

УДК 541.64:547.313.3

ПРОГРЕСС В ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 1994 г. Б. А. Кренцель, Л. А. Нехаева

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29*

Поступила в редакцию 14.03.94 г.

В историческом аспекте рассмотрены пути развития процессов полимеризации пропилена на каталитических системах типа Циглера–Натта, в особенности стереоспецифических. Представлены методы модификации каталитических систем и экспериментальные результаты изучения новых типов катализаторов, включая Ti–Mg и металлоценовые. Обсуждаются структуры и свойства полученных ПП. Отмечается значительное влияние стерических и электронных факторов, заложенных в структуре катализатора, на стереоспецифичность каталитической системы. Обращено внимание на реальную возможность получения ПП различной микро- и макроструктуры, перспективы его использования. Высказаны некоторые соображения о тенденции дальнейшего прогресса в получении ПП.

Среди стереорегулярных полиолефинов первое место принадлежит ПП, как по масштабам производства, так и по широте спектра применения в различных областях человеческой деятельности. На состоявшемся недавно в Цюрихе первом мировом конгрессе по ПП [1] было сообщено, что в 1992 г. в мире производится около 15 млн т в год ПП нескольких десятков марок. Неудивительно поэтому, что этот полимер свыше 40 лет привлекает неизменное внимание исследователей, работающих в разных областях науки о полимерах.

Уместно кратко остановиться на истории открытия стереорегулярного ПП.

В статье Пино и Моретти [2], посвященной этому вопросу, приводятся данные, характеризующие довольно сложные перипетии, сопровождающие исторический путь ПП. Впервые твердый линейный ПП, имеющий структуру “головы–хвост”, проявляющий по результатам изучения физико-химических свойств структуру изотактического типа, получил американский химик Д.Р. Кармонди из лаборатории “Standard Oil of Indiana” в 1950 г., осуществивший полимеризацию пропилена в твердый продукт на катализаторе $\text{CoO}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Полимеризация проводилась в ксилоле, а полимер осаждался метилэтилкетонем при комнатной температуре. В ИК-спектре полученного таким образом полимера имелись полосы поглощения, которые позднее были обнаружены Натта с сотр. [3] и отнесены к характеристическим полосам изотактического ПП. Однако этот спектр имел также широкую полосу относительно низкой интенсивности в области 13.7 - 13.9 мкм, указывающую на наличие в полимере последовательностей двух и более групп CH_2 . Это

казалось загадочным, так как исходный пропилен характеризовался очень высокой степенью чистоты и в нем не содержалось даже следов этилена. Полученный же ПП постоянно содержал больше или меньше последовательностей групп CH_2 .

Позднее, в 60-х гг. Бэнкс и Бэйли [4] нашли, что катализаторы $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{CoO}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ являются катализаторами метатезиса – необычной в то время реакции, превращающей, например, пропилен в эквимолярную смесь бутенов и этилена. Такого рода превращения могут приводить при полимеризации пропилена к появлению в цепи ПП более или менее протяженных последовательностей групп CH_2 .

Хотя причиной появления таких последовательностей действительно может быть реакция метатезиса, мы не исключаем возможности протекания также и реакции конверсионной, точнее изомеризационной полимеризации на катализаторе циглеровского типа, открытой в 1959 г. А.В. Топчиевым, Б.А. Кренцелем, С.Я. Френкелем и Ю.Я. Гольдфарбом при исследовании полимеризации изобутилена [5, 6]. Позднее Н.М. Чирковым с сотр. [7] были также обнаружены достаточно длинные последовательности групп $(-\text{CH}_2-)$ в ПП, полученном с каталитическими системами на основе некоторых соединений переходных металлов [8]. Это интересное наблюдение, к сожалению, до сих пор обстоятельно не исследованное, заслуживает дальнейшего изучения.

Возвращаясь к рассмотренным выше результатам получения ПП, следует указать, что примерно в те же годы группа Ноган на фирме “Phillips Petroleum Company” предприняла попытки осуществить полимеризацию этилена, пропиленом

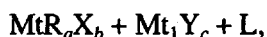
и других олефинов, используя в качестве катализаторов нанесенные на подложку $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ незначительные количества оксидов переходных металлов. Первый ПП в этой лаборатории был получен Е. Франусом в 1951 г. Не вызывает сомнений, что этот полимер представлял собой смесь линейных, построенных по типу "голова-хвост" макромолекул ПП, небольшая часть которых, не растворимая в бензоле и хлороформе, имела изотактическую структуру. Однако эти данные были опубликованы только в конце 1955 г., уже после появления статьи Натта с сотр.

Небольшая история создания ПП, о которой мы рассказали, завершается опубликованием Натта с сотр. [3] (направлена в журнал 10 декабря 1954 г.) основополагающей статьи о синтезе с катализаторами типа Циглера изотактического ПП (наряду с другими поли- α -олефинами), которая вызвала огромный интерес среди химиков и физико-химиков, занимающихся изучением полимеризационных процессов. В указанной работе помимо синтеза ПП было описано получение ряда высокомолекулярных линейных полиолефинов, их характеристики – плотность, период идентичности вдоль полимерной цепи и данные рентгеноструктурных и ИК-спектральных исследований.

