

УДК 541(128+64):542.52

ЭФФЕКТИВНЫЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА¹

© 2005 г. О. М. Чуканова, А. Н. Панин, Н. М. Бравая

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семёнова, 5

Поступила в редакцию 16.08.2004 г.

Принята в печать 04.03.2005 г.

На основе диметильных производных цирконоценов C_2 -симметрии и перфторфенилбората получены активные иммобилизованные на неорганическом (силикагель) и органическом (полисорб) носителях катализаторы для синтеза изотактического ПП. Полимеризация пропилена на иммобилизованных катализаторах в гептане протекает со стационарной скоростью в присутствии триизобутилалюминия. Полимер образуется в виде гранул, размер которых растет с увеличением удельного выхода полимера. Природа закрепленного цирконоцена влияет на активность каталитической системы и свойства образующегося ПП. Индекс макротактичности возрастает с повышением температуры полимеризации. Эффективные энергии активации полимеризации лежат в интервале 39–48 кДж/моль.

Создание иммобилизованных на полимерных и неорганических носителях металлоценовых катализаторов IVB группы для эффективного стереоселективного синтеза ПП является актуальной задачей, поскольку такие катализаторы могут быть использованы в промышленных процессах. Настоящая работа является продолжением начатых ранее исследований [1, 2] по разработке способов формирования активных нанесенных катализаторов для синтеза изотактического ПП. Из существующих в настоящее время путей синтеза иммобилизованных катализаторов можно выделить как наиболее перспективные те, которые приводят к формированию активного для координации и внедрения олефина компонента непосредственно на поверхности носителя. В этом случае в качестве сокатализатора можно использовать AlR_3 . Активация иммобилизованных катализаторов алкилами алюминия в отличие от полиметилалюмоксана (**МАО**) дает возможность получать полимер с хорошими гранулометрическими характеристиками [3, 4]. Реализация такого

подхода может осуществляться различными способами [5]: взаимодействием дихлоридов металлоценов с **МАО** непосредственно на поверхности носителя с формированием активных катионных катализических интермедиатов $L_2Zr^+Me...MAO^-X$ ($X = Cl$ или Me); последовательным синтезом методом “сборки” перфторфенилборатов на поверхности носителя или фиксации их через функциональный “покров” с последующим взаимодействием с диметильными производными цирконоценов с образованием на поверхности функционализированного носителя катионных комплексов типа $L_2Zr^+Me...B^-(C_6F_5)_4$; формированием катионных комплексов путем взаимодействия диметильных производных цирконоценов с перфторфенилборатами и их фиксации на носителе.

Наиболее распространен и широко представлен в литературе первый метод синтеза. Однако основным недостатком синтезированных таким образом иммобилизованных катализаторов является низкая активность из-за резкого уменьшения скорости полимеризации в ходе реакции. Иммобилизованные катализаторы, сформированные по второму методу, также характеризуются невысокой активностью (выход полимера составляет 100–200 г на 1 г носителя за 1 ч), хотя в патентной литературе сообщается о создании активных катализаторов, полученных путем последовательного синтеза перфторфенилборатов или

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32578) и в рамках программы фундаментальных исследований РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений” (Госконтракт № 10002-251/ОХНМ-04/125-131/200404-012).

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

боранов на поверхности как органических, так и неорганических носителей [6–8].

Третий способ синтеза иммобилизованных катализаторов, использованный в настоящей работе, представлен в литературе лишь одной публикацией [9], однако является весьма перспективным.

Ранее мы показали [1, 2], что введение боратов в каталитические системы с использованием обработанных МАО носителей и дихлоридов металлоценов приводит к изменению кинетики полимеризации. На модифицированных системах наблюдали стационарную скорость поглощения пропилена. В данной работе мы использовали диметильные производные цирконоценов *rac*-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrMe₂ (**1**), *rac*-Me₂Si(2-Me,4-PhInd)₂ZrMe₂ (**2**) для фиксации на поверхности в сочетании с перфторфенилборатом Ph₃C_B(C₆F₅)₄ (**B**), что дало возможность формировать нанесенные катализаторы без использования МАО. Цель работы – исследование влияния различных параметров каталитической системы и реакции полимеризации (таких, как природа подложки и цирконоцена, температура полимеризации, концентрация мономера) на кинетику накопления полимера, размер формирующихся частиц полимера и некоторые свойства ПП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводили в атмосфере сухого аргона или в вакууме. Растворители (толуол, гептан) очищали по стандартной методике, осушали перегонкой над активированными молекулярными ситами 4–5 Å.

