

УДК 541(64+127):547.313

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ¹

© 2008 г. Л. А. Новокшонова, И. Н. Мешкова,
Т. М. Ушакова, О. И. Кудинова, В. Г. Крашенинников

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Приведен краткий обзор исследований в области нанесенных катализаторов Циглера–Натта для полимеризации олефинов, инициированных работами, выполненными ранее под руководством профессора Н.М. Чиркова. Представлены результаты разработки метода иммобилизации металлоценовых катализаторов, включающего синтез гетерогенизированных на поверхности носителя алкилалюмоксанов реакцией частичного гидролиза AlR_3 водой, содержащейся в носителе, с последующим нанесением металлоцена. Выявлено влияние иммобилизации металлоценов разной структуры на твердой поверхности на активность получаемых катализаторов, структуру и ММ образующихся полимеров. Рассмотрено применение иммобилизованных металлоорганических катализаторов для создания полимеризационного метода введения наполнителей в полиолефиновые матрицы для получения новых полимерных композиционных материалов со специальными свойствами и синтеза полиолефиновых нанокомпозитов.

Разработка закрепленных на носителях катализаторов Циглера–Натта для полимеризации олефинов как направление в области металлокомплексного катализа начало развиваться практически сразу же после открытия этих катализаторов. Основной целью являлось повышение активности катализаторов Циглера–Натта. Высокоактивные нанесенные катализитические системы, созданные к настоящему времени в результате развития этого направления, позволили не только интенсифицировать полимеризацию олефинов и упростить технологические схемы, но и создать совершенно новые процессы на основе “реакторной гранульной технологии” [1], позволяющие модифицировать свойства полиолефинов в одном технологическом процессе. Николай Михайлович Чирков, под руководством которого были разработаны кинетические основы каталитической полимеризации и сополимеризации пропилена и этилена, создан и реализован в 1963 г. в промышленном масштабе на Моск-

ковском нефтеперерабатывающем заводе процесс получения изотактического ПП в сжиженной пропан–пропиленовой фракции без применения специальных растворителей [2, 3], инициировал в России развитие исследований полимеризации олефинов на нанесенных металлокомплексных катализаторах. Начатые при Н.М. Чиркове работы в этом направлении послужили основой для дальнейших исследований и привели к созданию новых иммобилизованных металлокомплексных катализаторов разного типа и новых материалов на основе полиолефинов.

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ЦИГЛЕРА–НАТТА

Задачей данного раздела не является обзор работ, выполненных в мире в области создания нанесенных катализаторов Циглера–Натта полимеризации олефинов. Цель его – дать краткое рассмотрение некоторых работ в этой области, инициированных Н.М. Чирковым в ИХФ РАН. Результаты таких исследований позволили получить информацию о механизме формирования активных каталитических комплексов на поверхности полимерных и неорганических носителей, а

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-01026-а).

E-mail: lnov@chph.ras.ru (Новокшонова Людмила Александровна).

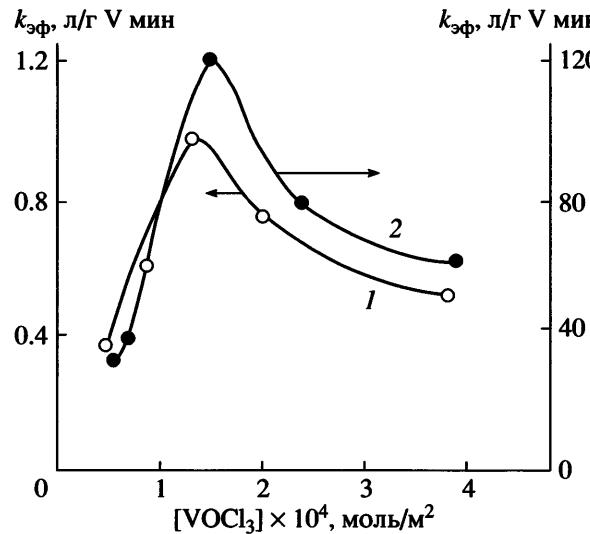


Рис. 1. Зависимость удельной скорости супензионной полимеризации пропилена (1) и этилена (2) от поверхностной концентрации VCl_3 на носителе ПЭВП. Давление мономера 0.63 (1) и 0.3 атм (2); температура полимеризации 60 (1) и 80°C (2).

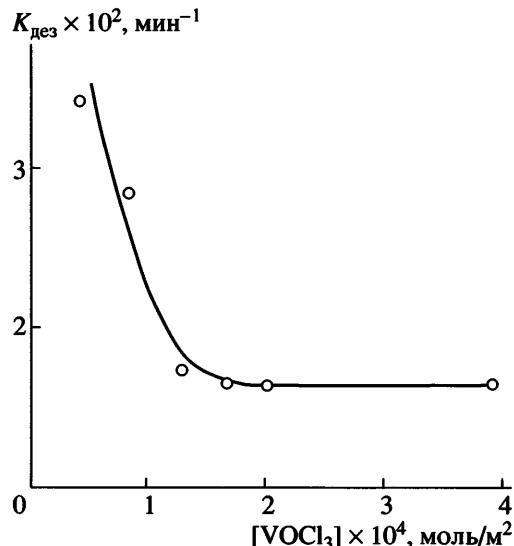


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости дезактивации активных центров от поверхностной концентрации VCl_3 в супензионной полимеризации пропилена. Носитель ПЭВП, давление пропилена 0.63 атм, температура полимеризации 60°C.

разработанные методы иммобилизации металлоорганических катализаторов были использованы нами в дальнейшем при создании полимеризационной технологии введения наполнителей различного типа в полиолефины и методов иммобилизации металлоценов.

В серии этих работ одними из первых были разработаны нанесенные катализаторы, представляющие собой VCl_3 , диспергированный на поверхности полимерных носителей (ПЭ, ПП), и позволяющие синтезировать при гомополимеризации пропилена морозостойкий ударопрочный ПП. В основе метода их получения лежит сорбция VCl_4 на носителе с последующим восстановлением ванадия под действием слабого восстановителя (такого как этилен) с получением VCl_3 , который в виде кластерных образований диспергирован на поверхности носителя [4]. Было показано, что существует экстремальная зависимость удельной активности указанных катализаторов в полимеризации этилена и пропилена от концентрации VCl_3 (рис. 1). Катализаторы ПЭ/ VCl_3 обладают максимальной активностью при поверхностной концентрации ванадия 1.4×10^{-4} моль V/m^2 , выше которой происходит сплошное насыщивание фазы VCl_3 и удельная активность падает. Увеличение удель-

ной активности с ростом поверхностной концентрации VCl_3 (восходящая часть кривых на рис. 1), очевидно, связано с влиянием числа и размера формирующихся на носителе кластерных образований VCl_3 на активность катализатора. Полимеризация этилена на этих катализаторах протекает с постоянной скоростью длительное время, в то время как полимеризация пропилена является нестационарной. Характер изменения константы скорости дезактивации активных центров при полимеризации пропилена — повышение их стабильности с ростом поверхностной концентрации VCl_3 до оптимальной 1.4×10^{-4} моль V/m^2 , после чего стабильность активных центров уже не зависит от содержания VCl_3 на носителе (рис. 2), — отражает кластерный характер распределения VCl_3 на поверхности и влияние размера кластеров не только на активность катализатора, но и на стабильность активных центров. Величина оптимальной поверхностной концентрации катализатора зависит от природы носителя (как полимерного, так и неорганического) и может на порядки отличаться от приведенной выше. Например, при формировании VCl_3 на поверхности бора оптимальная поверхностная концентрация катализатора составляет 8×10^{-6} моль V/m^2 [5].

Использование микросферических макропористых гелей на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом в качестве полимерных носителей позволило уже в ранних работах по нанесенным катализаторам Циглера–Натта получить гранулированный ПЭ и ПП с регулируемым размером (вплоть до нескольких миллиметров) и высокой плотностью полимерных частиц непосредственно в процессе синтеза (рис. 3) [4]. Катализаторы были запатентованы в России и за рубежом [6, 7]. В настоящее время полимерные носители этого типа применяются для иммобилизации металлоценовых катализаторов.

Для получения иммобилизованных катализаторов полимеризации этилена и сополимеризации этилена с пропиленом на основе VOCl_3 были использованы различные по составу полимерные алкиалюмоксаны с числом алюмоксановых звеньев ($\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$) ≥ 26 (табл. 1) [8, 9]. Полиалкилалюмоксаны (ПАА), содержащие на поверхности трехвалентный ванадий, образовавшийся в процессе взаимодействия VOCl_3 с реакционноспособными алкильными группами носителя, полимери-



Рис. 3. Частицы ПП, полученные на катализаторе, нанесенном на микросферический макропористый стирол–дивинилбензольный гель.

зуют этилен в отсутствие других алюмоорганических сокатализаторов [9]. При высокой температуре полимеризации (70°C) по активности такие однокомпонентные каталитические си-

Таблица 1. Полимеризация этилена на катализаторах ПАА/ $\text{VOCl}_3-\text{AlEt}_2\text{Cl}$, свойства образующегося ПЭ ($[\text{C}_2\text{H}_4] = 4 \times 10^{-2}$ моль/л, мольное отношение $\text{Al} : \text{V} = 22$, время полимеризации 3 ч, 70°C)

| Носитель | Химическая формула носителя | $S_{\text{уд}}$ носителя, $\text{м}^2/\text{г}$ | V, мас. % | A* | $M_{\eta}^{\text{пред}} \times 10^{-3}$ | $P_{\eta}^{\text{пред}} \times 10^{-3}$ | $\gamma^{**} = \frac{M_w}{M_n}$ | $k_p/k_{\text{опр}}$ C_2H_2 | Кристалличность ПЭ, % |
|-----------------------------------|--|---|--------------|------|---|---|---------------------------------|--|--------------------------|
| Без носителя | — | — | — | 960 | — | — | — | — | 68 |
| Полиизобутилалюмоксан*** | $-[\text{Al}(i\text{-Bu})-\text{O}-\text{Al}(i\text{-Bu})]_{n \geq 26}-$ | 2.7 | 2.4 | 870 | — | — | — | — | — |
| Полиизобутилалюмоксан | $-[\text{Al}(i\text{-Bu})-\text{O}-\text{Al}(i\text{-Bu})]_{n \geq 26}-$ | 2.7 | 2.4 | 4360 | 2150 | 76.8 | 6.8 | 11290 | 70–78 |
| Эфират полиизобутилалюмоксана | $-[\text{Al}(i\text{-Bu})-\text{O}-\text{Al}(i\text{-Bu})]_{n \geq 26}- \cdot \text{Et}_2\text{O}$ | 5.0 | 3.0 | 1600 | 2800 | 100 | 6.4 | 15625 | 70–74 |
| Полиизобутилхлоралюмоксан | $-[\text{Al}(i\text{-Bu})-\text{O}-\text{Al}(\text{Cl})]_{n \geq 26}-$ | 2.6 | 3.2 | 1200 | 720 | 25.7 | 7.1 | 3620 | 73–76 |
| Полиизобутилалюмоксантмагнийоксан | $-[\text{Al}(i\text{-Bu})-\text{O}-\text{Al}(\text{OMg}-i\text{-Bu})]_{n \geq 30}-$ | — | 1.6 | 6800 | 2120 | 75.7 | 7.0 | 10800 | 70 |

Примечание. $P_{\eta}^{\text{пред}}$ – предельная степень полимеризации этилена при 70°C .