Интерес к этой статье наиболее ярко отражен в письме проф. Флори, адресованном Натта 21.01.55 г. [2], в котором он писал: "Результаты, приведенные в вашей статье, имеют особый интерес. По их значению они являются революционизирующими. Я уверен, что возможности, обусловленные такой асимметричностью, безграничны". Слова Флори оказались пророческими, и открытый Натта новый принцип в науке о полимерах до сих пор не исчерпал себя, что доказывается наиболее наглядно на примере прогресса в получении ПП, которому и посвящены дальнейшие страницы данной статьи.

Было предложено значительное количество гетерогенных металлокомплексных систем, получивших название катализаторов Циглера-Натта, широко используемых для получения стереорегулярных полиолефинов, в том числе изотактического ПП.

Эти металлокомплексные катализаторы отвечают следующей общей формуле:



где Mt – металл группы I - III; R – алкил или арил; X – галоген, алкоксигруппы и т.д.; Mt_1 – металл группы IV - VIII; Y – галоген или группы OR и т.п.; L – электронодонорное соединение (используется для увеличения активности и стереорегулирующего действия).

Реакцию полимеризации проводят в среде гептана или другого растворителя при температуре,

не превышающей комнатную, и давлении обычно не выше 5 - 8 атм.

В основном экспериментальные работы по полимеризации пропилена, опубликованные примерно до середины 70-х гг., проводили с использованием в качестве катализатора системы $\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3$ (или AlR_2Cl). В зависимости от характера применяемого катализатора и условий полимеризации пропилена ПП обладает большей или меньшей кристалличностью и различной молекулярной упорядоченностью – изотактический, синдиотактический, атактический, гетеротактический.

А.В. Топчиевым с сотр. в свое время [9] был предложен оригинальный метод полимеризации пропилена с каталитической гетерогенной системой $\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_2\text{Cl}$, а затем $\text{TiCl}_3 + \text{AlR}_2\text{Cl}$ непосредственно из пропан-пропиленовой фракции газа нефтепереработки. В таком методе исключается применение специального растворителя и последующая его регенерация (после выделения ПП). Изотактичность образующегося ПП составляет ~92 - 95%. Этот метод получения ПП был реализован ИНХС совместно с ИХФ им. Н.Н. Семенова (Н.М. Чирков с сотр.) и Московским нефтеперерабатывающим заводом (МНПЗ) (Д.В. Иванюков) на МНПЗ и эксплуатируется до сих пор, естественно, претерпев ряд усовершенствований; в частности, введена тщательная очистка исходного мономера от примесей, а в последние годы стала применяться более активная (так называемая сферическая) форма TiCl_3 .

Первые попытки использовать в качестве мономера пропан-пропиленовую фракцию газов крекинга после ее очистки от сернистых и других соединений оказались неудачными. Необходимо было, как кстати на этом настаивал В.А. Каргин, иметь мономер чистотой 99.9% по пропилену (а еще лучше 99.99%). Поэтому была разработана и осуществлена технологическая схема, обеспечивающая осуществление процесса полимеризации пропилена высокой степени чистоты в не менее чистом пропане. Этот процесс превосходил по стереорегулярности ПП и простоте технологии (отсутствие отмывки полимера от тяжелого растворителя и регенерации последнего) известные процессы получения изотактического ПП в других странах.

Одновременно с работой опытной установки на МНПЗ в лаборатории полимеризации олефинов ИНХС АН СССР А.В. Топчиевым и Б.А. Кренцельем с сотр. продолжалась серия работ по исследованию закономерностей полимеризации пропилена на катализаторе $\text{TiCl}_4 + (i\text{-Bu})_3\text{Al}$ или AlEt_2Cl . Не останавливаясь подробно на рассмотрении этих работ, обратим внимание лишь на некоторые принципиальные закономерности,

которые к тому времени еще не были опубликованы другими авторами в литературе [10 - 13].

Было установлено, что существенное влияние на процесс получения и изотактичность полимера оказывает соотношение между компонентами каталитической системы. На рис. 1 приведены результаты двух серий опытов по определению выхода твердого ПП в зависимости от молярного соотношения $Al : Ti$. Оптимальным молярным соотношением между алюминиевым и титановым компонентами является $1 : 1$. Содержание изотактической фракции в полученном полимере составило в некоторых опытах более 95%. Любопытные наблюдения были сделаны в отношении кинетических закономерностей полимеризации пропилена с катализатором $TiCl_4 + (i-Bu)_3Al$. Результаты опытов показали, что полимеризация практически прекращалась через 5 ч после начала реакции. Однако уже через 2 ч скорость полимеризации резко уменьшалась (более чем в 20 раз). Заметим, что аналогичный характер изменения скорости полимеризации наблюдал Натта при использовании каталитической системы с $Al(C_2H_5)_3$, а также Зилха с сотр., которые применили в качестве катализатора $TiCl_4 + NaR$ [14].