Цирконоцины *rac*-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrCl₂, *rac*-Me₂Si(2-Me,4-PhInd)₂ZrCl₂ и борат Ph₃C_B(C₆F₅)₄ (“Boulder Scientific Co.”) использовали без дополнительной очистки. Синтез диметильных производных **1** и **2** проводили по стандартной методике [10], применяя эфирный раствор MeLi (“Aldrich”).

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на Фурьеспектрометре ЯМР DPX-200 фирмы “Bruker” с частотой 200.13 МГц. Спектры ЯМР ¹H цирконоценов в CD₂Cl₂ (сигнал остаточных протонов δ = 5.33 м.д.) **1**: (CD₂Cl₂; δ, м.д.; J, Гц): 7.52 (д, 4H, Ind, J = 8.8), 7.24 (т, 2H, Ind, J = 7.3), 6.88 (т, 2H, Ind, J = 8.3), 6.74 (с, 2H, Ind), 2.05 (с, 6H, Me-Ind), 1.08 (с, 6H, Me₂Si), -1.31 (с, 6H, Me-Zr); **2**: (CD₂Cl₂, δ

м.д.): 7.64–7.00 (м, 16H, PhInd, Ind), 6.97 (с, 2H, Ind), 2.10 (с, 6H, Me-Ind), 1.14 (с, 6H, Me₂Si), -1.22 (с, 6H, Me-Zr).

Для синтеза активных иммобилизованных катализаторов в данной работе использовали носители с большой удельной поверхностью (силикагель “Davison”, S_{уд} = 270 м²/г и полисорб “Реахим”, S_{уд} = 210 м²/г), позволяющие достигать высоких значений поверхностной концентрации закрепляемого катализатора до 10⁻⁴ моль/г и более. Величину удельной поверхности носителей измеряли статическим объемометрическим методом на приборе Autosorb-1, вычисления проводили по уравнению БЭТ [11].

Для синтеза катализаторов носитель откачивали в вакууме при 90–100°C в течение 3 ч, затем к суспензии носителя в толуоле добавляли раствор триметилалюминия (**TMA**) в толуоле (около 3 × 10⁻³ моль на 1 г силикагеля и около 1 × 10⁻³ моль на 1 г полисорба), суспензию перемешивали 2 ч при 30°C. Обработанный таким образом носитель фильтровали и промывали толуолом 3 раза, добавляли необходимое количество цирконоцена 1 или 2 в виде раствора в толуоле, перемешивали 30 мин при 20°C. В полученную суспензию вводили раствор **B** в толуоле в мольном соотношении B:Zr = 1:1, перемешивали в течение 1 ч при 20°C, затем толуол откачивали в вакууме, катализатор промывали 3 раза сухим гептаном. Гептан откачивали, сухой катализатор расфасовывали в стеклянные ампулы, которые запаивали под вакуумом. Содержание циркония в катализаторе определяли методом плазменного фотоэлектронного элементного анализа.

Полимеризацию пропилена в суспензии с гептаном осуществляли в стальном реакторе объемом 200 см³ при давлении пропилена 6 атм. Предварительно реактор откачивали 1 ч при 90°C, затем охлаждали до нужной температуры, добавляли при перемешивании гептан (60 мл) и 1.8 × 10⁻³ моль триизобутилалюминия (**ТИБА**). После подачи пропилена и установления равновесия в системе вводили катализатор, разбивая стеклянные ампулы.

Индекс макротактичности ПП определяли по соотношению интенсивности полос 998 и 973 см⁻¹ в ИК-спектрах полимеров [12]. Спектры регистрировали на приборе IR-FTIR 1600. Пленки ПП готовили при 170°C под давлением с последую-

Полимеризация пропилена в присутствии катализаторов 1/ $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ и 2/ $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, иммобилизованных на силикагеле и ПСБ (гептан, 60 мл, [ТИБА] = 3×10^{-2} моль/л, [Zr] = 1×10^{-4} моль/г)