* Выход ПЭ за 3 ч полимеризации, кг ПЭ/моль V [C_2H_4].

** Определяли методом температурного фракционирования, модифицированным для работы со сверхвысокомолекулярным ПЭ, на приборе ТОП-1.

*** Однокомпонентный катализатор VOCl_3 /полиизобутилалюмоксан.

Таблица 2. Состав и активность в полимеризации этилена и пропилена закрепленных на SiO_2 металлокомплексов

| Каталитическая система | Полярография, мас. % (на г аэросила) | | | Адсорбция | | | Al : Ti | $\frac{\text{Ti}^{3+}}{\text{Ti}_{\text{общ}}} \cdot \%$ | $\frac{\text{Ti}^{3+}}{\text{Ti}_{\text{общ}}} \cdot \%$ | $K_{\text{макс.}}$, л/мин г Ti | | | |
|--|---|------------------|------------------|--------------------------|---------------------|--|---|--|--|---|------|------|--|
| | Ti^{4+} | Ti^{3+} | Ti^{2+} | $\text{Ti}_{\text{общ}}$ | | $\frac{\text{AlEt}_2\text{Cl}_2}{\text{моль/М}^2}$ | $\frac{\text{AlEt}_3}{\text{моль/М}^2}$ | | | $\frac{\text{C}_3\text{H}_6}{\text{C}_2\text{H}_4}$ | | | |
| | | | | мас. % | моль/м ² | | | | | | | | |
| $\text{SiO}_2/\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ | 1.32 | 0.68 | | 2.0 | 1.90 | 3.35 | — | 1.5 | 34* | 22** | 0.07 | 4.5 | |
| $\text{SiO}_2/\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_3$ | 0.20 | 0.42 | 1.55 | 2.2 | 1.95 | — | 2.75 | 1.3 | 19* | 11** | 0.05 | — | |
| $\text{SiO}_2/\text{AlEt}_3 + \text{TiCl}_4$ (коричневая модификация) | 0.20 | 4.19 | | 4.8 | 4.18 | — | 4.30 | 1.0 | 95* | 2.2** | 1.05 | 18 | |
| $\text{SiO}_2/\text{AlEt}_3 + \text{TiCl}_4$ (фиолетовая модификация) | 0 | 4.60 | 0 | 4.6 | 3.66 | — | 4.00 | 1.1 | 100* | 7.7** | 2.0 | 23.3 | |
| $\text{SiO}_2/\text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{TiCl}_4$ | 0.97 | 0.68 | — | 1.0 | 0.85 | 3.30 | — | 3.3 | 0* | 0.5** | 9.7 | 0.3 | |

* Определено методом полярографии.

** Количество Ti^{3+} , дающего сигнал ЭПР.

стемы ПАА/ VOCl_3 близки к коллоидно-дисперсному катализатору $\text{VOCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ (табл. 1). Скорость полимеризации этилена в присутствии ПАА/ VOCl_3 заметно повышается после введения в каталитическую систему алюминийалкилов, в частности AlEt_2Cl . Зависимость активности таких катализаторов ПАА/ $\text{VOCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ от количества нанесенного ванадия носит экстремальный характер. Положение максимума для разных ванадийалюмоксановых катализаторов находится в области 0.25–1.5 мас. % V. Полимеризация этилена на ПАА/ $\text{VOCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ протекает с постоянной скоростью и положительным температурным коэффициентом в широкой области температур (22–70°C). В присутствии иммобилизованных ванадийалюмоксановых катализаторов образуется сверхвысокомолекулярный ПЭ с широким ММР и высокой степенью кристалличности (табл. 1). ПАА не являются инертными носителями. От их состава зависят активность нанесенных ванадиевых катализаторов, ММ образующегося ПЭ, предельная степень полимеризации этилена и величина отношения констант скорости роста и ограничения полимерной цепи на мономере (табл. 1). По-видимому, эти носители можно рассматривать как сложные полимерные лиганды, отдельные звенья которых образуют с соединениями ванадия, закрепленными на поверхности, активные каталитические комплексы. В результате взаимодействия соединений трехвалентного ванадия с полимерным алюмоксаном в катализаторах ПАА/ $\text{VOCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ происходит стабилизация активной формы ванадия, меняются кинетические

характеристики активных центров, участвующих в полимеризации этилена.

Одним из наиболее часто используемых носителей для иммобилизации металлокомплексных катализаторов Циглера–Натта является окись кремния. Природа активных центров, образующихся при формировании нанесенного каталитического комплекса на основе TiCl_4 и AlEt_2Cl , AlEt_3 , их активность и стереспецифичность зависят от способа нанесения компонентов катализатора на SiO_2 . В работе [10] на основе совокупности результатов, полученных с применением прецизионного адсорбционного метода, полярографии, ЭПР, РСА, было доказано, что на поверхности дегидратированной SiO_2 в зависимости от порядка нанесения компонентов могут быть сформированы активные центры двух разных типов. Если первым наносят соединение переходного металла ($\text{SiO}_2/\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ или AlEt_3), то Ti присутствует на поверхности в виде изолированных комплексов на основе оксихлоридов, химически связанных с SiO_2 через кислород поверхностных групп OH ($\longrightarrow \text{Si}-\text{O}-\text{TiCl}_3$). Обработка алюминийалкилом приводит к частичному восстановлению титана, однако образующийся Ti^{3+} не дает фазу TiCl_3 , а остается на поверхности в виде изолированных комплексов, на что указывают данные полярографии, ЭПР и РСА (табл. 2). Совершенно по-другому идет формирование поверхностных каталитических комплексов, если дегидратированный SiO_2 обрабатывают сначала AlEt_3 , а затем TiCl_4 ($\text{SiO}_2/\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$). В результате

те реакции $\rightarrow \text{Si}-\text{O}-\text{AlEt}_2$ с TiCl_4 происходит практически полное восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} , причем образуется твердая фаза TiCl_3 , диспергированная на поверхности SiO_2 (табл. 2). Химически связанные с носителем через атом кислорода изолированные комплексы титана существенно менее активны в полимеризации этилена и особенно пропилена по сравнению с фазовым нанесенным катализатором [10]. Аналогичные результаты были получены для нанесенных ванадиевых катализаторов.

Как известно, характерной чертой гетерогенных катализаторов является неоднородность активных центров, которая приводит к расширению ММР и неоднородности сополимеров по составу. В выполненных в последнее время работах нами предложен метод исследования неоднородности активных центров гетерогенных катализаторов, позволяющий получить информацию об энергетическом распределении активных центров нанесенных катализаторов разного типа по энергии активации термической деструкции активных связей металл–углерод в “живых” активных центрах [11]. Метод основан на масс-спектрометрическом исследовании продуктов температурно-программируемой десорбции (МС-ТПД) с поверхности катализатора на самых начальных стадиях полимеризации олефина (до нескольких мономерных звеньев в цепи). С применением этого метода было показано присутствие в катализаторе $\text{SiO}_2/\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ активных центров двух типов, различающихся по указанным энергетическим характеристикам. Предложенный метод оказался информативным также для анализа энергетической неоднородности активных центров иммобилизованных металлоценовых катализаторов в полимеризации этилена и пропилена в зависимости от природы металлоцена [12].

Основными катализаторами, используемыми в современном промышленном производстве ПП и ПЭ низкого давления, являются $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ -катализаторы [1, 13, 14]. В лаборатории, созданной Н.М. Чирковым, были выполнены комплексные исследования процесса полимеризации пропилена в жидким мономере, а также блок-сополимеризации пропилена с этиленом для получения ударопрочного морозостойкого ПП на титан-магниевых катализаторах [15–18]. В настоящее время эти работы продолжаются в ИХФ РАН в

плане поиска новых электронодонорных соединений в качестве внешнего донора титан-магниевых катализаторов для синтеза изотактического ПП и полибутина-1.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ КАК МЕТОД ВВЕДЕНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ПОЛИОЛЕФИНЫ

Идея закрепления металлокомплексных катализаторов на твердых поверхностях получила еще одно важное развитие. Она использована для создания полимеризационного метода введения наполнителей в полиолефины. Метод был предложен в ИХФ РАН и запатентован в России и за рубежом [19–21]. Полимеризационный способ введения наполнителей в полиолефины, использующий для катализа примеси соединений переходных металлов в каолине, был описан Е.Г. Howard [22].

Суть разработанного нами метода заключается в том, что нанесенные полимерные композиции получают путем полимеризации мономера или смеси мономеров на поверхности каталитически активированных наполнителей, т.е. непосредственно в процессе синтеза полимера. В данном случае носитель служит не только для закрепления катализатора, но и является одновременно наполнителем в матричном полимере, который образуется в виде покрытия на поверхности частиц носителя-наполнителя. Толщина полимерного покрытия и, таким образом, состав синтезируемого полимерного композиционного материала легко регулируется условиями проведения процесса в целом. Этот метод позволяет вводить наполнители в высоко- и сверхвысокомолекулярные полимерные матрицы, например, в сверхвысокомолекулярный ПЭ [20]; получать однородные сверхвысоконаполненные полимерные композиционные материалы с содержанием наполнителя вплоть до 90–95 мас. %, что важно для создания композиций со специальными функциональными свойствами, которыми обладает сам наполнитель [20]; синтезировать многослойные полимерные покрытия на наполнителе, в том числе с образованием на границе раздела наполнитель–полимерная матрица промежуточного полимерного слоя с заданными свойствами для модификации наполненных полиолефинов [23]. Указанные композиции не могут быть получены при исполь-

зовании традиционных технологий механического смешения компонентов (наполнителя и полимера) в расплаве полимера.

На основе метода полимеризационного наполнения (или полимеризации *in situ*, как сейчас чаще говорят) с применением наполнителей разного типа нами разработан целый ряд новых композиционных материалов с уникальными комплексами физико-механических и эксплуатационных свойств, в том числе износостойкий ударопрочный с низким коэффициентом трения материал сверхвысокомолекулярный ПЭ-минеральный наполнитель (каолин, природный цеолит) [21, 24], высоконаполненные теплопроводящие диэлектрики с пластическими свойствами сверхвысокомолекулярный ПЭ-дисперсный алюминий и ПП-дисперсный алюминий [21, 25, 26], электропроводящие материалы ПП-графит [27, 28], самозатухающие сверхвысокомолекулярный ПЭ-тригидрат алюминия [21, 29], радиационнозащитные сверхвысокомолекулярный ПЭ-бор и ПП-бор [30], фильтры для очистки воды ПЭ-природный цеолит [31, 32] и т.д. Технология полимеризационного наполнения успешно прошла опытно-промышленные испытания. Ряд разработанных материалов внедрен в практику.