При работе с металлокомплексными каталитическими системами обычно стремятся максимально полное очистить исходный мономер от малейших следов кислорода. Тем любопытнее наблюдения о влиянии на полимеризацию пропилена небольших количеств кислорода [12]. Неожиданно оказалось, что присутствие следов кислорода в пропилене (до 0.05%) увеличивает выход полимера в ~2 раза при одновременном возрастании его молекулярной массы. Это экспериментальное наблюдение иллюстрируется графиками, изображенными на рис. 2.

В попытках объяснить природу наблюдаемого эффекта было высказано предположение, что в данном случае может возникать своеобразная редокс-система, оказывающая влияние на полимеризационный процесс. К сожалению, это предположение экспериментально не было подтверждено и носит гипотетический характер.

В более поздних работах Ю.В. Киссина и сотрудников лаборатории полимеризации олефинов ИНХС [15] для определения изотактичности ПП применяли ИК-спектроскопию. При использовании классического катализатора Циглера-Натта степень изотактичности не превышала 92 - 93%, температура плавления ПП была в районе 170°C.

Таким образом, в ИНХС на научном уровне, характерном для конца 50-х гг., была впервые в нашей стране исследована стереоспецифическая полимеризация пропилена, охарактеризован образующийся полимер и заложены основы (совместно с ИХФ АН СССР) для организации промышленного производства изотактического ПП на

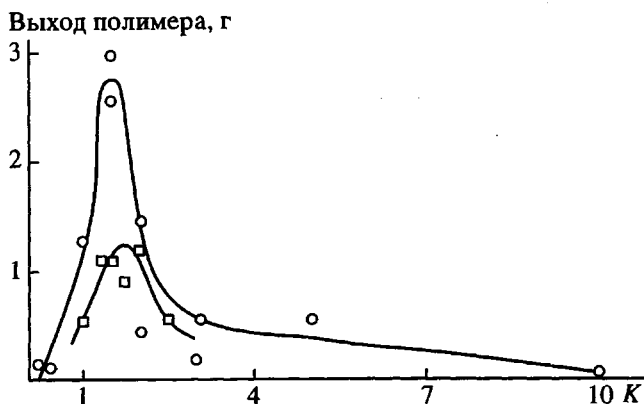
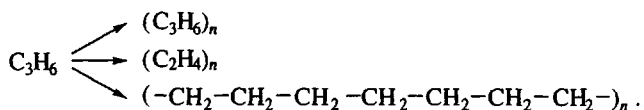


Рис. 1. Зависимость выхода твердого ПП от молярного соотношения $K = Al(i-C_4H_9)_3 : TiCl_4$.

МНПЗ. Установка на этом заводе, первая в СССР, была введена в эксплуатацию в начале 60-х годов и продолжает работать до сих пор, естественно, как уже указывалось, претерпев ряд изменений.

Параллельно с лабораторией ИНХС цикл исследований по полимеризации пропилена с помощью ряда катализаторов Циглера-Натта, содержащих преимущественно соединения Ti и V , был проведен в ИХФ АН СССР Н.М. Чирковым с сотр. [7]. Обратим внимание на изучение кинетических закономерностей, а также уже упомянутый выше факт образования при полимеризации пропилена с V -содержащими соединениями полимера, содержащего достаточно протяженные последовательности групп CH_2 в полимере. Этот же эффект был обнаружен японскими авторами [16]. Ими при полимеризации пропилена наблюдались изомеризационные эффекты и образование как ПП, так и ПЭ, а также сополимеров этилена с пропиленом



К сожалению, это интересное явление не было в дальнейшем достаточно подробно исследовано. Некоторые исследователи само существование данного явления считают сомнительным [17].

Уместно заметить, что в полимеризации высших α -олефинов ($C_4 - C_6$) эффекты изомеризации играют существенную роль и приводят к образованию интересных полимеров [18].

Дальнейшее развитие научных исследований в получении ПП связано с созданием и изучением модифицированных и новых каталитических систем. Первым этапом в этом направлении следует считать реализацию использования специально приготовленного сферического $TiCl_3$, а затем иммобилизацию активного центра катализатора

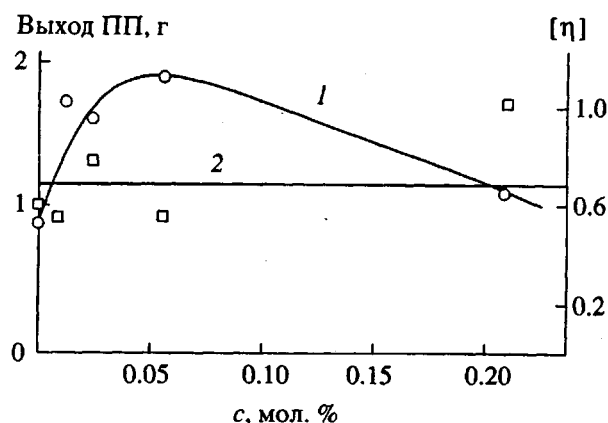


Рис. 2. Зависимость выхода (1) и характеристической вязкости (2) ПП от содержания кислорода с в ПП.