Опыт, №	Каталитическая система	$P_{\text{кат}}$, г	T , °C	Время, мин	$Y_{\text{пол}}$, г	Удельный выход ПП/г носителя	A , г ПП/г носителя ч	Скорость пол., кг ПП/моль Zr мин	D_{998}/D_{973}	Объемная плотность, г/см³
1	$\text{SiO}_2/\text{TMA}/1/\text{B}$	0.0167	40	91	9.7	580	383	98	0.84	0.39
2	То же	0.0190	50	66	21.0	1105	1004	216	0.84	0.40
3	»	0.0115	60	55	12.4	1078	1078	391	0.86	0.37
4	»	0.0103	70	60	14.3	1388	1388	408	0.88	0.19
5*	»	0.0145	60	66	19.7	1358	1358	200	0.86	0.36
6	$\text{SiO}_2/\text{TMA}/2/\text{B}$	0.0070	50	95	2.0	286	180	53	0.90	0.38
7	То же	0.0136	60	66	7.3	537	488	104	0.90	0.41
8	»	0.0070	70	62	5.7	814	788	171	0.90	0.45
9	»	0.0150	80	60	13.0	867	867	203	0.91	0.15
10	ПСБ/TMA/1/B	0.0246	40	119	5.6	228	115	35	0.86	0.40
11	То же	0.0443	60	60	26.0	587	587	133	0.86	0.38
12	»	0.0180	70	38	25.0	1389	2193	500	0.88	0.18

Примечание. $P_{\text{кат}}$ – масса иммобилизованного катализатора, $Y_{\text{пол}}$ – выход ПП, A – активность иммобилизованного катализатора.

* [Zr] = 2×10^{-4} моль/г.

щим медленным охлаждением до комнатной температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризацию пропилена проводили в суспензии в гептане при 40–80°C. Условия полимеризации и основные результаты представлены в таблице. В качестве меры активности иммобилизованных катализаторов в таблице приведены как удельный выход полимера за 1 ч в расчете на 1 г носителя, так и значение скорости полимеризации на стационарных участках. Здесь также даны значения индекса макротактичности, характеризующего стереорегулярность макромолекул ПП [12] и значения среднего насыпного веса.

Для сравнения скоростей полимеризации на различных каталитических системах были синтезированы катализаторы с одинаковым (1×10^{-4} моль/г) содержанием закрепленных цирконоценов 1 и 2. Влияние поверхностной концентрации циркония на кинетику полимеризации и удельный выход полимера было исследовано на примере катализаторов с [Zr] = 1×10^{-4} и 2×10^{-4} моль/г.

Кинетические особенности процесса полимеризации

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления ПП на иммобилизованном катализаторе $\text{SiO}_2/\text{TMA}/1/\text{B}$. Во всех экспериментах в ходе полимеризации наблюдается индукционный период, который уменьшается с повышением температуры полимеризации. Далее поглощение мономера протекает с постоянной скоростью (стационарный участок). Наличие индукционного периода свидетельствует о том, что процесс инициирования каталитических интермедиатов происходит достаточно медленно. Скорость поглощения пропилена на стационарном участке увеличивается с температурой полимеризации. При 60°C (рис. 1, кривая 3) скорость реакции резко падает через 40 мин, удельный выход полимера при этом составляет около 1 кг на 1 г носителя. Полимер в этих условиях образуется в виде крупных частиц размером до 2 мм. По-видимому, снижение скорости полимеризации в данном опыте связано с приближением к максимально возможному выходу полимера при достижении максимального размера частицы. Увеличение содержания Zr в

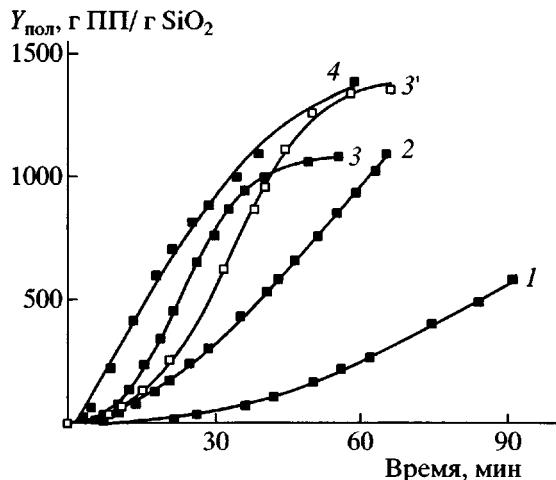


Рис. 1. Зависимость удельного выхода изотактического ПП, приведенного к массе носителя, от продолжительности полимеризации для катализаторской системы $\text{SiO}_2/\text{TMA}/1/\text{B}$ при 40°C (1), 50°C (2), 60°C (3, 3') и 70°C (4). Содержание иммобилизованного катализатора 1 составляет 1×10^{-4} (1–4) и 2×10^{-4} (3') моль/г (остальные условия указаны в таблице, опыты 1–4).