В последнее время метод полимеризации *in situ* активно применяется в отечественных и зарубежных исследованиях для получения нанокомпозиционных материалов с полиолефиновыми матрицами и нанодисперсными наполнителями (углеродными нанотрубками, нанодисперсными металлами,nanoалмазами и т.д.) [33]. Его разновидностью является метод интеркаляционной полимеризации, предложенный для получения нанокомпозиционных материалов на основе полиолефинов и слоистых наполнителей [33–35]. Способ основан на предварительной интеркаляции металлокомплексного катализатора в межслойное пространство частиц наполнителя и их расслоении на единичные нанослои под действием полимера, образующегося в межслойном пространстве при последующей полимеризации.

Этими методами с применением нанесенных и интеркалированных катализаторов как циглеровского типа, так и металлоценов, разработаны новые полиолефиновые нанокомпозиционные материалы с уникальным комплексом механических и физических свойств – пониженными газо-

проницаемостью и горючестью, повышенными теплостойкостью, жесткостью и электропроводностью и т.д. [33–36].

Развитие исследований, связанных с разработкой метода полимеризационного наполнения полиолефинов привело не только к созданию совершенно новых полиолефиновых композиционных материалов со специальными свойствами, но и способствовало появлению новых интересных результатов и идей в области иммобилизации металлоорганических катализаторов.

Оказалось, что нанесение катализатора $TiCl_4/Et_2AlCl$ на графит или другие углеродные носители с графитоподобной структурой способствует формированию активного и высокоизоспецифического катализатора полимеризации пропилена [37, 38]. Было установлено, что увеличение количества титанового компонента на графите, повышение мольного соотношения $Al : Ti$, температуры и времени формирования нанесенного катализатора приводит к частичному восстановлению Ti^{4+} до Ti^{3+} и Ti^{2+} , однако были найдены условия, при которых катализатор содержит только Ti^{4+} . Во всех случаях при полимеризации пропилена образуется высокоизотактический ПП. Более того, катализатор, содержащий только Ti^{4+} на графите, обладает максимальной активностью и дает полимер с минимальным содержанием атактической фракции, равным 1.5–3.0%.

Наполнители разного типа содержат, как правило, значительное количество поверхностной и внутренней воды. Это обстоятельство было использовано нами при разработке полимеризационной технологии введения наполнителей в полиолефины для формирования на поверхности неорганических наполнителей нанесенных катализаторов полимеризации [39]. В результате реакции подвижной воды наполнителя с AlR_3 в мягких условиях образуется, как было показано методом ИК-спектроскопии [39–41], иммобилизованный на поверхности наполнителя алкилалюмоксан, который дает с производными ванадия активные в полимеризации иммобилизованные металлокомплексы. Такой подход оказался в дальнейшем очень эффективным для разработки иммобилизованных металлоценовых катализаторов.

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ МЕТАЛЛОЦЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Гомогенные одноцентровые катализаторы на основе комплексов металлоценов и метилалюмоксана, открытые Kaminsky и Sinn [42–45], предоставили широкие возможности для создания на основе полиолефинов новых материалов с уникальными свойствами. Как известно, эти катализаторы обладают не только чрезвычайно высокой активностью, но и, главное, способностью контролировать микроструктуру полимера через дизайн катализатора. Варьируя состав, структуру и тип симметрии металлоценов, можно направленно регулировать стереспецифические свойства металлоценовых катализаторов и получать при полимеризации пропилена не только изотактический ПП, но и с высоким выходом синдиотактический, а также эластомерный стереоблоковый, гемизотактический и атактический ПП. Важной особенностью металлоценов является также тот факт, что высшие α -олефины по своей реакционной способности значительно меньше отличаются от этилена и пропилена, чем при использовании традиционных катализаторов Циглера–Натта на основе Ti и V. Это позволяет в процессах сополимеризации вводить в ПЭ-цепь значительно больше сомономера, увеличивая количество разветвлений, и таким образом улучшать и в более широких пределах варьировать свойства образующегося линейного ПЭНП. Одноцентровая природа таких катализаторов дает возможность получать полимеры с очень узким ММР и однородные по композиционному составу сополимеры.

Важная фундаментальная задача металлоценового катализа – поиск эффективных методов их гетерогенизации с сохранением тех важных преимуществ, которыми обладают гомогенные аналоги. Целью гетерогенизации металлоценовых катализаторов является их адаптация к существующим промышленным процессам и технологиям, большинство из которых (кроме растворной) требует применения катализаторов в виде твердых частиц. Иммобилизация металлоценовых катализаторов на носителях позволяет улучшить морфологию частиц полимерных продуктов, образующихся на гомогенных системах, а также преодолеть налипание полимера на стенки реактора, которое происходит при использовании гомогенных металлоценовых катализаторов.

Наиболее часто для иммобилизации металлоценовых катализаторов применяют метод, включающий предварительную обработку дегидратированного носителя (обычно SiO_2) метилалюмоксаном и последующее нанесение металлоцена [46–53]. Однако получаемые катализаторы $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{металлоцен}$ мало активны в полимеризации, и для их активации требуется дополнительная обработка метилалюмоксана или AlR_3 , чаще всего $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$.

Один из развивающихся в последнее время методов иммобилизации металлоценов – метод, включающий синтез гетерогенизованных на поверхности носителя алкилалюмоксанов реакцией частичного гидролиза AlR_3 водой, содержащейся в носителе, о чем было сказано выше [39–41], с последующим введением металлоцена. В отличие от MAO, нанесенного на SiO_2 , продукты частичного гидролиза AlR_3 (алкилалюмоксаны), синтезированные непосредственно на носителе ((носитель– H_2O)/ AlR_3), образуют с металлоценами комплексы, которые проявляют высокую активность в полимеризационных реакциях без добавления внешнего MAO или другого алюминийорганического соединения. Катализаторы (носитель– H_2O)/ $\text{AlR}_3/\text{металлоцен}$ по активности близки к их гомогенным аналогам металлоцен/MAO и вообще не требуют применения коммерческого MAO [12, 53–60].

Чтобы выяснить причины указанного различия в активирующем действии SiO_2/MAO и (носитель– H_2O)/ AlR_3 , были исследованы структуры синтезированного на поверхности носителя монтмориллонита (ММТ) метилалюмоксана ((ММТ– H_2O)/ AlMe_3), продукта, полученного обработкой дегидратированного при 300°C SiO_2 раствором MAO в толуоле, а также коммерческого MAO в твердом состоянии [12]. Для этого применяли метод МС-ТПД [12, 55, 57].

Состав продуктов, выделяющихся в результате термической деструкции алюминийорганических компонентов, во всех трех исследованных случаях оказался идентичным. Наиболее интенсивные линии в масс-спектрах принадлежат масам, которые могут быть отнесены к фрагментам олигомерной молекулы MAO – $\text{Al}(\text{Me})_2$, Al_2O , OAlMe , OAlMe_2 , O_2AlMe , Al_3O_3 и OAl_3O_3 . Эти фрагменты соответствуют трехмерной структуре

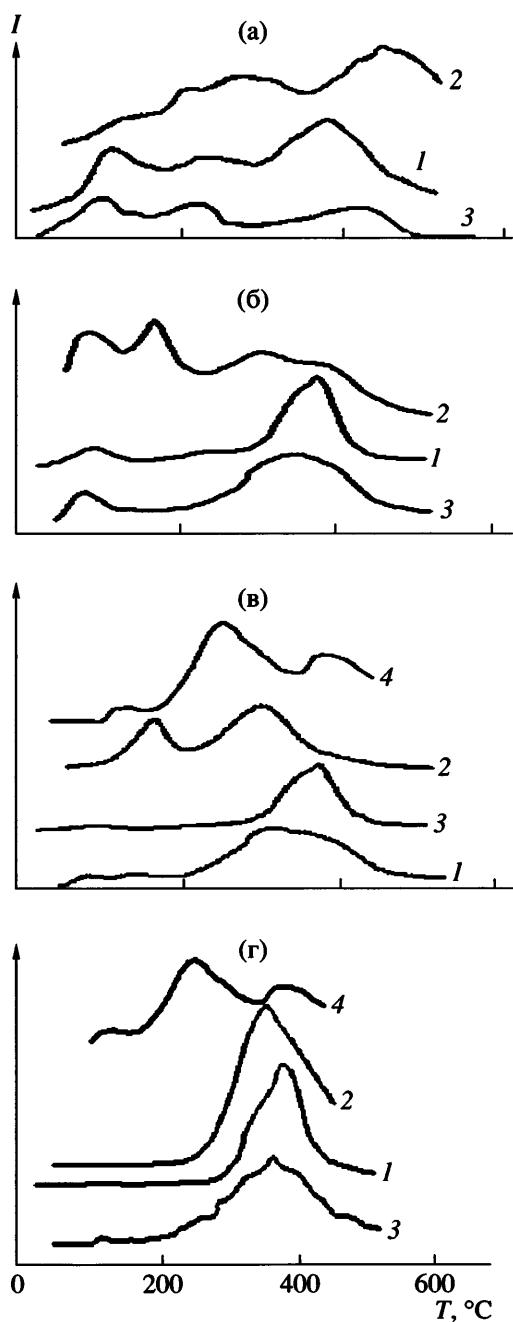


Рис. 4. Кривые ТПД фрагментов CH_3 (а), AlMe_2 (б), $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ (в) и OAl_3O_3 (г), полученные при анализе МАО в твердом состоянии (1), продукта обработки раствором МАО дегидратированного силикагеля SiO_2/MAO (2) и алкилалюмоснов, синтезированных на поверхности ММТ: ($\text{MMT-H}_2\text{O}/\text{AlMe}_3$) (3), ($\text{MMT-H}_2\text{O}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$) (4). $m/z = 15$ (а), 57 (б), 70 (в) и 147 (г).

молекулы МАО, описанной в публикациях [62, 63]. Следует отметить, что большие фрагменты Al_3O_3 и OAl_3O_3 в принципе могут принадлежать как циклическим, так и линейным структурам.

Масс-спектры свидетельствуют также об интенсивном выделении метана вследствие отрыва групп CH_3 от молекул исследуемых соединений.

На рис. 4 представлены кривые температурно-программированной десорбции для всех трех образцов для продуктов с массовыми числами $m/z = 15, 57, 70$ и 147 , соответствующих фрагментам $\text{CH}_3, \text{Al}(\text{Me})_2, \text{Al}_2\text{O}$ и OAl_3O_3 . Кривые ТПД показывают, при какой температуре происходит отрыв каждого фрагмента от молекулы МАО при ее термической деструкции в условиях линейного нагрева образца.