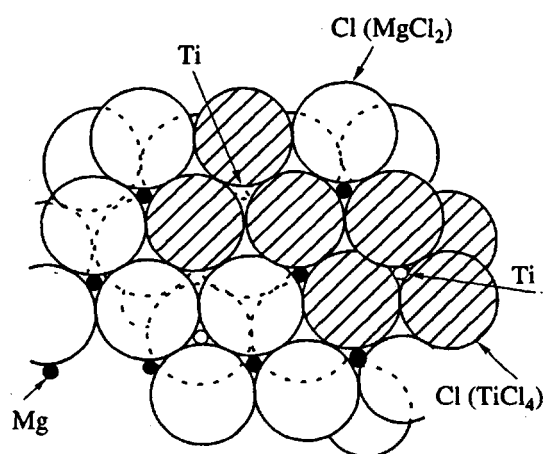
Циглера–Натта на инертном носителе, обеспечивающую повышение стабильности и активности каталитической системы. Активный центр, ответственный за инициирование и рост полимерной цепи, может быть закреплен на носителе, которым может служить и полимер, что представляет особый интерес.

В работе Помогайло [19], в которой подробно рассматриваются различные возможности иммобилизации катализаторов Циглера–Натта, особое внимание обращается на методы закрепления субмикрорекристаллов MtX_3 ($Mt = Ti, V$; $X = Cl$ и т.п.) на полимерном носителе. Для решения этой задачи используют ряд принципов – соосаждение $MtCl_3$ in situ в присутствии макромолекулярного лиганда, различные варианты совместного размола и последующего диспергирования с полимером и т.п. Цитируемые работы содержат ряд примеров, доказывающих положительный эффект иммобилизации активного центра катализатора Циглера–Натта на полимерном носителе. В ряде других обзоров приводятся различные способы модификации катализаторов Циглера–Натта [20 - 25].

Особого внимания заслуживают результаты, полученные в последние годы Дьячковским с сотр. при иммобилизации активного центра полимеризации пропилена на графите [26 - 28]. Для этой цели использован высокодисперсный графит, полученный размолотом в инертной атмосфере в вибрационной или планетарной мельнице. Графит предварительно подвергался термовакуумированию. На такой графит наносился катализатор $(C_2H_5)_2AlCl + TiCl_4$ ($S = 200 - 400 \text{ м}^2/\text{г}$). Нанесенный катализатор характеризовался высокой стереоспецифичностью (~97%) и стабильностью действия. С помощью ЭПР и рентгеноструктурного анализа было показано, что структурные изменения графита в процессе его обработки $TiCl_4$

и $(C_2H_5)_2AlCl$ свидетельствуют о внедрении этих соединений в носитель по дефектам в графите. Дальнейшее изучение графита, как носителя катализатора Циглера–Натта, бесспорно представляет не только научный, но и практический интерес. Исследования в этой области продолжаются.

Важным этапом в развитии химии и технологии ПП явилось создание и использование по сути дела тоже нанесенных катализаторов, получивших название титан-магниевых (Ti–Mg). Эти катализаторы, как показано ниже, представляют собой твердые системы, содержащие соединение переходного металла (Ti), алюминийорганический компонент, тем или иным способом нанесенные на $MgCl_2$ или другое соединение Mg [29].

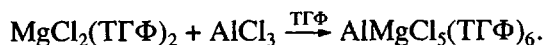


Для получения стереоспецифических активных центров эти катализаторы обязательно должны включать доноры, в качестве которых обычно используются те или иные эфиры. Хотя в настоящее время нет ясной картины структуры указанных катализаторов и развитых представлений о строении их активных центров, в литературе высказывается ряд соображений. Так, в частности, Ti–Mg-катализаторы представляют [30 - 37] в виде полимерных цепей $(MgCl_2(B)_x)_n$, где B – доноры (эфиры, спирты, кетоны и т.д.), на которых после введения титана образуется ряд стереоспецифических активных центров, локализованных вдоль цепей.

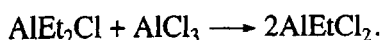
На основании изучения взаимодействия образующегося при приготовлении катализатора $AlCl_3$ с такими эфирами как $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ в присутствии хлоридов магния и изучения продуктов реакции с помощью элементного анализа и рентгеновской дифракции предполагается, что магниевые подложки являются аморфными веществами. Отсутствуют сигналы, характерные для кристаллического хлористого магния [38].