2 раза (от 1×10^{-4} до 2×10^{-4} моль/г) приводит к увеличению выхода полимера в расчете на 1 г иммобилизованного катализатора за 1 ч всего на 25% (табл., опыты 3, 5). Вид кинетических кривых накопления полимера для катализаторов с разным содержанием циркония (кривые 3, 3') одинаков, но катализатор с большим содержанием закрепленного цирконоцена имеет больший индукционный период. Уменьшение скорости полимеризации на этом катализаторе наблюдали при удельном выходе около 1200 г ПП/г носителя через 50 мин реакции. Таким образом, для силикагеля выход полимера около 1400 г ПП/г носителя близок к максимально возможному в данных условиях. ПП образуется в виде гранул, размер которых увеличивается с ростом удельного выхода. Максимального размера частицы достигают в об разце опыта 5 при выходе ПП 1358 г ПП/г носителя ч. Значение скорости поглощения пропилена, приведенной к 1 г носителя, лишь в 1.3 раза больше для катализатора, у которого поверхностное содержание цирконоцена 1 в 2 раза больше. Это означает, что большая часть закрепленного катализатора не активируется в условиях высокой поверхностной концентрации катализатора. Повышение температуры полимеризации до 70°C приводит к изменению характера кинетических кривых (рис. 1, кривая 4), скорость полиме-

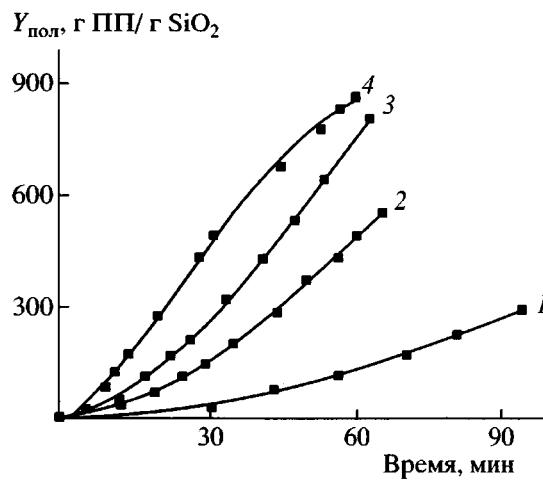


Рис. 2. Зависимость удельного выхода изотактического ПП, приведенного к массе носителя, от продолжительности полимеризации для катализаторской системы $\text{SiO}_2/\text{TMA}/2/\text{B}$ при 50°C (1), 60°C (2), 70°C (3) и 80°C (4) (остальные условия указаны в таблице, опыты 6–9).

ризации постепенно уменьшается, а полимер в этом случае образуется в виде мелких частиц низкой объемной плотности (таблица, опыт 4) в отличие от частиц, полученных при 60°C (таблица, опыты 3, 5). По-видимому, в данном случае имеет место процесс дефрагментации частиц носителя, как это наблюдалось и для других иммобилизованных катализаторов [13].

Аналогичные закономерности проявлялись в ходе полимеризации на иммобилизованных катализаторах $\text{SiO}_2/\text{TMA}/2/\text{B}$ (таблица, опыты 6–9). На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления полимера на этой катализаторской системе. Как видно, для указанной системы также характерны индукционные периоды, уменьшающиеся с увеличением температуры полимеризации. Скорость полимеризации при 60 и 70°C постоянна в течение 1 ч, но значения скорости ниже, чем на $\text{SiO}_2/\text{TMA}/1/\text{B}$ (таблица). Следует отметить, что для гомогенных аналогов, активированных МАО, наблюдается обратное соотношение активности: $\text{rac}-\text{Me}_2\text{Si}(2-\text{Me},4-\text{PhInd})_2\text{ZrCl}_2 \gg \text{rac}-\text{Me}_2\text{Si}(2-\text{MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ [14]. Полимер, полученный при температурах полимеризации 60 и 70°C , имеет высокую объемную плотность и хорошие гранулометрические свойства. Разрушение частиц носителя на этой катализаторской системе происходит при 80°C (рис. 2, кривая 4; таблица, опыт 9),