Полученные данные свидетельствуют о том, что твердый коммерческий МАО и МАО в образце ($\text{MMT-H}_2\text{O}/\text{AlMe}_3$ (синтез на поверхности)) идентичны по составу продуктов термодесорбции. Более того, спектры ТПД одних и тех же фрагментов при сравнении этих двух образцов также близки (рис. 4, кривые 1, 3). В спектрах ТПД фрагментов с $m/z = 57$, т.е. AlMe_2 , в обоих случаях помимо основного пика при $350\text{--}380^\circ\text{C}$ (рис. 4б, кривые 1, 3) имеются менее интенсивные пики в области низких температур ($\sim 80^\circ\text{C}$). Этот низкотемпературный пик обусловлен отщеплением фрагмента AlMe_2 при деструкции AlMe_3 , присутствующего в обоих образцах. Сложная форма спектров на рис. 4а (кривые 1, 3) (наличие максимумов при $120, 220\text{--}250$ и $420\text{--}440^\circ\text{C}$), очевидно, соответствует отщеплению групп CH_3 от различных фрагментов молекулы МАО, отличающихся по термической стабильности связи Al-C .

Важно подчеркнуть, что регистрируемые метильные группы появляются в результате термодеструкции именно МАО, а не AlMe_3 , который присутствует в обоих образцах, поскольку выделение метильных групп при деструкции AlMe_3 методом масс-спектрометрии не фиксируется [58].

Приведенные результаты позволяют сделать вывод о том, что фиксированный МАО, синтезируемый на ММТ, по своей структуре весьма близок к коммерческому МАО.

Между тем, образец, полученный нанесением коммерческого МАО на дегидратированный SiO_2 , проявляет некоторые особенности (рис. 4, кривые 2). Так, на кривой ТПД для $m/z = 15$ (рис. 4а, кривая 2) практически отсутствует низ-

котемпературный пик (около 120°C), который имеется на двух других кривых.

Эти данные показывают, что алюмоксановые молекулы, по-видимому, теряют по крайней мере часть наиболее активных метильных групп в процессе закрепления МАО на поверхности дегидратированного SiO_2 . При обработке дегидратированного SiO_2 раствором МАО с поверхностными реакционноспособными группами OH силикагеля взаимодействует не только AlMe_3 , содержащийся в МАО, но и часть наиболее реакционноспособных метильных групп МАО. Очевидно, именно в результате потери этих групп CH_3 молекулы МАО после нанесения на SiO_2 теряют свою алкилирующую способность и не могут образовывать с металлоценом комплексы, активные в полимеризации.

Кроме того, как видно из рис. 4б, 4в (кривые 2), термическая деструкция молекул МАО, нанесенного на SiO_2 , сопровождающаяся отщеплением отдельных фрагментов, начинается при более низких температурах, чем в образцах исходного коммерческого МАО и МАО, синтезированного на поверхности. Очевидно, трехмерная молекула МАО при достаточно жесткой фиксации на поверхности дегидратированного носителя становится более напряженной, в результате чего деструктивные процессы протекают легче. При синтезе МАО непосредственно на поверхности носителя путем взаимодействия внутренней воды носителя с AlR_3 , столь жесткого связывания МАО с поверхностью не происходит. Следует отметить также, что сама трехмерная структура молекулы МАО при фиксации на поверхности SiO_2 сохраняется. Отщепление крупных фрагментов типа $\text{O}-\text{Al}_3\text{O}_3$ (рис. 4г, кривые 1–3) при термической де-

струкции всех исследованных образцов происходит при 340–370°C.

Было также проведено исследование структуры изобутилсодержащего алюминийорганического соединения ($\text{MMT-H}_2\text{O}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, полученного с использованием $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ [12]. В продуктах термической деструкции ($\text{MMT-H}_2\text{O}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$) зарегистрированы те же структурные фрагменты, что и в продуктах деструкции ($\text{MMT-H}_2\text{O}/\text{AlMe}_3$; спектры ТПД фрагментов AlOAl и $\text{O}(\text{AlO})_3$ приведены на рис. 4в и 4г (кривые 4). Однако спектры одних и тех же структурных фрагментов, выделяющихся при термической деструкции метил- и изобутилсодержащих алюмоксанов, различаются, как показывает сопоставление кривых 3 и 4 на рис. 4в и 4г. Кроме пика при 350°C, наблюдающегося при деструкции ($\text{MMT-H}_2\text{O}/\text{AlMe}_3$, в случае ($\text{MMT-H}_2\text{O}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ в спектрах при более низкой температуре присутствует еще один пик, причем более интенсивный. Это означает, что процесс термической деструкции гетерогенизированного изобутилалюмоксана происходит легче, чем деструкция МАО, что, очевидно, связано с различиями стерических и электроно-донорных свойств молекул алкилалюмоксанов, содержащих изобутильные и метильные заместители. Указанные различия являются одними из факторов, определяющих поведение метильных и изобутильных алкилалюмоксанов как активаторов-сокатализаторов металлоценов при полимеризации олефинов.

На основании полученных результатов предложена схема формирования алкилалюмоксанов непосредственно на поверхности носителя и образования активных в реакциях полимеризации этилена и пропилена гетерогенизированных комплексов при взаимодействии носитель- $\text{H}_2\text{O}/\text{AlR}_3$ с металлоценами:

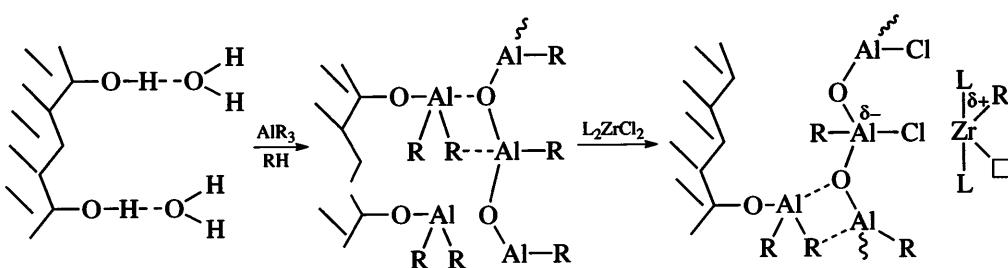


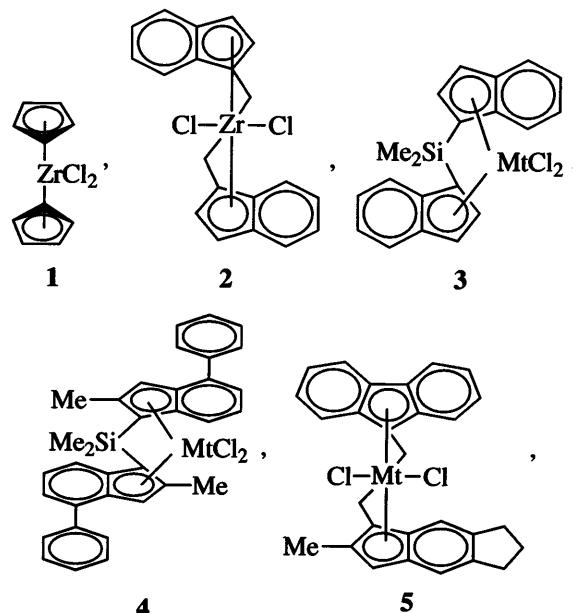
Таблица 3. Полимеризация этилена на катализаторах (носитель- H_2O)/AlR₃/Et[Ind]₂ZrCl₂ ([C₂H₄] = 3.4 × 10⁻² моль/л)

| Опыт, № | Активатор | $Q_{Zr} \times 10^6$, моль/г ММТ | Al : Zr | $T_{\text{пол.}}, ^\circ\text{C}$ | A^* | $M_w \times 10^{-3}$, г/моль | M_w/M_n |
|---------|---|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|-------|-------------------------------|-----------|
| 1 | MAO | 4.0×10^{-5} моль/л | 1100 | 40 | 26000 | 180 | 3.0 |
| 2 | (MMT- H_2O)/AlMe ₃ | 2.4 | 2000 | 40 | 14700 | 220 | 3.3 |
| 3 | (MMT- H_2O)/AlMe ₃ | 2.4 | 2270 | 55 | 21450 | 85 | 4.2 |
| 4 | (MMT- H_2O)/AlMe ₃ | 2.4 | 2000 | 65 | 54850 | — | — |
| 5 | (MMT- H_2O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₂ H | 2.3 | 1700 | 40 | 10050 | 260 | — |
| 6 | (MMT- H_2O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₂ H | 3.4 | 1500 | 65 | 17760 | 102 | — |
| 7 | ((ZSM-5)- H_2O)/AlMe ₃ | 0.2 | 4300 | 75 | 16438 | 135.7 | 30 |

* Выход ПЭ за 1 ч полимеризации, кг ПЭ л (моль Zr моль C₂)⁻¹.

В отличие от коммерческого MAO, жестко закрепленного на дегидратированном SiO₂, фиксация полученных *in situ* алкилалюмоксанов осуществляется в основном посредством донорно-акцепторного взаимодействия с поверхностными группами O-Al(R)₂, образующимися при реакции AlR₃ с группами OH носителя, которая протекает наряду с реакцией частичного гидролиза алюминийалкилов в системе (носитель- H_2O) + AlR₃. В результате синтезированные на поверхности алкилалюмоксаны сохраняют наиболее реакционноспособные алкильные группы, и их структура идентична структуре молекул коммерческого MAO. (Носитель- H_2O)/AlR₃ выполняет функцию как собственно носителя для иммобилизации соединения циркония, так и эффективного активатора катализитической системы.

На основе метил- и изобутилалюмоксанов, синтезированных непосредственно на поверхности гидратированных носителей (ММТ и цеолита марки ZSM-5), был получен широкий спектр иммобилизованных металлоценовых катализаторов полимеризации этилена и пропилена [53–60]. В качестве металлоценовых прекатализаторов использовали цирконоциены и гафноциены, различающиеся природой мостиков, природой *ганто*-связанных лигандов, а также заместителями в лигандах. Разный тип симметрии обеспечивает получение ПП различной микроструктуры.



где Mt = Zr (1–5) и Hf (3a–5a).