Для изучения структуры и механизма действия Ti–Mg-катализаторов в полимеризации пропилена заслуживают особого внимания исследования по взаимодействию хлоридов магния и титана в

ТГФ [39]. Обладая сильными донорными свойствами, ТГФ способствует реакции MgCl_2 и TiCl_4 , в результате которой получают разнообразные соединения [40, 41]. По мнению авторов, ключевым соединением для понимания необычной роли MgCl_2 в качестве подложки является соединение $\text{AlMgCl}_5(\text{TГФ})_6$ [42], которое образуется по реакции

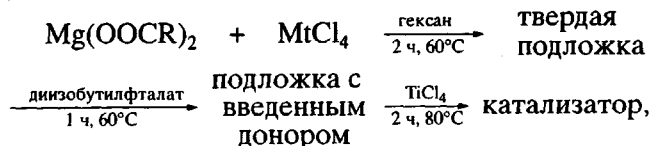


Поскольку AlCl_3 не реагирует с другими компонентами реакции, например с $(\text{TiCl}_4(\text{TГФ})_2)$ или $(\text{TiCl}_3(\text{TГФ})_3)$, выделение его из состава катализатора с помощью описанной выше реакции препятствует образованию AlEt_2Cl , ингибирующего процесс полимеризации, из активаторов AlEt_2Cl или AlEt_3



Существенное значение придается способу нанесения TiCl_4 на MgCl_2 . Основными методами для активации подложки являются измельчение хлорида магния и химические реакции арилов, алкилов и алкоксидов магния с комплексными соединениями [34, 43 - 52]. Эти вопросы служат объектом сотен патентов, которые мы здесь не рассматриваем.

В литературе [51] детально рассматривается получение Ti-Mg -катализаторов на основе стеарата магния



где $\text{Mt} = \text{Ti}$ или Si .

Авторы пришли к следующим выводам: степень замещения стеарата хлором в стеарате магния зависит от химической природы хлорирующего соединения, а также от поверхности и объема пор катализатора. Использование в качестве хлорирующего агента TiCl_4 позволяет получать каталитические системы $(\text{Mg}, \text{Ti-Ti}/\text{AlEt}_3)$ с более высокой активностью и изоспецифичностью по сравнению с теми, при получении которых использовался SiCl_4 ($\text{Mg}, \text{Ti-Si}/\text{AlEt}_3$). Добавление триэтоксифенилсилана улучшает изоспецифичность катализатора. Характеристики каталитических систем и результаты полимеризации на них пропилена представлены в табл. 1, 2.

Приведенные в таблицах данные характеризуют необходимость использование электронодонорных соединений для получения изотактического ПП.

Как следует из сказанного выше, применяемые в настоящее время Ti-Mg -катализаторы представляют собой многообразные сочетания различных компонентов, практически каждый из

Таблица 1. Результаты полимеризации* пропилена при различных молярных соотношениях $\text{Al} : \text{Ti}$

Каталитическая система	Молярное соотношение	Выход ПП $Q \times 10^{-3}$, г ПП/(г Ti)	Индекс изотактичности**, %
$\text{Mg}, \text{Ti-Ti}/\text{AlEt}_3$	50	6.20	66
	70	6.21	66
	90	6.20	67
$\text{Mg}, \text{Ti-Si}/\text{AlEt}_3$	50	4.18	58
	70	4.15	58
	90	4.16	57

* Условия полимеризации: навеска катализатора 30 ± 1 мг, давление пропилена 1 бар, температура $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$, объем гексана 200 см^3 , время 2 ч.

** Массовый процент не растворимого в кипящем гептане полимера.

Таблица 2. Результаты полимеризации* пропилена при различных молярных соотношениях $\text{Si} : \text{Al}$ с каталитической системой $\text{Mg}, \text{Ti-Ti}/\text{AlEt}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OEt})_3$

$\text{Si} : \text{Al}$	Выход ПП $\times 10^{-3}$, г ПП/(г Ti)	Индекс изотактичности, %
0	6.21	66
0.02	6.08	86
0.04	5.79	92
0.06	5.63	93
0.08	5.52	94
0.10	5.41	94

* Условия полимеризации: навеска катализатора 30 ± 1 мг, давление пропилена 1 бар, температура $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$, объем гексана 200 см^3 , время 2 ч; $\text{Al} : \text{Ti} = 70 \pm 1$.

которых в той или иной степени вносит свой вклад в изменение окислительного состояния переходного металла. На основании изменения в распределении окислительного состояния титана можно судить о механизме дезактивации катализатора. Для определения валентного состояния металла применялись различные методы: потенциометрическое титрование [53], выделение водорода [54], полярография [54], редокс-титрование [55]. В настоящее время предложен более точный метод определения Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} для катализаторов $\text{MgCl}_2/\text{ЭБ}/n$ -крезол/ $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3\text{МПТ}$, где ЭБ – этилбензоат, МПТ – метил-*n*-толуилат [56].

Титан-магниево катализаторы перед активацией содержат главным образом ионы Ti^{4+} , 6% Ti^{3+} и 4% Ti^{2+} . Активация только одним AlEt_3 при

комнатной температуре переводит весь четырехвалентный титан в трех- и двухвалентное состояние с отношением $Ti^{3+} : Ti^{2+}$, равном 71 : 29. В том случае, когда присутствует МПТ во время активации, полное восстановление не достигается, отношение $Ti^{4+} : Ti^{3+} : Ti^{2+}$ составляет 36 : 25 : 36 при 25°C и 37 : 22 : 40 при 50°C.

