

УДК 541.64:547.256.2

## ЭФФЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕР-ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2003 г. О. М. Чуканова\*, С. Л. Саратовских\*, О. Н. Бабкина\*,  
Л. А. Ришина\*\*, П. М. Недорезова\*\*, Н. М. Бравая\*

\*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл.

\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 24.12.2002 г.  
Принята в печать 10.04.2003 г.

На полимерной подложке – ПЭ с привитой полиакриловой кислотой, обработанной полиметилалюмоксаном, сформированы активные катализаторы полимеризации пропилена на основе дихлоридных производных цирконоценов  $C_2$ -симметрии и боратов. Показано, что природа алюмоксана влияет на активность каталитической системы: при синтезе алюмоксана на поверхности носителя активность катализаторов возрастает. Исследовано влияние природы цирконоцена и бората на каталитические свойства системы, содержащей триизобутилалюминий в качестве сокатализатора. Показано, что изменение условий полимеризации (жидкий пропилен или сuspензия в гептане) не влияет на кинетику полимеризации, характеризующуюся стационарной скоростью поглощения мономера. Приводятся данные по гранулометрическим свойствам, ММ, температуре плавления, изотактичности полимера, полученного на разных каталитических системах.

Интерес к синтезу стереорегулярного ПП с помощью металлоценовых комплексов IVB группы восходит к середине 80-х годов, ко времени открытия механизма стереохимического контроля полимеризации пропилена гомогенными катализитическими системами на основе мостиковых металлоценов  $C_2$  и  $C_3$  симметрии [1–3]. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал и получены расчетные данные, позволившие приблизиться к пониманию ключевых стадий полимеризации и сопутствующих реакций, механизмов стерео- и региоселективности в ходе полимеризации  $\alpha$ -олефинов, эффекта лигандного окружения центрального иона металла на каталитическую активность и стереоселективность активного центра [4–7]. Однотипность активных центров, формирующихся из металлоценового комплекса-предшественника под действием активаторов (полиметилалюмоксана (МАО), перфторфенилборанов и боратов) в значительной мере определяет прогресс в этой области гомогенного катализа [8]. Варьируя состав,

E-mail: nbravaya@cat.icp.ac.ru (Бравая Наталья Михайловна).

структурную и тип симметрии металлоценов, можно селективно, в отличие от традиционных катализаторов циглеровского типа, получать ПП с различной микроструктурой: изотактический, синдиотактический, гемиизотактический, атактический, стереоблочный [4].

Для использования металлоценовых катализитических систем в промышленных газофазных и супензионных процессах, проводимых в среде жидкого мономера или растворителях на основе предельных углеводородов, необходима гетерогенизация таких катализаторов. Несмотря на значительное число публикаций в этой области, исследование нанесенных металлоценовых катализитических систем идет медленнее, чем гомогенных.

Ранее [9] мы показали, что на полимерном носителе ПЭ-привитая ПАК/МАО (МАО на ПАК, привитой к ПЭ) с иммобилизованным цирконоцено  $rac\text{-}Me_2Si(2\text{-}Me,4\text{-}PhInd)_2ZrCl_2$  формируются изоспецифические катализаторы полимеризации пропилена, активируемые триизобутилалюминием (ТИБА). Модификация такого катализатора

солью бора  $\text{Me}_2\text{PhHNB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  приводила к стабилизации кинетики полимеризации и изменению изотактичности ПП, что свидетельствовало об изменении структуры активного центра под действием бората. Для этих катализитических систем наблюдали рост ММ и изотактичности полимера при увеличении температуры полимеризации. В данной работе мы сообщаем о синтезе новых нанесенных катализаторов, получаемых поэтапно созданием МАО-подобного покрытия (МАО-1) непосредственно на поверхности частиц носителя реакцией функциональных групп привитой акриловой кислоты с продуктами гидролиза триметилалюминия и последующей фиксацией металлоциена и бората. Одна из задач настоящего исследования – изучить влияние условий полимеризации, природы цирконоцена и соли бора на действие ряда изоспецифических катализаторов полимеризации пропилена, закрепленных на ПЭ с привитой полиакриловой кислотой (ПЭ–привитая ПАК) с синтезированным на поверхности *in situ* МАО. Иммобилизованные цирконоцены: *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me}, 4\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**1**), *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**2**), *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$  (**2Me**), *rac*- $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  (**3**); модифицирующие бораты:  $\text{Me}_2\text{PhHNB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**B1**),  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**B2**).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цирконоцены **1**, **2**, **3**, бораты **B1**, **B2** (“Boulder Scientific Co.”) и МАО (“Witco”, 10%-ный раствор в толуоле) использовали без дополнительной очистки.

