

138. *Farina M.D., Silvestro G., Sozzani P.* // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 946.

139. *Rieger B., Reinmuth A., Roll W., Britzinger H.H.* // J. Mol. Cat. 1993. V. 82. P. 67.

140. *Цветкова В.И., Недорезова П.М., Бравая Н.М., Савинов Д.В., Дубникова И.Л., Оптов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 1.

141. *Aladyshev A.M., Tsvetkova V. I., Nedorezova P. M., Optov V.A., Ladygina T.A., Savinov D.V., Borzov M.V., Krut'ko D.P., Lemenovskii D.A.* // Polimery. 1997. V. 42. № 10. P. 595.

142. *Недорезова П.М., Цветкова В.И., Бравая Н.М., Савинов Д.В., Оптов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 901.

143. *Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Aladyshev A.M., Savinov D.V., Dubnikova I.L., Optov V.A., Lemenovskii D.A.* // Polimery. 2000. V. 45. № 5. P. 333.

144. *Недорезова П.М., Цветкова В.И., Аладышев А.М., Клямкина А.Н., Савинов Д.В., Оптов В.А., Леменовский Д.А.* // Полимеры 2000. Сб. статей. М.: ИХФ РАН. 2000. Т. 1. С. 86.

145. *Chen Y.X., Stern L., Marks T.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 10. P. 2582.

146. *Jungling S., Mulhaupt R., Stehling U., Brintzinger H.H., Fischer D., Langhauster F.* // Macromol. Symp. 1995. V. 97. P. 205.

147. *Carvill A., Tritto I., Locatelli P., Sacchi M.C.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7056.

148. *Resconi L.* // J. Molec. Catalysis. A. 1999. V. 146. № 1–2. P. 167.

149. *Razavi A., Peters L., Nafpliotis L.* // J. Molec. Catal. A. 1997. V. 115. P. 129.

150. *Razavi A., Bella V., Y. De Brauweer, Hortmann K., Lambrecht M., Miserque O., Peters L., S. Van Belle* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 236.

151. *Shiomura I., Konno M., Inoue N., Yokote M., Akiyama, Asanuma T., Sugimoto R., Kimura S., Abe M.* Catalyst Design for Tailors-Made Polyolefins / Ed. Soga K., Terano M. Tokyo: Kodasha, 1994. P. 32.

152. *Hagihara H., Shiono T., Ikeda T.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 16. P. 4783.

153. *Kaminsky W., Werner R.* // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 179.

154. *Kleinschmidt R., Y. Van der Leek, Reffke M., Fink G.* // J. Molec. Catal. A. 1999. V. 148. P. 29.

155. *Vander Leek Y., Andermund K., Reffke M., Kleinschmidt R., Goretzki R., Fink G.* // Chem. Eur. J. 1997. V. 3. P. 585.

156. *Chien J.C.W., Llinas G.H., Rausgh M.D.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. № 12. P. 2601.

157. *Corrigan J.F., Collins S.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 11. P. 3779.

158. *Coates G.W., Waymouth R.M.* // Science. 1995. V. 267. № 5195. P. 217.

159. *Kravchenko R., Masood A., Waymouth R.M., Myers C.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 9. P. 2039.

160. *Hu Y., Carlson S.D., Fuller G.G., Waymouth R.M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 10. P. 3334.

161. *Canich J.A.* Pat. 5723560 USA. 1998.

162. *Krentsel B.A., Kissin Y.V., Kleiner V.J., Stotskaya L.L.* // Polymers and Copolymers of Higher Alfa-olefines: Chemistry Technology, Application. Munich etc. Hanser; Cincinnati, Gardner. 1997.

163. *Kaminsky W., Schauwienold A.M., Freidanck F.* // J. Mol. Cat. A. 1996. V. 112. P. 37.

164. *Fries A., Mise T., Matsumoto A., Ohmori H., Wakatsuki Y.* // Chem. Commun. 1996. P. 783.

165. *Suzuki N., Mise T., Yamguchi Y., Chihara T., Ikegami Y., Ohmori H., Matsumoto A., Wakatsuki Y.* // J. Organomet. Chem. 1998. V. 560. P. 47.

166. *Иванчев С. С., Бадаев В.К., Иванчева Н.И., Будтов В.П., Хайкин С.Я., Леменовский Д.А.* // Высокомолек. соед. 2000. Т. 42. № 2. С. 200.

167. *Shaffer T.D., Ashbaugh J.R.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. P. 329.

168. *Carr A.G., Dawson D.M., Bochmann M.* // Macromol. Rapid. Commun. 1998. V. 19. № 4. P. 205.

169. *Kennedy J.P., Pi Z., Jacob S.* // 75 Anniversary Year PMSE Polym. Mat. Science and Eng. Anaheim California. 1999. V. 80. P. 495.

170. *Galemberti M., Destro M., Fusco O., Piemotesi F., Camurati I.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 2. P. 258.

171. *Yu Z., Margues M., Rausch M.D., Chien J.C.W.* // J. Polym. Sci. Part A. 1995. V. 33. P. 2795; *Иванчев С.С., Бадаев В.К., Иванчева Н.И., Хайкин С.Я., Поляков А.А., Воскобойников А.З., Леменовский Д.А.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12.

172. *Galli P., Collins G., Sgarzi P., Baruzzi G., Marchetti E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 66. № 9. P. 1831.

173. *Stevens J.C.* // 11 Int. Congr. on Catalysts – 40 Anniversary Studies in Surface Science and Catalysts. Amsterdam: Elsevier, 1996. V. 101. P. 11.

174. *Rishina L.A., Visen E.I., Sosnovskaya L.N., Lodygina T.A., Shibryaeva L.S., Veretennikova A.A., Gilman A.B.* // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 7. P. 1013.

175. *Britovsek G.J.P., Gibson V.C., Wass D.F.* // Angew. Chem. Engl. 1999. V. 38. P. 428.

176. *Younkin T.R., Connor E.F., Henderson J.I., Friedrich S.K., Grubbs R.H., Bansleben D.A.* // Science. 2000. V. 287. P. 460.

Metallocene Catalysis in Polymerization of α-Olefins

V. I. Tsvetkova

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—The review primarily concerns the mechanisms of catalytic and stereospecific action and the nature of active centers in the polymerization of olefins in the presence of metallocene catalysts. The main synthetic routes to obtaining polymers with different structure, molecular mass characteristics, and valuable properties are considered.