Донорные добавки, участвующие в процессе образования Ti-Mg-катализаторов с целью увеличения их активности, а главное – увеличения стереоспецифичности, существенно влияют не только на валентное состояние металла, но и на число активных центров [57]. Например, в отсутствие МПТ около 70% ионов титана в Ti-Mg-катализаторе, рассматриваемом выше, являются активными в полимеризации пропилена. В присутствии МПТ концентрация активных центров составляет ~27% общего содержания титана [57], вероятно, из-за сильного комплексообразования его с основаниями Льюиса, но эти активные центры стереоспецифичны. Полученные результаты находятся в соответствии с предположением, что в случае полимеризации пропилена активные центры содержат Ti^{3+} [54 - 58].

Как упомянуто выше, Ti-Mg-катализаторы обязательно содержат в своем составе электронодонорные соединения, которые добавляются либо во время приготовления катализатора (внутренний донор), либо в момент проведения полимеризации (внешний донор). На основании экспериментальных данных [52] было показано, что основания Льюиса, используемые в качестве внутреннего донора, направляют координацию $TiCl_4$ на поверхность $MgCl_2$, при этом могут быть образованы комплексные каталитические системы с высокой стереоспецифичностью. Функция оснований Льюиса как внешнего донора заключается в подавлении активных центров с меньшей стереоспецифичностью и в участии в равновесии на поверхности $MgCl_2$ для поддержания стереоспецифичности каталитической системы.

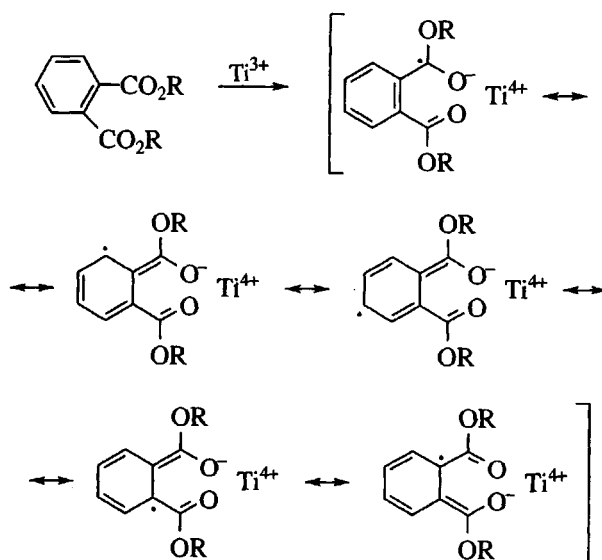
Полагают [59], что активные центры для получения этой фракции не содержат оснований Льюиса в координационной сфере металла. Такое заключение согласуется с моделью высоко изоспецифических активных центров для Ti-Mg-катализаторов, приводимой рядом авторов [60 - 63].

В качестве внутреннего донора, как правило, используют эфиры, в частности, этилбензоат. Для изучения состояния ЭБ и $TiCl_4$ в Ti-Mg-катализаторах используют различные методы термического анализа в сочетании с ИК- и ЯМР ^{13}C -спектроскопией [64 - 67]. Авторы приходят к заключению, что ЭБ и $TiCl_4$ закреплены на $MgCl_2$ на отдельных центрах, что согласуется с высказанным ранее предположением [68]. Экспериментальные данные [69] подтверждают идею об иммобилизации $TiCl_4$ и ЭБ на активном стереоспе-

цифическом катализаторе без химического взаимодействия. Считают, что ЭБ, взаимодействующий с $MgCl_2$, получается разложением комплекса $TiCl_4 \cdot ЭБ$, при этом $TiCl_4$ стабилизируется на матрице $MgCl_2$. Из кинетических результатов [70], а также учитывая, что комплекс $TiCl_4 \cdot ЭБ$ сам по себе неактивен, делают вывод [71], что активные центры в каталитической системе $MgCl_2/ЭБ/TiCl_4$ образуются после разложения комплекса.

Приводятся данные о полимеризации пропилена [72], в которой ЭБ уменьшает выход атактической фракции ПП и увеличивает активность изоспецифических центров. При высоком содержании ЭБ $[ЭБ]/[Al(C_2H_5)_3] = 0.3$ изотактичность ПП составляет 87%. Однако в литературе [73] ЭБ представляется как нестереоспецифический модификатор в полимеризации пропилена на Ti-Mg-катализаторах. Он увеличивает концентрацию активных центров и значения констант скорости роста k_p как изоспецифических, так и неспецифических центров и, таким образом, выход стереорегулярных и нерегулярных ПП.

Наряду с моноэфирами для модификации титан-магниевого каталитического систем используются диэфиры, например, диалкилфталаты. Комплексообразование диэфира с активными центрами, исследованное методом ЭПР, представлено в работе [74] следующим образом:



При сравнении объема пор, рентгеновской дифракции, активности в полимеризации и стереоспецифичности катализаторов, содержащих диэфиры или без них, было показано, что все указанные характеристики каталитических систем, в том числе и стереоспецифичность, выше у катализаторов, содержащих одновременно моно- и диэфиры. Значительные отличия были обнаружены и в кинетическом поведении систем, содержащих моноэфир и диэфир [75].