Диметилированный цирконоцен **2Me** получали алкилированием исходного дихлоридного комплекса по стандартным методикам [10]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta = 1.31$  (s, 6H, Me-Zr),  $\delta = 1.08$  (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{-Si}$ ),  $\delta = 2.05$  (s, 6H, 2-MeInd),  $\delta = 6.75$  (s, 2H, Ind( $\text{C}_5$ )),  $\delta = 6.91$  (t, 2H, Ind( $\text{C}_6$ )),  $\delta = 7.10$  (t, 2H, Ind( $\text{C}_6$ )),  $\delta = 7.33$  (d, 2H, Ind( $\text{C}_6$ )),  $\delta = 7.53$  (d, 2H, Ind( $\text{C}_6$ )).

Характеристики носителя (ПЭ с привитой ПАК) и методика его синтеза описаны в работе [9].

Растворители (толуол и гептан) очищали по стандартной методике, затем осушали перегонкой над  $\text{LiAlH}_4$  и активированными молекулярными ситами 4–5 Å.

Синтез иммобилизованных катализаторов проводили следующим образом: носитель откачивали в вакууме при 90–100°C в течение 3 ч, затем к суспензии носителя в толуоле добавляли раствор МАО (около 3 мл 10%-ного раствора МАО на 1 г носителя) и перемешивали 2 ч при 30°C. Обработанный таким образом носитель фильтровали и промывали толуолом до отсутствия следов МАО в толуоле, затем добавляли необходимое количество цирконоцена в виде раствора в толуоле, перемешивали 30 мин при 30°C и фильтровали. Толуол откачивали, катализатор промывали сухим гептаном при 50°C.

Синтез МАО на ПЭ–привитая ПАК (МАО-1) проводили следующим образом: в активированный носитель добавляли воду в атмосфере аргона (около 0.1 г на 1 г носителя), охлаждали жидким азотом и добавляли раствор  $\text{AlMe}_3$  в толуоле ((4–6)  $\times 10^{-3}$  моль на 1 г носителя), перемешивали при медленном нагревании до комнатной температуры и выдерживали 4–6 ч. Носитель фильтровали и трижды промывали толуолом, затем вводили раствор цирконоцена в толуоле, перемешивали 30 мин при 30°C и фильтровали. Толуол откачивали, катализатор промывали сухим гептаном при 50°C.

Для модификации катализатора солью бора после добавления раствора цирконоцена вводили раствор бората **B1** или **B2** в толуоле при соотношении  $\text{B} : \text{Zr} = 1 : 1$ , суспензию фильтровали, откачивали толуол в вакууме и промывали катализатор гептаном. Содержание циркония в катализаторе определяли методом плазменного фотоэлектронного анализа.

Полимеризацию пропилена в суспензии с гептаном осуществляли в стальном реакторе объемом 500 см<sup>3</sup> при давлении пропилена 6 атм. Предварительно реактор откачивали 1 ч при 90°C, затем охлаждали до нужной температуры, добавляли при перемешивании гептан (150 мл) и раствор ТИБА в гептане расчетной концентрации. После подачи пропилена и установления равновесия в системе вводили катализатор, разбивая ампулу с иммобилизованным цирконоценом. Методика полимеризации пропилена в среде жидкого мономера описана в [11].