В табл. 3 представлены данные по полимеризации этилена в присутствии катализаторов на основе *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂ (2) и синтезированных на поверхности носителей метилалюмоксана (носитель- H_2O)/AlMe₃ и изобутилалюмоксана (носитель- H_2O)/Al(*i*-Bu)₂H. Видно, что иммобилизация 2 приводит к некоторому снижению активности системы по сравнению с гомогенным катализатором 2/MAO, причем катализатор, иммобилизованный на (MMT- H_2O)/AlMe₃, проявляет большую эффективность относительно катализатора, включающего (MMT- H_2O)/Al(*i*-Bu)₂H. Полимеризация этилена в интервале 40–75°C на

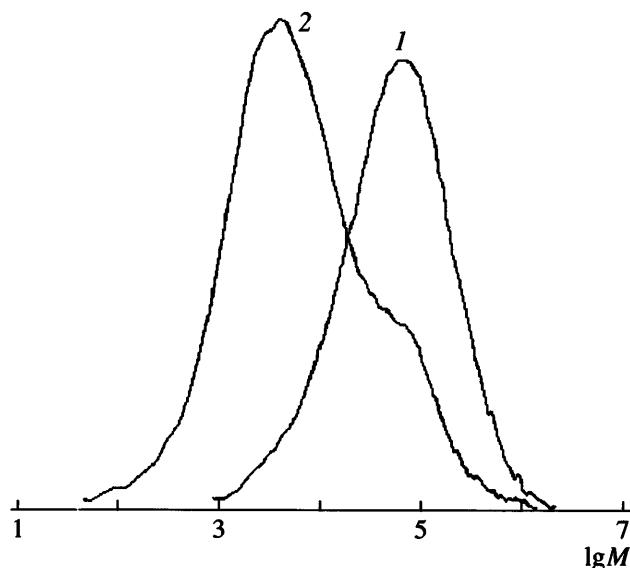


Рис. 5. Гель-хроматограммы ПЭ, полученного с катализаторами ((ZSM-5)-H₂O)/AlMe₃/Cp₂ZrCl₂ (1) и ((ZSM-5)-H₂O/AlMe₃/Cp₂ZrCl₂ + MAO (2). Мольное отношение Al : Zr = 160 (1) и 320 (2), [C₂H₄] = 0.054 моль/л, T = 34°C.

(MMT-H₂O)/AlMe₃/2 и ((ZSM-5)-H₂O)/AlMe₃/2 протекает с положительным температурным коэффициентом. Энергия активации полимеризации составляет 49.4 и 48.5 кДж/моль соответственно [55, 56]. В присутствии иммобилизованных катализаторов (носитель-H₂O)/AlR₃/2 образуется ПЭ с более высокой ММ по сравнению с полимером, полученным на гомогенном катализаторе. Увеличение температуры полимеризации приводит к снижению ММ полимерного продукта (табл. 3, опыты 2, 3 и 5, 6).

Добавление в реакционную зону при полимеризации этилена на ((ZSM-5)-H₂O)/AlMe₃/1 внешнего MAO сопровождается уменьшением ММ полимерного продукта [56]. На рис. 5 приведены кривые MMP полиэтилена, синтезированного на катализаторе ((ZSM-5)-H₂O)/AlMe₃/1 (кривая 1) и на том же катализаторе при добавлении в реакционную зону внешнего MAO через некоторое время после начала реакции (кривая 2). Характер кривой 2 свидетельствует о том, что в системе образуются два полимерных продукта с различной ММ. Это может означать, что при добавлении внешнего MAO часть активных центров переходит с поверхности в раствор, и растворимые катализические комплексы инициируют получение более низкомолекулярного полимера. Отсюда

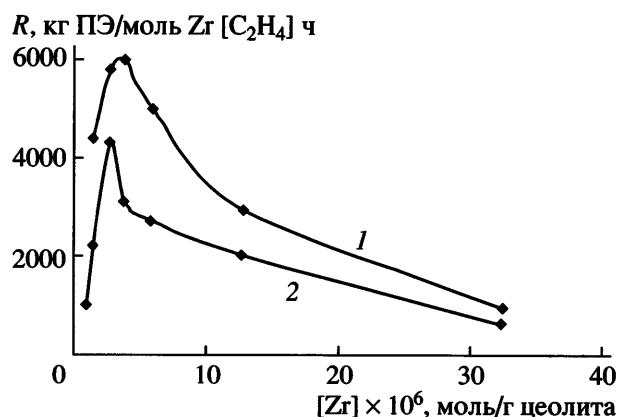


Рис. 6. Влияние концентрации цирконоцена на максимальную скорость (1) и на скорость на стационарном участке кинетических кривых (2) в полимеризации этилена на катализаторе ((ZSM-5)-H₂O)/AlMe₃/Cp₂ZrCl₂. [C₂H₄] = 0.054 моль/л, [Al] = 90 ммоль/л, T = 34°C.

следует, что активные центры в нанесенных катализаторах ((ZSM-5)-H₂O)/AlR₃/циркоцен локализованы в основном на поверхности носителя.

Как и в случае других нанесенных катализаторов, зависимость удельной активности иммобилизованных металлоценовых систем от содержания цирконоцена на носителе носит экстремальный характер. Максимальные значения удельной скорости полимеризации этилена как начальной, так и на стационарном участке кинетической кривой, для катализатора ((ZSM-5)-H₂O)/AlMe₃/Cp₂ZrCl₂ наблюдаются при концентрации цирконоцена 2.8×10^{-6} моль Zr/г цеолита (рис. 6), что соответствует поверхностной концентрации цирконоцена 7×10^{-8} моль Zr/m² цеолита [56].

Эффективные константы скорости полимеризации этилена и пропилена сложным образом зависят от концентрации мономера. Как было показано при полимеризации на ((ZSM-5)-H₂O)/AlMe₃/1 [56], с увеличением концентрации мономера (этилена, пропилена) порядок скорости полимеризации по мономеру меняется от 2 до 1 (рис. 7). Эти результаты позволяют предположить, что в случае иммобилизованных цирконоценовых катализаторов, как и при полимеризации олефинов на гомогенных металлоценовых системах [22], в реакции внедрения мономера в активный центр в переходном состоянии принимают участие две молекулы олефина.

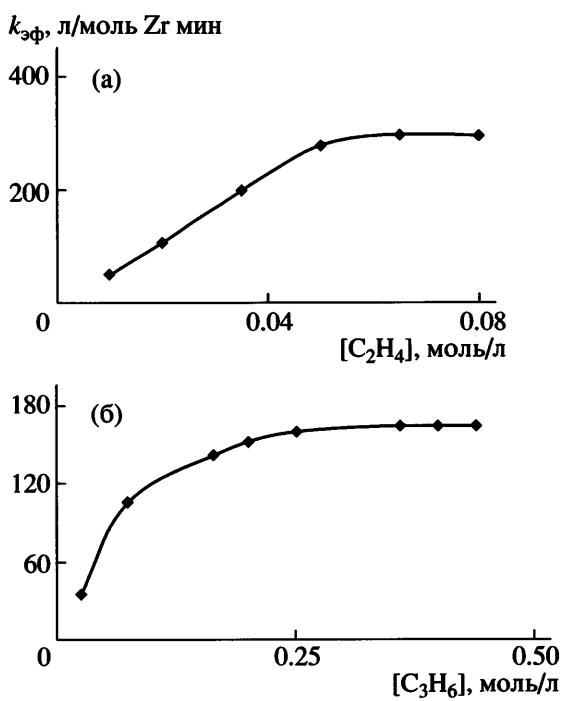


Рис. 7. Зависимость эффективной константы скорости полимеризации этилена (а) и пропилена (б) на катализаторе ((ZSM-5)- H_2O)/ $AlMe_2/Et(Ind)_2ZrCl_2$ от концентрации мономера. $[Zr] = 0.12$ моль/л, $[Al] = 174$ (а) и 140 ммоль/л (б), $T = 40^\circ C$.

При исследовании полимеризации пропилена на иммобилизованных и соответствующих им гомогенных цирконоценовых катализаторах на основе *анса*-цирконоценов, различающихся природой η -связанных лигандов и заместителями в них, установлено влияние природы алкильной группы ($CH_3, i-Bu_3$) в синтезированных на носителе алкилалюмоксанах, а также состава и структуры металлоценового прекатализатора на свойства (кинетику полимеризации, эффективность, ММ и структуру образующихся макромолекул) иммобилизованных катализитических систем [58–60].

Из данных, представленных в табл. 4 (опыты 1–14) и на рис. 8, следует, что носитель-активатор ($MMT-H_2O/Al(i-Bu)_3$) образует более активные металл-алкильные комплексы со всеми изученными цирконоценами 3, 4 и 5, чем ($MMT-H_2O/AlMe_3$, в полимеризации пропилена, осуществляемой как в толуоле, так и в жидким пропилене. Наибольший эффект наблюдался для *анса*-цирконоцина 4 с заместителями в инденильных лигандах. Активность катализатора ($MMT-H_2O/Al(i-Bu)_3/4$ достигала 23 280 кг ПП/моль Zr ч

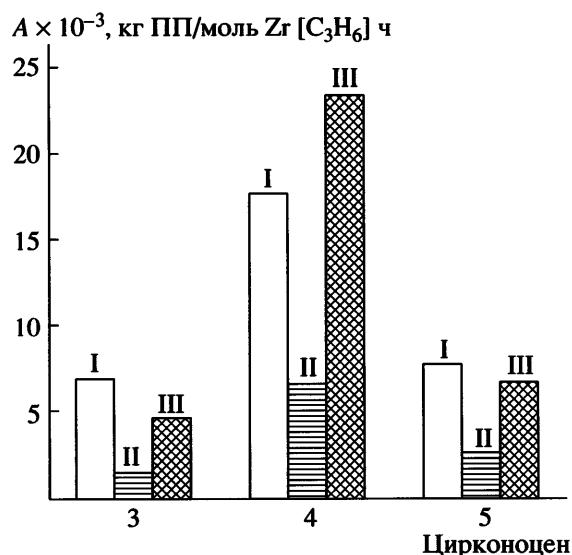


Рис. 8. Активность ($MMT-H_2O/AlR_3$)/цирконоцен и цирконоцен/МАО катализаторов на основе цирконоценов 3–5 в полимеризации пропилена. Активаторы МАО (I), ($MMT-H_2O/AlMe_3$) (II) и ($MMT-H_2O/Al(i-Bu)_3$) (III). $[C_3H_6] = 0.1$ (3, 4) и 0.2 моль/л (5), $Al : Zr = 2500$, $T = 50^\circ C$.

$[C_3H_6]$ при $50^\circ C$ (табл. 4, опыт 7), что по порядку величины соответствовало активности гомогенного 4/МАО катализатора при тех же условиях (17550 кг ПП/моль Zr ч $[C_3H_6]$) (опыт 4). На рис. 9 (кривая 1) показана зависимость логарифма начальной скорости (время полимеризации 2 мин) от $1/T$ в интервале 40–60°C для полимеризации пропи-

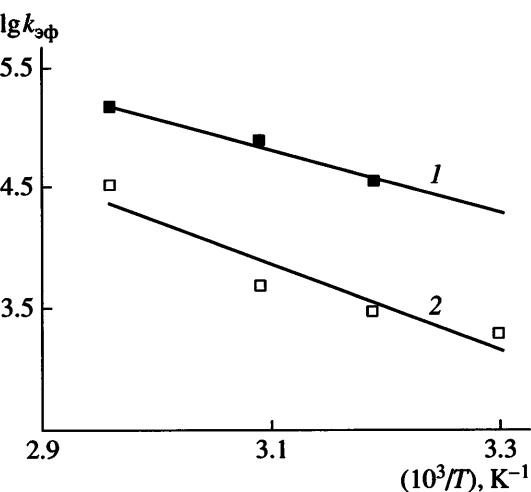


Рис. 9. Зависимость скорости полимеризации пропилена от температуры в координатах уравнения Аррениуса для иммобилизованных металлоценовых катализаторов ($MMT-H_2O/Al(i-Bu)_3/2$) (1) и ($MMT-H_2O/Al(i-Bu)_3/3a$) (2).