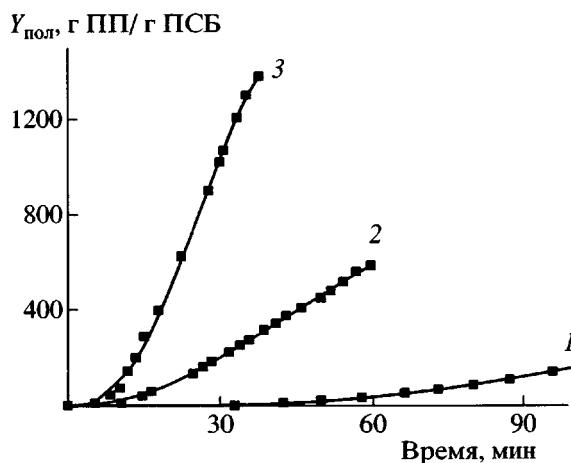


Рис. 3. Зависимость удельного выхода изотактического ПП, отнесенного к массе носителя, от продолжительности полимеризации на катализической системе ПСБ/ТМА/1/В при 40 (1), 60 (2) и 70°C (3) (таблица, опыты 10–12).

объемная плотность полимера падает до 0.15 г/см³. Характер кинетической кривой аналогичен кривой 4 на рис. 1.

Влияние природы подложки на кинетические особенности полимеризации и выход полимера было исследовано при сравнении двух носителей: неорганического – силикагеля (SiO_2) и органического – полисорба (ПСБ) при иммобилизации на них катализатора 1. При приблизительно одинаковых значениях удельной поверхности (SiO_2 , $S_{\text{уд}} = 270 \text{ м}^2/\text{г}$; ПСБ, $S_{\text{уд}} = 210 \text{ м}^2/\text{г}$) носители существенно отличаются средним размером частиц. Средний размер частиц SiO_2 составляет около 0.1 мм, а ПСБ около 0.3 мм. На рис. 3 приведены кривые накопления полимера для иммобилизованного катализатора ПСБ/ТМА/1/В. Как видно из рисунка, характер кинетики поглощения пропилена такой же, как в ходе полимеризации пропилена на катализаторе 1, закрепленном на силикагеле. Сравнение скоростей полимеризации при 60°C для катализаторов, закрепленных на SiO_2 и ПСБ (таблица, опыты 3, 11) показывает, что во втором случае скорость ниже, что, вероятно, указывает на меньшую эффективность образования активных центров. При температуре полимеризации 70°C на катализической системе ПСБ/ТМА/1/В также происходит разрушение частиц носителя: полимер образуется в виде мелкодисперсного порошка низкой объемной плотности, при этой температуре величины скорости полимеризации пропиле-

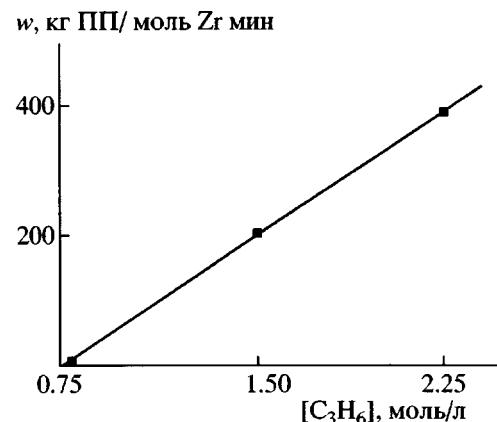


Рис. 4. Зависимость стационарной скорости полимеризации w от концентрации пропилена на катализической системе $\text{SiO}_2/\text{TMA}/1/\text{В}$. Гептан, 60°C, $[\text{ТИБА}] = 3 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$.

на становятся сравнимыми на $\text{SiO}_2/\text{TMA}/1/\text{В}$ и ПСБ/ТМА/1/В (таблица, опыты 4, 12).

По значениям скорости полимеризации на стационарных участках кинетических кривых можно оценить эффективные значения энергии активации полимеризации пропилена. Величины эффективной энергии активации для катализических систем $\text{SiO}_2/\text{TMA}/1/\text{В}$, ПСБ/ТМА/1/В и $\text{SiO}_2/\text{TMA}/2/\text{В}$ составляют 48 ± 4 , 48 ± 4 и 39 ± 5 кДж/моль соответственно. Значения скоростей, при которых происходит разрушение частиц носителей, выпадают из аррениусовой зависимости.