ММ полимеров определяли по вязкости растворов ПП в декалине при 135°C и рассчитывали

Полимеризация пропилена на иммобилизованных на полимерном носителе ПЭ-привитая ПАК катализаторах, содержащих цирконоцены 1, 2, 2Me, 3 и бораты В1 и В2 (сокатализатор ТИБА, [ТИБА] =  $(7\text{--}10) \times 10^{-3}$  моль/л)

Опыт, №	Каталитическая система	$[Zr] \times 10^5$ , моль/г	$V_p(V_r)$ , мл	$p_n$ , атм	$T_{\text{пол.}}$ , °C	$t_{\text{пол.}}$ , мин	$Y_{\text{ПП}}$ , г	$P_{\text{ПП}}/P_{\text{кат.}}$ , г/г·ч	$w/(m_{Zr}[C_3H_6])$ , (кг ПП л)/(моль <sup>2</sup> мин)	$M_\eta$ , кг/моль	$T_{\text{пп.}}$ , °C	$D_{998}/D_{973}$
1	MAO/1/B1	1.7	500(150)	6	50	60	12	80	69	340	—	0.93
2	MAO-1/1/B1	1.8	500(150)	6	50	60	18.4	184	150	250	149	0.95
3	MAO-1/1/B1	1.8	500(150)	6	70	6	16.2	3500	4700	200	156	0.996
4	MAO/1/B1	1.7	420	жидкий пропилен	40	60	67	776	64	300	—	0.92
5	MAO-1/1/B1	1.8	420	То же	50	14	115	6200	507	300	154	0.97
6	MAO-1/1/B2	1.4	420	То же	50	60	77	2030	211	320	—	0.94
7	MAO-1/2/B1	1.7	500(150)	6	50	60	36	450	390	100	146	0.86
8	MAO-1/2Me/B1	2	500(150)	6	50	20	18.5	740	546	—	—	0.86
9	MAO-1/2/B1	1.7	420	жидкий пропилен	50	45	116	3440	300	73	146	0.88
10	MAO-1/3/B1	1.5	420	То же	50	22	60	1090	106	24	139	0.84

Примечание.  $V_p$  – объем реактора,  $V_r$  – объем гептана, используемого в полимеризации;  $p_n$  – давление пропилена;  $T_{\text{пол.}}$  – температура полимеризации;  $t_{\text{пол.}}$  – время полимеризации;  $Y_{\text{ПП}}$  – выход изотактического полипропилена в граммах;  $P_{\text{ПП}}/P_{\text{кат.}}$  – выход полимера с грамма катализатора;  $w$  – скорость полимеризации, приведенная к молям переходного металла и концентрации пропилена.

по уравнению Марка–Куна–Хаувинка с коэффициентами  $\alpha = 0.77$ ,  $K = 1.58 \times 10^{-4}$ .

Индекс макротактичности ПП определяли по соотношению интенсивностей полос 998 и 973 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах полимеров [12]. Спектры регистрировали на приборе IR-FTIR 1600. Пленки ПП готовили при 170°C под давлением с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные о каталитических свойствах модифицированных катализаторов на основе изоспецифического комплекса 1, иммобилизованного на ПЭ-привитая ПАК/МАО и ПЭ-привитая ПАК/МАО-1, приведены в таблице. Для анализа влияния различных факторов на активность катализаторов и свойства полимера использовали катализаторы с содержанием циркония на поверхности  $(1.4\text{--}2.0) \times 10^{-5}$  моль/г. Полимеризацию под действием цирконоценов 1, 2, 3 проводили как в среде жидкого пропилена, так и в суспензии в гептане. Во всех экспериментах сокатализатором служил ТИБА. Для исследования влияния природы металлоцена на свойства катализаторов и свойства полимера был использован ряд изоспе-

цифических цирконоценов 1, 2, 3. Влияние природы соли бора на действие каталитических систем было изучено на примере двух солей бора В1 и В2. В таблице также представлены некоторые свойства образующегося ПП: его ММ, индекс макротактичности, температура плавления.

Сравнение активности модифицированных катализаторов на основе цирконоцена 1, сформированных на подложках с MAO и MAO-1, показывает, что как в суспензии в гептане, так и в среде жидкого пропилена более активны системы с MAO-1. Это проявляется как в более высоких удельных выходах ПП, так и в приведенных скоростях полимеризации (ср. опыты 1, 2 и 4, 5 в таблице). ПП, полученный на катализаторах с применением MAO-1, характеризуется более высоким индексом макротактичности. Наиболее высокое значение индекса макротактичности ( $D_{998}/D_{973} \sim 1$ ) и температуры плавления полимера (156°C) получено при проведении полимеризации при 70°C (таблица, опыт 3).