Таблица 4. Полимеризация пропилена на гетерогенных ММТ- $H_2O/AlMe_3$ /металлоцен и гомогенных металлоцен/МАО катализаторах, свойства образующихся полимерных продуктов

| Опыт, № | Металлоцен | Активатор | Al : Mt | $T_{\text{пол.}}, ^\circ\text{C}$ | [C_3H_6], моль/л | A^* | R_p^{**} | $M_\eta, \text{г}/\text{см}^3$ | $D_{999}/D_{973}, \%$ | [mmmm], % |
|---------|------------|---------------------------|---------|-----------------------------------|----------------------|-------|------------|--------------------------------|-----------------------|-----------|
| 1 | 3 | MAO | 2500 | 50 | 0.13 | 7000 | 7800 | 12134 | — | 68.0 |
| 2 | 3 | (MMT- $H_2O/AlMe_3$) | 2200 | 50 | 0.13 | 1500 | 2500 | — | — | 85.6 |
| 3 | 3 | (MMT- $H_2O/Al(i-Bu)_3$) | 2300 | 50 | 0.13 | 4550 | 12000 | — | — | 79.2 |
| 4 | 4 | MAO | 2200 | 50 | 0.1 | 17550 | 58500 | 17500 | 97.0 | 97.0 |
| 5 | 4 | (MMT- $H_2O/AlMe_3$) | 2240 | 50 | 0.1 | 6470 | 15000 | 32000 | 96.0 | 92.0 |
| 6 | 4 | (MMT- $H_2O/Al(i-Bu)_3$) | 2600 | 40 | 0.1 | 10800 | 35600 | 141250 | 90.6 | — |
| 7 | 4 | (MMT- $H_2O/Al(i-Bu)_3$) | 2130 | 50 | 0.1 | 23280 | 75700 | 62000 | 90.2 | 89.4 |
| 8 | 4 | (MMT- $H_2O/Al(i-Bu)_3$) | 2400 | 60 | 0.1 | 31500 | 108200 | — | — | 85.8 |
| 9 | 5 | MAO | 2500 | 50 | 0.2 | 7440 | 7490 | 19000 | 77.8 | 75.8 |
| 10 | 5 | (MMT- $H_2O/AlMe_3$) | 3000 | 50 | 0.2 | 2500 | 3040 | 39300 | — | 48.0 |
| 11 | 5 | (MMT- $H_2O/AlMe_3$) | 4000 | 50 | 9.6 | 3000 | — | 85500 | 52.4 | 38.5 |
| 12 | 5 | (MMT- $H_2O/AlMe_3$) | 2500 | 70 | 0.2 | 5950 | 9360 | Воск | — | — |
| 13 | 5 | (MMT- $H_2O/Al(i-Bu)_3$) | 1800 | 50 | 0.2 | 6700 | 9400 | 41000 | 76.6 | 51.7 |
| 14 | 5 | (MMT- $H_2O/Al(i-Bu)_3$) | 2700 | 50 | 9.6 | 6800 | — | 120000 | 70.5 | 50.3 |
| 15 | 3a | (MMT- $H_2O/Al(i-Bu)_3$) | 3000 | 50 | 0.13 | 1700 | 7500 | — | — | 64.3 |
| 16 | 4a | (MMT- $H_2O/Al(i-Bu)_3$) | 2300 | 50 | 0.1 | 35800 | 75900 | 13800 | 85.0 | — |
| 17 | 5a | (MMT- $H_2O/Al(i-Bu)_3$) | 2800 | 30 | 0.2 | 2250 | 4900 | — | 47.0 | — |
| 18 | 5a | (MMT- $H_2O/Al(i-Bu)_3$) | 2100 | 40 | 0.2 | 5625 | 7380 | — | 55.7 | — |
| 19 | 5a | (MMT- $H_2O/Al(i-Bu)_3$) | 3700 | 50 | 0.2 | 7600 | 12060 | — | — | 44.9 |
| 20 | 5a | (MMT- $H_2O/Al(i-Bu)_3$) | 2000 | 50 | 9.6 | 6000 | — | 140000 | 50.4 | 50.5 |
| 21 | 5a | (MMT- $H_2O/Al(i-Bu)_3$) | 2450 | 65 | 0.2 | 26200 | 83600 | Воск | — | — |

* Активность, кг ПП/моль Mt [C_3H_6] ч.

** Начальная скорость полимеризации, кг ПП/моль Mt [C_3H_6] ч (время полимеризации 2 мин).

лена на катализаторе (ММТ- $H_2O/Al(i-Bu)_3$)/4. Зависимость линейная, и наблюдаемая энергия активации равна 47.5 кДж/моль.

Активность иммобилизованного катализатора на основе асимметричного *анса*-цирконоцена 5 при 50°C практически равна активности гомогенной системы 5/МАО при одинаковых условиях. При этом в полимеризации в толуоле и в жидким пропилене иммобилизованный катализатор (ММТ- $H_2O/Al(i-Bu)_3$)/5 проявляет одинаковую активность, отнесенную к концентрации мономера (табл. 4, опыты 9–13).

Иммобилизация металлоценовых комплексов на поверхности носителя-активатора влияет на стереоспецифические свойства катализаторов, причем характер влияния зависит от структуры металлоцена. Гомогенный цирконоценовый ка-

тилизатор на основе цирконоцена 3 (C_2 -симметрия) дает с МАО изотактический ПП. Содержание изотактических пентад [mmmm] в полимере зависит от концентрации мономера [64] и составляет 90% для ПП, синтезированного при 50°C в жидким пропилене [65]. Согласно нашим данным, полимер, полученный полимеризацией в толуоле при концентрации пропилена 0.13 моль/л, содержит только 68% изотактических пентад (табл. 4, опыт 1). В то же время иммобилизация этого катализатора на (ММТ- H_2O/AlR_3 приводит к образованию полимера с высокой степенью изотактичности ([mmmm] = 86–79.2%) уже при низкой концентрации пропилена 0.13 моль/л (табл. 4, опыты 2, 3).

Высоко изоспецифический гомогенный катализатор, включающий прекатализатор 4 с 2-Ме-

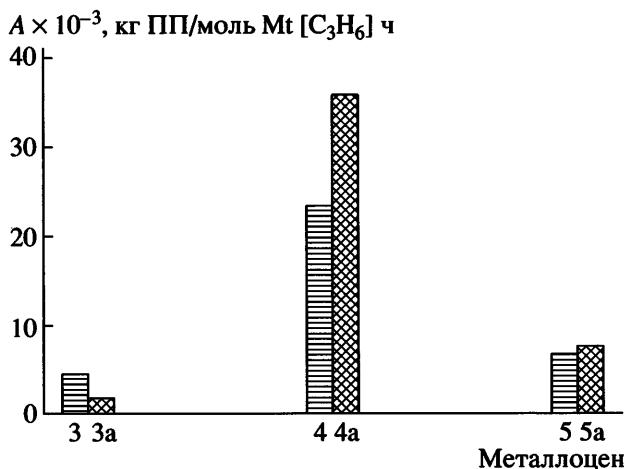


Рис. 10. Активность иммобилизованных катализаторов (MMT- H_2O)/Al(*i*-Bu)₃/цирконоцен 3–5 и (MMT- H_2O)/Al(*i*-Bu)₃/гафноцен 3а–5а в полимеризации пропилена. $T = 50^\circ\text{C}$.

и 4-Ph-заместителями в инденильных лигандах, образует полимер с $[mmmm] = 97\%$ уже при низкой концентрации мономера (табл. 4, опыт 4). После иммобилизации этого катализатора синтезированный ПП характеризуется близким содержанием изотактических пентад $[mmmm] = 92\text{--}89.4\%$ (опыты 5, 7) при той же концентрации мономера. Следует отметить, что носитель-активатор (MMT- H_2O)/Al(*i*-Bu)₃ с цирконоценами 3 и 4 (опыты 3, 7) дает ПП с несколько более низкой изотактичностью, чем (MMT- H_2O)/AlMe₃ (опыты 2, 5).

Гомогенный катализатор на основе асимметричного *анса*-цирконоцина 5 и МАО позволяет вводить единичные стереошибки в изотактический ПП, согласно “двустороннему” механизму [66], и получать эластомерный ПП. Повышение концентрации мономера при полимеризации в присутствии этого гомогенного катализатора приводит к снижению содержания в полимере изотактических пентад [66]. Для иммобилизованного катализатора MMT- H_2O /AlR₃/5 мы наблюдали аналогичную зависимость. Однако содержание изотактических пентад в полимере, полученном при низкой концентрации мономера на иммобилизованном катализаторе, значительно ниже (48 и 51.7%, опыты 10, 13), чем в полимере, синтезированном в тех же условиях с гомогенным 5/МАО (75.8%) (опыт 9). Можно предположить, что поверхность носителя, на которой фиксирован прекатализатор, является дополнительным

фактором, способствующим увеличению вероятности образования стереошибок по “двустороннему” механизму.

Влияние природы алкильной группы (CH_3 , *i*-Bu₃) в синтезированных на носителе алкилалюмоксанах проявилось при исследовании полимеризации пропилена на иммобилизованных катализаторах на основе *анса*-гафноценовых прекатализаторов, аналогичных по составу и типу симметрии изученным *анса*-циркоценам [59]. Известно, что гафноцены практически не активируются МАО. Активность комплексов гафноцен/МАО незначительна по сравнению с цирконоценовыми аналогами, активированными МАО [67, 68]. Согласно нашим данным, (MMT- H_2O)/AlMe₃ также не является эффективным активатором для комплексов гафния. В то же время иммобилизация гафноценов 3а, 4а и 5а на (MMT- H_2O)/Al(*i*-Bu)₃ приводит к формированию высокоактивных в полимеризации пропилена катализаторов. Уровень активности (MMT- H_2O)/Al(*i*-Bu)₃/гафноцен зависит от структуры *анса*-гафноцина (табл. 4, опыты 14, 15, 18) и близок к активности нанесенных катализаторов (MMT- H_2O)/Al(*i*-Bu)₃/цирконоцен на основе цирконоценов 3–5 (табл. 4, рис. 10).