Величины эффективных энергий активации полимеризации пропилена цирконоцемом 1, иммобилизованном как на SiO_2 , так и на ПСБ, одинаковы и составляют 48 ± 4 кДж/моль. Таким образом, природа подложки не влияет на энергию активации, в то время как для катализатора 2, иммобилизованного на силикагеле, значение эффективной энергии активации ниже и равно 39 ± 5 кДж/моль.

Зависимость стационарной скорости полимеризации от концентрации мономера при прочих одинаковых условиях приведена на рис. 4. Видно, что в диапазоне концентраций мономера 0.75–2.25 моль/л в гептане наблюдается первый порядок по концентрации мономера. Интересно отметить, что концентрация 0.75 моль/л является “пороговой”, и при более низких концентрациях мономера (при давлении пропилена ниже 2 атм)

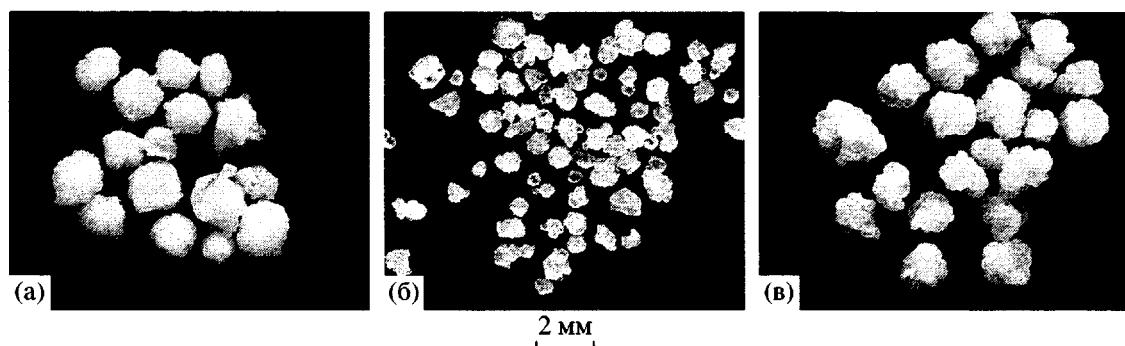


Рис. 5. Фотографии частиц полимера: а – опыт 3, таблица; б – опыт 8, таблица; в – опыт 11, таблица.

полимеризация практически не идет. Аналогичный эффект наблюдали авторы работы [15] на иммобилизованном *rac*-Me₂SiInd₂ZrCl₂ с применением обработанного МАО силикагеля в присутствии ТИБА как активатора.

Морфологические особенности и свойства ПП

Природа закрепляемого цирконоцида влияет как на кинетические параметры полимеризации пропилена, так и на свойства образующегося полимера. В таблице приведены индексы макротактичности образцов изотактического ПП, определенные из ИК-спектров пленок ПП. Как следует из приведенных данных, макротактичность ПП выше в случае использования цирконоцида 2. Это находится в соответствии со стереоселективной функцией гомогенных аналогов катализаторов 1 и 2 [14]. Природа подложки не влияет на изотак-

тичность формирующегося ПП. Интересно отметить, что мы наблюдали рост изотактичности ПП для всех иммобилизованных катализаторов с увеличением температуры полимеризации от 50 до 70–80°C (ср. опыты 2–4, 7–9, 10–12). Для соответствующих гомогенных катализаторов при активации их МАО значительно уменьшается степень изотактичности ПП при повышении температуры полимеризации от 50 до 70°C [14].

Следует подчеркнуть, что интересной особенностью описываемых иммобилизованных катализаторов является их способность проводить полимеризацию пропилена с постоянной скоростью в течение длительного времени с образованием полимера, нарастающего на частицах катализатора. Это свидетельствуют о том, что в процессе полимеризации не возникает препятствий для проникновения мономера к активному центру и не происходит смывания катализатора в жидкую фазу. Логично полагать, что активные центры, формирующиеся в этих катализитических системах и осуществляющие полимеризацию с постоянной скоростью, не капсулируются массой растущего ПП пока частица не достигает больших размеров. Таким образом, полимеризация на изучаемых иммобилизованных катализаторах протекает с постоянной скоростью в течение определенного времени, за которое полимер образуется на поверхности частиц (репликация). Фотографии частиц ПП, полученного с использованием описанных катализитических систем, приведены на рис. 5.