Стационарная скорость полимеризации, приведенная к концентрации мономера, практически не изменяется для катализаторов MAO/1/B1 и MAO-1/2/B1 при изменении условий реакции от суспензии в гептане к жидкому пропилену (таблица, опыты 1, 4 и 7, 9). Для катализатора MAO-1/1/B1

наблюдается падение приведенной скорости полимеризации при переходе от жидкого пропилена к гептану (таблица, опыты 2, 5). Возможно, это связано с возникновением локальных перегревов при проведении полимеризации на этой высокоактивной каталитической системе, в большей мере проявляющихся в среде жидкого мономера. Повышение температуры полимеризации от 50 до 70°C в суспензии в гептане приводит к 30-кратному увеличению скорости полимеризации (таблица, опыты 2, 3). Вероятно, такое значительное возрастание скорости связано не столько с ускорением полимеризации при более высоких температурах, сколько с изменением свойств полимерной подложки.

Повышенная температура и локальные перегревы вследствие высокой экзотермичности реакции полимеризации создают условия для увеличения сегментальной подвижности макромолекул полимерного носителя, и иммобилизованный катализатор по свойствам приближается к гомогенному. Об этом свидетельствует также тот факт, что при повышении температуры полимеризации индекс макротактичности ПП не уменьшается, а растет и приближается к значениям макротактичности ПП, получаемого на гомогенном аналоге [13, 14]. Следует отметить, что в ходе полимеризации пропилена на иммобилизованном катализаторе при 70°C не происходит смывания катализатора с носителя: изотактический ПП образуется в виде гранул более крупного размера, чем при 50°C. Таким образом, использование полимерной подложки дало возможность получить активные каталитические системы, функционирующие при 70°C без разрушения частиц носителя и приближающиеся по своим свойствам к гомогенным катализаторам.

Ранее мы отмечали [9], что модификация нанесенных катализаторов боратом В1 приводит к изменению характера кинетических кривых поглощения пропилена. На модифицированных катализаторах в отличие от иммобилизованных комплексов без бората наблюдали поглощение мономера с постоянной скоростью. Представленные в настоящей работе модифицированные иммобилизованные каталитические системы также характеризуются стационарной скоростью поглощения пропилена как в суспензии в гептане, так и в среде жидкого пропилена. На рис. 1 приведены зависимости выхода полимера от времени

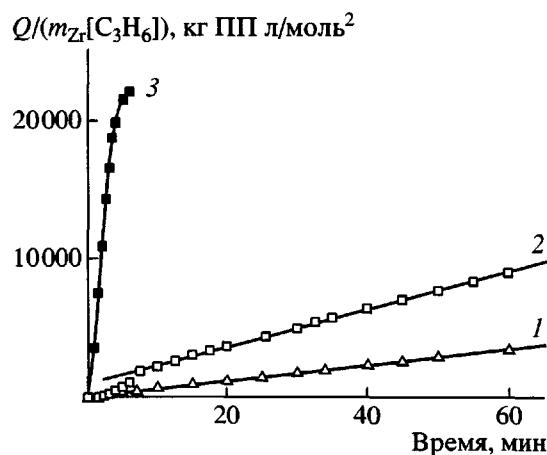


Рис. 1. Зависимость удельного выхода ПП, отнесенного к молям переходного металла и концентрации мономера, от времени на нанесенных катализаторах ПЭ-привитая ПАК/МАО-1/B1 (1) и ПЭ-привитая ПАК/МАО-1/1/B1 (2, 3) при температуре полимеризации 50 (1, 2) и 70°C (3) в гептане при давлении пропилена 6 атм (таблица, опыты 1–3).

при проведении полимеризации пропилена на ПЭ-привитая ПАК/МАО-1/B1 и ПЭ-привитая ПАК/МАО-1/1/B1 в суспензии в гептане. При 50°C при прочих равных условиях скорость полимеризации на катализаторе с МАО-1 в ~2 раза выше, чем с МАО. При повышении температуры от 50 до 70°C скорость полимеризации на каталитической системе ПЭ-привитая ПАК/МАО-1/1/B1 возрастает от 150 до 4700 (кг ПП л)/(моль<sup>2</sup> мин). При этом накопление ПП во времени идет с постоянной скоростью. Стационарный характер кинетики наблюдается и в среде жидкого мономера. Для примера на рис. 2 приведено изменение скорости полимеризации со временем для катализаторов ПЭ-привитая ПАК/МАО-1/B1 и ПЭ-привитая ПАК/МАО-1/1/B2. Во втором случае средняя скорость поглощения пропилена в ~4 раза выше. Следует отметить, что как в суспензии в гептане, так и в среде жидкого пропилена цирконоцен, закрепленный на носителе с МАО-1, дает более стереорегулярный ПП (таблица).