Так, гафноцен 4а с (MMT- H_2O)/Al(*i*-Bu)₃ дает более активный катализатор, чем цирконоцен 4. Асимметричный гафноцен 5а (структурный аналог цирконоцина 5), иммобилизованный на (MMT- H_2O)/Al(*i*-Bu)₃, в полимеризации при 50°C как в жидким пропилене, так и в толуоле проявляет высокую активность в 6000–7600 кг ПП/моль Hf ч [C_3H_6] (табл. 4, опыты 19, 20), близкую к активности соответствующего иммобилизованного цирконоценового катализатора (6800–7700 кг ПП/моль Hf ч [C_3H_6], табл. 4, опыты 13, 14). Полимеризация пропилена на (MMT- H_2O)/Al(*i*-Bu)₃/5а протекает с положительным температурным коэффициентом, с энергией активации в 52.4 кДж/моль (рис. 9, кривая 2). ММ полимеров, полученных в жидким пропилене при 50°C с катализаторами, основанными на 5 и 5а, одинаковы и равны $(120\text{--}140) \times 10^3$ (табл. 4, опыты 14, 20). Эластомерный ПП, синтезированный на иммобилизованных катализаторах на основе гафноцина 5а ($[mmmm] = 44.9\text{--}50.5\%$) и цирконоцина 5 ($[mmmm] = 50.3\text{--}51.7\%$), характеризуется

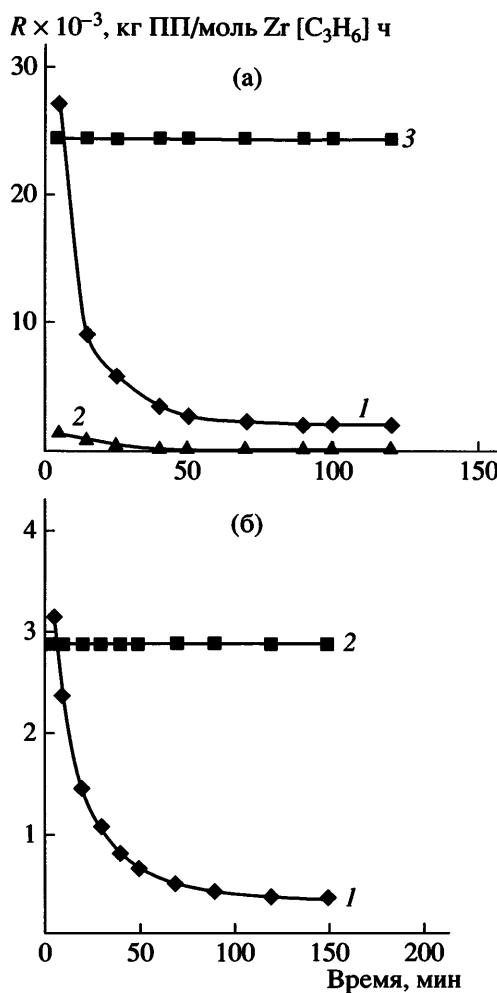


Рис. 11. Влияние $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ на активность иммобилизованных катализаторов (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/4$ (а) и (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/3\text{a}$ (б) в полимеризации пропилена. $[\text{C}_3\text{H}_6] = 0.1$ моль/л. а: 1, 2 – (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/4$, $\text{Al} : \text{Zr} = 2600$ (1) и 550 (2); 3 – (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/4/\text{B}$, $\text{Al} : \text{Zr} = 450$, $\text{B} : \text{Zr} = 4$; $T = 40^\circ\text{C}$; б: 1 – (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/3\text{a}$, $\text{Al} : \text{Zr} = 3000$; 2 – (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/3\text{a}/\text{B}$, $\text{Al} : \text{Zr} = 500$, $\text{B} : \text{Zr} = 4$; $T = 50^\circ\text{C}$.

близким содержанием изотактических пентад (табл. 4, опыты 19, 20 и 13, 14).

Одной из основных задач в области создания высокоэффективных металлоценовых катализаторов является поиск активаторов, которые позволили бы снизить расход алюминийалкилов для активации систем. Известно, что активные в полимеризации катионные металлоценовые комплексы образуются при взаимодействии диметильных производных металлоценов с сильными льюисовскими кислотами, такими как, например, перфторфенилбораты. Для активации гомоген-

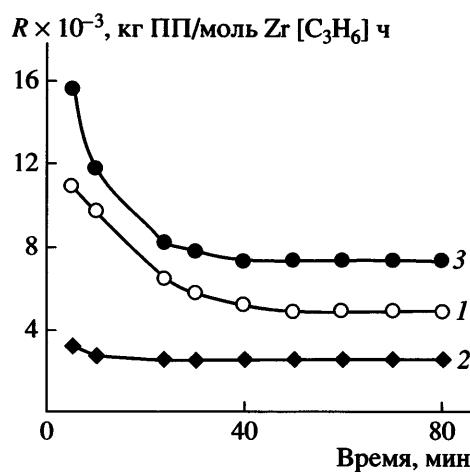


Рис. 12. Влияние $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ на активность иммобилизованного катализатора ММТ- H_2O / $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/5\text{a}$ в полимеризации пропилена. 1, 2 – (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/5\text{a}$, $\text{Al} : \text{Zr} = 3700$ (1) и 500 (2); 3 – (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/5\text{a}/\text{B}$, $\text{Al} : \text{Zr} = 500$, $\text{B} : \text{Zr} = 4.3$. $[\text{C}_3\text{H}_6] = 0.2$ моль/л, $T = 50^\circ\text{C}$.

ных систем на основе дихлоридов металлоценов применяется сочетание боратов с AlR_3 (обычно $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$) для алкилирования металлоцена. Для получения иммобилизованных металлоценовых катализаторов мы использовали алкилалюмоксаны, синтезированные *in situ* на поверхности носителя, в комбинации с боратом $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (рис. 11, 12 и табл. 5) [59]. Это позволило получить высокоактивные в полимеризации иммобилизованные системы и значительно (в 5–30 раз) снизить расход алюминийорганического соединения на стадии формирования катализитических комплексов.

Кинетические кривые полимеризации пропилена с иммобилизованными цирконоценом 4 и гафноценами 3а и 5а, активированными (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ и (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3 + \text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, представлены на рис. 11 и 12. Для всех катализаторов введение бората дает значительное повышение активности при пониженном отношении $\text{Al} : \text{Zr}$ и $\text{Al} : \text{Hf}$ (100–500 вместо 2000–3000). Действие бората также проявляется в стабилизации катализитических комплексов. Полимеризация пропилена в присутствии катализаторов на основе металлоценов 4 и 3а протекает с постоянной скоростью.

В заключение следует отметить, что в данной статье приведен лишь краткий обзор исследований в области нанесенных катализаторов Цигле-

Таблица 5. Влияние $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ на активность иммобилизованных металлоценовых катализаторов (ММТ- $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ /металлоцен в полимеризации пропилена и свойства ПП

| Опыт, № | Металлоцен | Al : Mt | B : Mt | T, °C | [C_3H_6], моль/л | Активность кг ПП/моль Mt [C_3H_6] ч | $M_\eta \times 10^{-3}$ | D_{999}/D_{973} , % | [mmmm], % |
|---------|------------|---------|--------|-------|------------------------------------|---|-------------------------|-----------------------|-----------|
| 1 | 4 | 2600 | — | 40 | 0.1 | 10800 | 203.6 (M_w) | 90.6 | — |
| 2 | 4 | 552 | — | 40 | 0.1 | 2070 | — | 86 | — |
| 3 | 4 | 450 | 4 | 40 | 0.13 | 24400 | 104.7 | 94 | 90.6 |
| 4 | 4 | 552 | 4 | 40 | 0.25 | 17300 | 300.0 | 95 | — |
| 5 | 4 | 500 | 4 | 40 | 0.32 | 20500 | 316.0 | 96 | — |
| 6 | 4 | 170 | 4 | 40 | 0.13 | 10770 | 169.0 (M_w) | 98 | — |
| 7 | 3a | 3000 | — | 50 | 0.13 | 1700 | 41.7 | — | 64.3 |
| 8 | 3a | 500 | 4 | 50 | 0.13 | 3000 | 131.0 | 84 | 70 |
| 9 | 5a | 3700 | — | 50 | 0.2 | 7630 | — | — | 44.9 |
| 10 | 5a | 500 | — | 50 | 0.2 | 2760 | — | — | — |
| 11 | 5a | 500 | 4.3 | 50 | 0.2 | 5200 | — | 63.3 | 20.7 |
| 12 | 5a | 500 | 4.6 | 50 | 0.97 | 10400 | — | 37.5 | 24.7 |
| 13 | 5a | 523 | 4.6 | 50 | 9.6 | 12000 | — | 41.6 | 30.3 |
| 14 | 5a | 108 | 4.9 | 50 | 0.13 | 8350 | — | 36 | — |

ра–Натта для полимеризации олефинов, инициированных работами, выполненными ранее под руководством Н.М. Чиркова. В результате этих исследований были разработаны эффективные нанесенные катализаторы на основе хлоридов титана и ванадия на полимерных носителях, позволяющие получать в процессе синтеза ПЭ и ПП в виде сферических гранул, получены данные о механизме формирования и структуре активных центров нанесенных катализаторов Циглера–Натта на полимерных и неорганических носителях. Уже на современном этапе был разработан метод иммобилизации металлоценовых катализаторов, включающий синтез гетерогенизированных на поверхности носителя алкилалюмоксанов реакцией частичного гидролиза AlR_3 водой, содержащейся в носителе, с последующим нанесением металлоцена. Исследование свойств иммобилизованных металлоценовых катализаторов в сравнении со свойствами гомогенных аналогов позволило выявить влияние иммобилизации металлоценов разной структуры на твердой поверхности на активность получаемых катализаторов, структуру и ММ образующихся полимеров. Применение идеи иммобилизации металлоорганических катализаторов для создания полимеризационного метода введения наполнителей в полиолефиновые матрицы привело к разработке ряда новых полимерных композиционных материалов

со специальными свойствами на основе функциональных наполнителей и полиолефинов, в том числе сверхвысокомолекулярного ПЭ. В настоящее время этот метод широко применяется для синтеза полиолефиновых нанокомпозитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galli G.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 3. P. 396.
2. Цветкова В.И., Пирогов О.Н., Лисицын В.М., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 4. С. 585.
3. Далин М.А., Бакши-Заде А.А., Сеидов Н.М., Чирков Н.М., Цветкова В.И., Лисицын Д.М., Арутюнов И.А. А. с. 172989 СССР // Б. И. 1965. № 14. С. 77.
4. Кудинова О.И., Маклакова Т.А., Гаврилов Ю.А., Распопов Л.Н., Новокшонова Л.А., Дьячковский Ф.С. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1977. Сб. VI. С. 53.
5. Novokshonova L.A., Kudinova O.I., Ladigina T.A., Krasheninnikov V.G., Kovaleva N.Yu. // Polimery. 1995. V. 40. № 9. P. 505.
6. Uvarov B.A., Tsvetkova V.I., Zvyagin O.M., Konovalov B.P., Uvarova E.A., Ljustgarten E.I., Novokshonova L.A., Kudinova O.I., Maklakova T.A. Pat. 4246134 USA. 1981.