Как максимальный, так и средний размер частиц растет с увеличением удельного выхода ПП на носителе одного типа (рис. 6), если не протекает процесс дефрагментации последнего. ПП образуется в виде гранул диаметром до 2.5–3.0 мм, объемная плотность его изменяется от 0.37 до

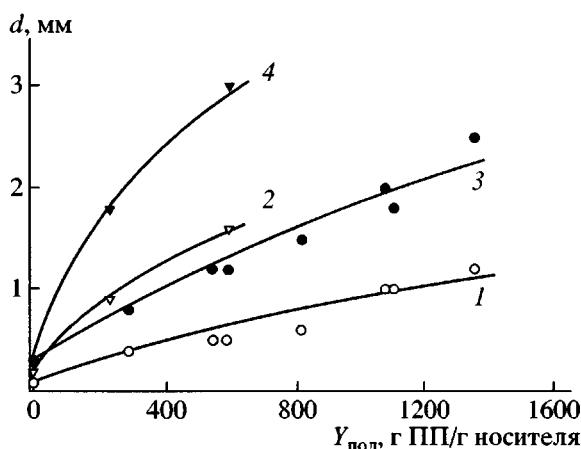


Рис. 6. Зависимость среднего (1, 2) и максимального (3, 4) размера частиц от удельного выхода ПП на катализитических системах с использованием SiO₂ (1, 3) и ПСБ (2, 4) в качестве носителей.

0.45 г/см³. В тех случаях, когда происходит разрушение частиц носителя, объемная плотность полимера составляет 0.15–0.19 г/см³.

Таким образом, на неорганическом носителе SiO₂, и органическом ПСБ получены активные иммобилизованные катализаторы для синтеза изотактического ПП на основе изоспецифических катализаторов 1 и 2 и бората Ph₃CB(C₆F₅)₄. Полимеризация пропилена в среде гептана на этих катализаторах приводит к образованию ПП в виде частиц с хорошими гранулометрическими характеристиками, объемной плотностью около 0.4 г/см³ и размером частиц до 2.5–3 мм. Полимеризация протекает с постоянной скоростью до достижения предельного выхода полимера около 1400 г ПП/г носителя в случае применения силикагеля как подложки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чуканова О.М., Саратовских С.Л., Бабкина О.Н., Бравая Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1285.
2. Чуканова О.М., Саратовских С.Л., Бабкина О.Н., Ришина Л.А., Недорезова П.М., Бравая Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1268.
3. Ribero M.R., Deffieux A., Portela M.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 4. P. 1224.
4. Chien J.C.W. // Top. Catal. 1999. V. 7. № 1–4. P. 23.
5. Hlatky G.G. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1347.
6. Walzer J. Pat. 6426313B2 USA. 2002.
7. Vizzini J. Pat. 00/25916 WO. 2000.
8. Vizzini J. Pat. 00/26266 WO. 2000.
9. Hlatky G.G., Upton D.J. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 24. P. 8019.
10. Samuel E., Rausch M.D. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 19. P. 6263.
11. Howell S., Shields E.J. // Powder Surface Area and Porosity. London; New York: Chapman and Holl, 1984.
12. Kissin Y.V. // Isospecific Polymerization of Olefins. New York; Berlin: Springer-Verlag, 1985.
13. Zechlin J., Steinmetz B., Tesche B., Fink G. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 5. P. 515.
14. Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1253.
15. Meier G.B., Weickert G., van Swaaij W.P.M. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. № 5. P. 1193.

Efficient Immobilized Catalysts for the Synthesis of Isotactic Polypropylene

O. M. Chukanova, A. N. Panin, and N. M. Bravaya

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, pr. Akademika Semenova 5, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—Based on dimethyl derivatives of zirconocenes with the C₂ symmetry and perfluorenyl borate, catalysts immobilized on inorganic (silica gel) and organic (polysorb) supports active for the synthesis of isotactic PP were prepared. It was shown that the polymerization of propylene with immobilized catalysts in heptane proceeds at the steady-state rate in the presence of triisobutylaluminum. The polymer forms in the form of granules whose size grows with an increase in the specific yield of the polymer. The nature of the immobilized zirconocene affects activity of the catalytic system and properties of the resulting PP. The macrotacticity index increases with an increase in the temperature of polymerization. The effective activation energies of polymerization are in the range from 39 to 48 kJ/mol.