Различие в активности нанесенных катализаторов при разных способах формирования закрепленного МАО может быть вызвано по крайней мере двумя причинами. Первая – это различия в алкилирующей способности МАО и МАО-1. При формировании МАО-1 образуются в значительном количестве фрагменты  $-Al(Me)_2-O-$  наряду с фрагментами  $-Al(Me)-O-$  [15], а при за-

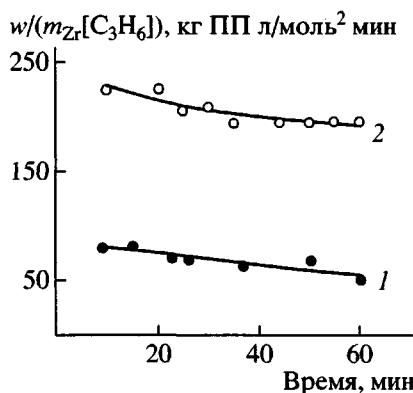


Рис. 2. Изменение скорости расходования пропилена, отнесенной к молярной концентрации мономера, со временем в среде жидкого пропилена на иммобилизованных катализаторах ПЭ-привитая ПАК/МАО-1/В1 (1) и ПЭ-привитая ПАК/МАО-1/В2 (2) (таблица, опыты 4, 6).

креплении на поверхности носителя МАО присутствуют только фрагменты второго типа. При достаточно высокой поверхностной плотности функциональных групп носителя алкилирующая способность закрепленного МАО должна быть ниже, чем в гомогенных катализитических системах и в системах с МАО-1 за счет расходования метильных групп МАО при закреплении на носителе в реакциях с функциональными группами последнего. В результате реакции цирконоцен-дихлорида с МАО-1, вероятно, происходит более полное алкилирование и, как следствие, более эффективное образование поверхностных активных центров. Использование диметильного производного цирконоцена приводит к повышению активности катализаторов с сохранением характера кинетики и свойств полимера. В таблице (опыты 7, 8) приведены данные по полимеризации на нанесенных катализаторах, сформированных на основе цирконоценов 2 и 2Ме. Во втором случае средняя скорость полимеризации возрастает в 1.5 раза, индекс изотактичности ПП не изменяется при переходе от дихлоридного к диметильному производному. Второй причиной может быть различие в строении поверхностных катализитических интермедиатов, определяющих прочность ионной пары, образующейся под действием активатора ( $[MAO-1 X^- \dots L_2 ZrMe^+]$  или  $[MAO X^- \dots L_2 ZrMe^+]$  – носитель,  $X = Me$  или  $Cl$ ). Различия катализитических свойств гомогенных систем в зависимости от типа лиганда  $X$  ( $Cl$ ,  $F$ ,  $Me$ ,

$CH_2Ph$  и т.п.) при прочих равных условиях отмечали в работах [16, 17].

Использование разных солей бора приводит к образованию иммобилизованных катализаторов, отличающихся активностью. Более активны катализитические системы с боратом В1, чем с В2 (таблица, опыты 5, 6). В последнем случае средняя скорость полимеризации в среде жидкого пропилена в 2 раза ниже. Наблюдаемое влияние природы соли бора на активность катализаторов свидетельствует об участии бората в формировании активного центра.

На примере трех различных цирконоценов мы исследовали их влияние на активность нанесенных катализитических систем и свойства образующегося ПП. Как следует из приведенных в таблице данных о скоростях полимеризации в среде жидкого пропилена, иммобилизованные изоспецифические катализаторы располагаются в ряд по активности  $1 > 2 > 3$  (таблица, опыты 5, 9, 10). Свойства образующегося ПП также изменяются при использовании разных цирконоценов: индекс изотактичности, ММ и температура плавления изменяются в ряду  $1 > 2 > 3$ . ПП с максимальной степенью изотактичности формируется с использованием иммобилизованного цирконоцена 1, как и в случае гомогенных аналогов [4].