7. Дьячковский Ф.С., Цветкова В.И., Новокишионова Л.А., Кудинова О.И., Маклакова Т.А., Гаврилов Ю.А., Распопов Л.Н., Уваров Б.А., Звягин О.М., Коновалов В.П. А. с. 682262 СССР // Б. И. 1979. № 32. С. 27.
8. Дьячковский Ф.С., Корнеев Н.Н., Поляков А.В., Заплетняк В.М., Мешкова И.Н., Гершкохен С.Л., Ушакова Т.М., Прокофьева Р.Е. А. с. 740275 СССР. 1978 // Б.И. 1980. № 22. С. 28.
9. Ушакова Т.М., Дубникова И.Л., Мешкова И.Н., Распопов Л.Н., Лелюхина Ю.Л., Гершкохен С.Л., Корнеев Н.Н., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2713.
10. Ковалева Н.Ю., Крашенников В.Г., Гаврилов Ю.А., Новокишионова Л.А. // Polimery. 1989. № 6–7. Р. 293.
11. Novokshonova L.A., Kovaleva N.Yu., Gavrilov Yu.A., Krasheninnikov V.G., Leipunskii I.O., Zhigach A.N., Larichev M.N., Cheburin M.V. // Polym. Bull. 1997. V. 39. № 1. Р. 59.
12. Новокишионова Л.А., Ушакова Т.М., Крашенников В.Г., Ковалева Н.Ю., Ладыгина Т.А., Лысова М.В., Лейпунский И.О., Жигач А.Н., Кусков М.Л. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 2. С. 251.
13. Albizatti E., Giannini U., Collina G., Norista L., Resconi L. Polypropylene Handbook / Ed. by E.P. Moore, jr. Yanser Publ., 1996. P. 11.
14. Polypropylene. Past, Present and Future, The Challenge Continues. Milano: Montell Polyolefins, 1998.
15. Аладышев А.М., Исиченко О.П., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Гаврилов Ю.А., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1708.
16. Rishina L.A., Vizen E.I., Sosnovskaya L.N., Dyachkovsky F.S. // Eur. Polym. J. 1994. V. 30. Р. 1309.
17. Gul'tseva N.M., Ushakova T.M., Aladyshev A.M., Raspopov L.N., Meshkova I.N. // Polym. Bull. 1992. V. 29. № 6. Р. 639.
18. Гульцева Р.М., Ушакова Т.М., Аладышев А.М., Распопов Л.Н., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1074.
19. Костандов Л.А., Ениколов Н.С., Дьячковский Ф.С., Новокишионова Л.А., Гаврилов Ю.А., Кудинова О.И., Маклакова Т.А., Акопян Л.А., Брикенштейн Х.-М.А. // А. с. 763379 СССР // Б. И. 1980. № 34. С. 129.
20. Дьячковский Ф.С., Новокишионова Л.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
21. Новокишионова Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
22. Adelman R.L., Howard E.G. Pat. 4 151 126 USA. 1979.
23. Novokshonova L.A., Meshkova I.N., Ushakova T.M., Grinev V.G., Ladigina T.A., Gultseva N.M., Kudinova O.I., de Boer S. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87. № 4. Р. 557.
24. Ушакова Т.М., Мешкова И.Н., Гурули Н.Т., Ковалева Н.Ю., Гульцева Н.М., Гринев В.Г., Новокишионова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1092.
25. Гринев В.Г., Кудинова О.И., Новокишионова Л.А., Чмутин И.А., Шевченко В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1037.
26. Гринев В.Г., Кудинова О.И., Новокишионова Л.А., Щеголихин А.Н. // Физика и техника высоких давлений. 2003. Т. 13. № 3. С. 117.
27. Ениколов Н.С., Галашина Н.М., Шевченко В.Г., Недорезова П.М., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т., Дьячковский Ф.С. // А. с. 1240761 СССР // Б.И. 1986. № 24. С. 80.
28. Галашина Н.М., Недорезова П.М., Шевченко В.Г., Цветкова В.И., Клямкина А.Н., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1315.
29. Meshkova I.N., Petrosian A.I., Lalaian V.M., Dubnykova I.L., Tovmasian U.M., Dyachkovsky F.S. // 31 IUPAC Macromolecular Symp. Microsymp. Merseburg, Germany, 1987. V. VI. Р. 101.
30. Ениколов Н.С., Новокишионова Л.А., Кудинова О.И., Гринев В.Г., Крашенников В.Г. Пат. 2054011 Россия. 1990.
31. Мешкова И.Н., Никашина В.А., Гринев В.Г., Ушакова Т.М., Серова И.Б., Кудинова О.И., Ладыгина Т.А., Новокишионова Л.А. Пат. 2284857 Россия. 2006.
32. Мешкова И.Н., Никашина В.А., Гринев В.Г., Ковалева Н.Ю., Новокишионова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 9. С. 1755.
33. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga // J. Compos. Mater. 2006. V. 40. № 17. Р. 1511.
34. Ray S.S., Okamoto M. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 11. Р. 1539.
35. Ковалева Н.Ю., Бревнов П.Н., Гринев В.Г., Кузнецова С.П., Позднякова И.В., Чвалун С.Н., Синевич Е.А., Новокишионова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1045.

36. Lomakin S.M., Novokshonova L.A., Brevnov P.N., Shchegolikhin A.N. // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. № 4. P. 1340.
37. Галашина Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Ениколовов Н.С. // *Докл. АН СССР*. 1984. Т. 273. № 3. С. 622.
38. Nedorezova P.M., Galashina N.M., Tsvetkova V.I., Sukhova T.A., Saratovskich S.L., Babkina O.N., Dyachkovskii F.S. // *Eur. Polym. J.* 1996. V. 32. № 9. P. 1161.
39. Ениколовов Н.С., Дьячковский Ф.С., Мешкова И.Н., Ушакова Т.М. А. с. 1066193. СССР // Б. И. 1985. № 11. С. 199.
40. Ushakova T.M., Meshkova I.N., D'yachkovskii F.S. 31 IUPAC Macromolecular Symp. Microsymp. Merseburg, Germany, 1987. V. VI. P. 100.
41. Gul'tseva N.M., Ushakova T.M., Krasheninnikov V.G., Meshkova I.N., D'yachkovskii F.S. // *Polimery*. 1989. V. 34. № 6–7. P. 247.
42. Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H.-J., Woldt R. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980. V. 19. № 5. P. 390.
43. Metallocene-Based Polyolefins: Preparation, Properties and Technology / Ed. by J. Scheirs, W. Kaminsky. Berlin: Wiley, 2000. V. 1–2.
44. Brintzinger H.H., Fisher D., Mulhaupt R., Rieger B., Waymouth R.M. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. V. 34. № 11. P. 1143.
45. Kaminsky W. // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. № 12. P. 3907.
46. Hlatky G.G. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 1347.
47. Kaminsky W. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 2. С. 223.
48. Chien J.C.W., He D. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1991. V. 29. № 11. P. 1603.
49. Soga K., Kaminaka M. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1992. V. 13. № 4. P. 221.
50. Kaminsky W., Renner F. // *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1993. V. 14. № 4. P. 239.
51. Tait P.J.T., Abozeid A.L., Paghaleh A.S. // Int. Congr. on Metallocene Polymers “Metallocenes'95.” Brussels, 1995. P. 89.
52. Michelotti M., Arribas G., Bronco S., Altomare A. // *J. Molec. Catal.* 2000. V. 252. № 2. P. 167.
53. Meshkova I.N., Ushakova T.M., Ladygina T.A., Kovaleva N.Yu., Novokshonova L.A. // *Polym. Bull.* 2000. V. 44. № 5–6. P. 461.
54. Novokshonova L.A., Meshkova I.N., Kovaleva N.Yu., Ushakova T.M., Brevnov P.N., Krasheninnikov V.G., Ladygina T.A., Leipunskii I.O., Zhigach A.N. // Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis / Ed. by M. Terano, T. Shiono. Tokyo: Technology and Education Pabl., 2002. P. 162.
55. Meshkova I.N., Ladygina T.A., Ushakova T.M., Kovaleva N.Yu. // Studies in Surface Science and Catalysis / Ed. by R. Aiello, G. Giordano, F. Testa. Monplier: Elsevier, 2002. P. 691.
56. Мешкова И.Н., Ладыгина Т.А., Ушакова Т.М., Новокшонова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1310.
57. Новокшонова Л.А., Ковалева Н.Ю., Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г., Ладыгина Т.А., Лейпунский И.О., Жигач А.Н., Кусков М.Л. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 901.
58. Novokshonova L., Kovaleva N., Meshkova I., Ushakova T., Krasheninnikov V., Ladygyna T., Leipunskii I., Zhigach A., Kuskov M. // *Macromolec. Symp.* 2004. V. 213. № 1. P. 147.
59. Novokshonova L., Ushakova T., Lysova M.V., Kudinova O.I., Krasheninnikov V., Lyubimtsev A.L. // *Macromolec. Symp.* 2007. V. 260. № 1. P. 107.
60. Ушакова Т.М., Лысова М.В., Кудинова О.И., Ладыгина Т.А., Киселева Е.В., Новокшонова Л.А., Любимцев А.Л., Дыбов А.В. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 5. С. 725.
61. Jigatch A.N., Leipunsky I.O., Kuskov M.L., Verzhbitskaya T.M. // *Rapid Commun.* 1999. V. 13. № 21. P. 2109.
62. Sinn H. // Hamburg Makromoleculares Colloquium. Hamburg, 1994.
63. Mason M.R., Smiths J.M., Bott S.G., Barron A.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 12. P. 4971.
64. Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 4. P. 1253.
65. Resconi L., Piemontesi F., Camurati I., Sudmeijer J., Nifant'ev I., Ivchenko P., Kuz'mina L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 10. P. 2308.
66. Dietrich U., Yackmann M., Rieger B., Klinga M., Leskelä M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 18. P. 4348.
67. Kukral J., Lehmus P., Feifel T., Troll C., Rieger B. // *Organometallics*. 2000. V. 27. № 19. P. 3767.
68. Razavi A., Bellia V., Baekelmans D., Slavinsky M., Sirol S., Peters L., Thewalt Ulf. // *Kinetics and katalysis*. 2006. V. 47. № 2. P. 2.

**Immobilized Organometallic Catalysts
in the Catalytic Polymerization of Olefins**

**L. A. Novokshonova, I. N. Meshkova, T. M. Ushakova,
O. I. Kudinova, and V. G. Krasheninnikov**

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

e-mail: Inov@center.chph.ras.ru

Abstract—Studies in the field of supported Ziegler–Natta catalysts employed for the polymerization of olefins that were begun by works performed under the guidance of Prof. Chirkov are reviewed in brief. The development of immobilization procedure for metallocene catalysts including the synthesis of alkylaluminoxanes heterogenized on the support surface via the partial hydrolysis of AlR_3 by water contained in the support and subsequent supporting of a metallocene is described. Research into the properties of immobilized metallocene catalysts in comparison with those of homogeneous analogs makes it possible to reveal how the immobilization of metallocenes of different structures on the solid surface affects the activity of the catalysts and the structure and molecular mass of the polymers. The use of immobilized organometallic catalysts for the polymerization filling of polyolefin matrices aimed at the design of new polymer composites with special characteristics and preparation of polyolefin nanocomposites is considered.