ПП, полученный на нанесенных катализаторах различной природы как в среде жидкого пропилена, так и в суспензии с гептаном, имеет хорошие гранулометрические свойства: в реакторе не наблюдалось образования мелкодисперсного полимера, насыпной вес ПП составлял  $\sim 0.3$  г/см<sup>3</sup>.

Таким образом, на полимерном носителе ПЭ-привитая ПАК, обработанном МАО, сформированы активные катализаторы полимеризации пропилена на основе дихлоридов цирконоценов и перфторфенилборатов с ТИБА в качестве сокатализатора. Активность катализаторов возрастает при синтезе МАО непосредственно на поверхности носителя. Модифицированные солью бора катализаторы характеризуются стационарной скоростью полимеризации. При повышении концентрации мономера и температуры существенно возрастает средняя скорость полимеризации, что указывает на высокую чувствительность нанесенных катализитических систем на изменение условий полимеризации. Образующийся ПП имеет хорошие гранулометрические свойства, его ха-

рактеристики (ММ, температура плавления, изотактичность) зависят от структуры используемого цирконоцена.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wild F., Zsolnai L., Huttner G., Brintzinger H.-H. // J. Organomet. Chem. 1982. V. 232. P. 233.
2. Wild F., Wasiucionek M., Huttner G., Brintzinger H.-H. // J. Organomet. Chem. 1985. V. 288. P. 63.
3. Ewen J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 6355.
4. Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1253.
5. Coates G.W. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1223.
6. Leek Y., Angermund K., Reffke M., Kleinschmidt R., Goretzki R., Fink G. // Chem. Eur. J. 1997. V. 3. № 4. P. 585.
7. Ferreira M. L. // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. № 11. P. 250, 267.
8. Chen E. Y.-X., Marks T. J. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1391.
9. Чуканова О.М., Саратовских С.Л., Бабкина О.Н., Бравая Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1285.
10. Samuel E., Rausch M.D. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 6263.
11. Цветкова В.И., Недорезова П.М., Бравая Н.М., Савинов Д.В., Дубникова И.Л., Оптов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 389.
12. Kissin Y. V. Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts. New York: Springer Verlag, 1985.
13. Spaleck W., Antberg M., Rohrmann J., Witner J., Bachmann B., Kiprof P., Behm J., Herrmann W. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1992. V. 31. P. 1347.
14. Ewen J.A., Zambelli A., Longo P., Sullivan J.M. // Macromol. Rapid. Commun. 1998. V. 19. № 1. P. 71.
15. Ferreira M.L., Belelli P.G., Juan A., Domiani D.E. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 12. P. 1334.
16. Pédeutour J.-N., Cramail H., Deffieux A. // J. Mol. Catal., Chem. 2001. V. 176. № 1-2. P. 87.
17. Kaminsky W., Lenk S. // Macromol. Symp. 1997. V. 118. P. 45.

### Efficient Polymer-Immobilized Metallocene Catalysts for the Synthesis of Stereoregular Polypropylene

O. M. Chukanova\*, S. L. Saratovskikh\*, O. N. Babkina\*, L. A. Rishina\*\*,  
P. M. Nedorezova\*\*, and N. M. Bravaya\*

\*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

\*\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—Based on dichloride derivatives of zirconocenes with  $C_2$  symmetry and borates, active catalysts of propylene polymerization were formed on a polymer support, PE with a grafted poly(acrylic acid) treated with poly(methylaluminoxane). It was shown that the nature of aluminoxane affects the activity of the catalytic system: when aluminoxane is synthesized on the support surface, the activity of the catalyst increases. The influence of the nature of zirconocene and borate on the catalytic behavior of a system containing triisobutylaluminum as a cocatalyst was studied. Variation in the polymerization conditions (liquefied propylene or heptane suspension) was found not to affect the kinetics of polymerization, characterized by the steady-state rate of monomer consumption. Particle-size analysis of the polymers prepared using various systems is presented together with their molecular masses, melting temperatures, and isotacticity indices.