Ранее в качестве внешних доноров преимущественно использовались ароматические эфиры [76]. В последнее время стали применяться кремний-органические соединения самого различного строения [77 - 80]. По опубликованным данным [81] их действие обычно сводится к селективной дезактивации нестереоспецифических центров; превращению нестереоспецифических центров в изоспецифические; увеличению константы роста цепи k_p на изоспецифическом центре; обеспечению высокой стабильности в процессе полимеризации; уменьшению восстанавливающей способности алюмоорганических соединений; дезактивации изоспецифических центров при высокой концентрации внешнего донора.

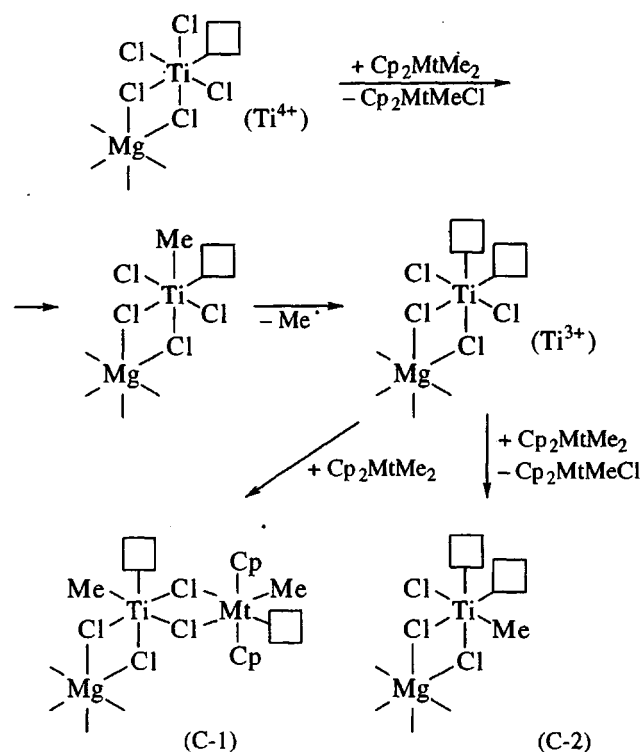
При изучении полимеризации пропилена на высокоактивных Ti-Mg-катализаторах было установлено, что использование алкилалкоксисиланов как высокоэффективных внешних доноров оказывает значительное влияние на активность и стереоспецифичность каталитической системы. Показано, что наиболее эффективными являются силаны, которые содержат две или три относительно маленькие алкоксигруппы и объемные алкильные группы [78, 79]. Отмечается, что в случае полимеризации пропилена эффективность различных силанов зависит от их структуры и может быть связана в целом со структурным соответствием между молекулой мономера, лигандным окружением металла в активном центре и донорами, которые принимают участие в процессе полимеризации.

Действие силанов в полимеризации пропилена на Ti-Mg-катализаторах рассматривается [82], исходя из предположения об их комплексообразовании с алюминийорганическими соединениями. Особенно эффективными сокатализаторами являются смешанные алкилы металлов, полученные на $AlEt_2Cl$ и $MgBu_2$, выход полимера при их использовании увеличивается, а стереоспецифичность не меняется [83]. В настоящее время с силановыми донорами получают ПП со стереорегулярностью до 98%.

В нашей стране Ti-Mg-катализаторы активно исследуются Захаровым с сотр. Основные работы этой школы посвящены главным образом изучению Ti-Mg-катализаторов в полимеризации пропилена, в частности увеличению активности катализатора и повышению его способности к стереорегулированию [21].

Активирование Ti-Mg-катализаторов с помощью Cp_2MtMe_2 ($Mt = Ti, V, Zr, Hf$) с последующим фракционированием полученного полимера кипящим гептаном и анализом ЯМР ^{13}C позволили обнаружить существование двух типов каталити-

ческих центров – изоспецифических (C-1) и атактических (C-2) [84]:

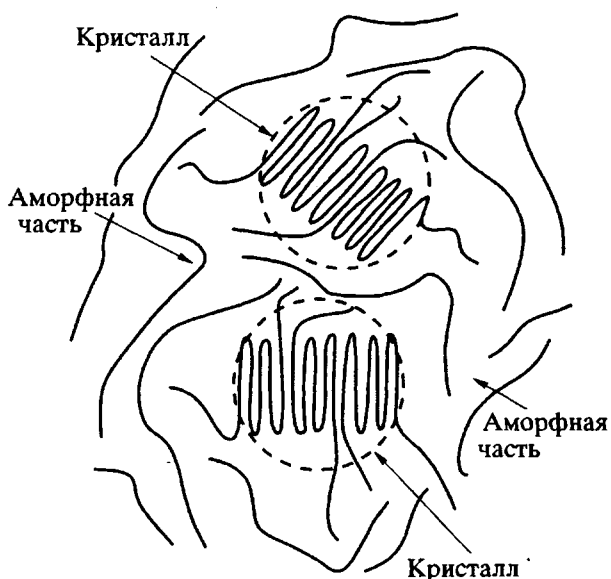


Титан-магниевые каталитические системы позволяют получать ПП с самыми разнообразными свойствами [85 - 88], в том числе с различными ММ и степенью упорядоченности звеньев в цепи полимера. Уместно заметить, что с каталитической системой $MgCl_2$ /бис-(2-этилгексил)фталат/ $TiCl_4$ -триэтоксифенилсилан/ $AlEt_3$ при давлениях H_2 (40 бар) и температуре $50^\circ C$ в результате передачи цепи на H_2 образуются насыщенные олигомерные продукты, так называемые гидроолигомеры пропилена [89]. Исследование с помощью высокочувствительной газовой хроматографии и масс-спектрометрии показало, что в продуктах реакции существуют два вида олигомеров, отличающихся способом внедрения последнего мономерного звена (1 - 2 или 2 - 1). Ранее [90] гидроолигомеры пропилена были получены также с катализаторами металлоцен-метилалюмоксан. Следует отметить, что помимо 1,2- и 2,1-внедрения мономерного звена в структуру олигомера содержатся фрагменты, полученные в результате 1,3-внедрения пропилена в полимерную цепочку, что также подтверждается и данными, полученными в нашей лаборатории [91].

ПП, полученные в присутствии Ti-Mg-катализаторов, представляют собой смесь макромолекул, различающихся по стереорегулярности и молекулярным массам. Методом ЯМР ^{13}C -спектроскопии было показано [92], что растворимая в гептане фракция состоит из изотактической и синдиотактической последовательностей в различных

количествах в зависимости от состава каталитических систем. В настоящее время не ясно, состоят ли отдельные макромолекулы из одного типа последовательностей или же присутствуют стереоблочные макромолекулы. В случаях, когда в Ti-Mg-катализаторах в качестве внешнего донора используют триэтоксифенилсилан или 2,2,6,6-тетраметилпиперидин, как растворимые, так и нерастворимые фракции имеют преимущественно синдиотактическую микроструктуру. Аналогичные результаты получены в работах [93, 94], когда в отсутствие внутреннего донора в качестве внешнего применяли силан или стерически затрудненный третичный амин.

Модификация процесса получения ПП в газовой фазе на Ti-Mg-катализаторе позволяет вводить в полимер аморфные звенья, образующиеся на второй стадии полимеризации пропилена за счет добавления небольшого количества этилена. Таким образом, фактически образуется необычный ПП, обладающий структурой, характерной для олефиновых эластомеров. Эту структуру схематически можно представить следующим образом [95]:

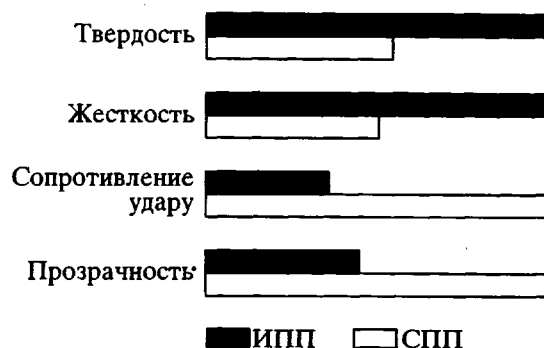


Выдающимся событием в химии полиолефинов было открытие высокоэффективных гомогенных катализаторов, состоящих из производных цирконоцена и метилалюмоксана [96]. Несколько позднее было показано, что гомогенные системы на основе стереозатрудненных цирконоценов, впервые синтезированных Бринтцингером [98 - 100], в сочетании с метилалюмоксаном способны вызывать стереоспецифическую полимеризацию пропилена. Хотя первые катализаторы такого типа содержали соединения Ti и Zr, в дальнейшем были использованы и системы на основе металлоценовых производных Hf.

Имея в виду большой интерес к металлоценовым каталитическим системам, обратим особое

внимание на ряд опубликованных работ, затрагивающих их строение и механизм действия [98 - 110].

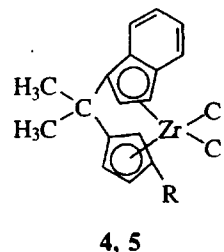
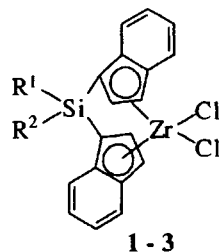
В 1985 г. с новой растворимой каталитической системой этилен-бис-(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконийдихлорид/метилалюмоксан был впервые получен высокоизотактический ПП (ИПП) [97]. Вскоре после этого Ивен с помощью изопропилиденциклопентадиенил-1-флуоренилцирконийдихлорида и метилалюмоксана синтезировал синдиотактический ПП (СПП) [105]. По сравнению с ИПП, полученным с металлоценовыми каталитическими системами, СПП обладает рядом преимуществ [110]:



В частности, при температуре ниже 0°C у СПП сопротивление удару на 20 - 30% выше, чем у ИПП.

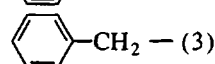
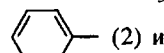
Различие в свойствах объясняется прежде всего меньшей кристаллическостью СПП (25 - 50%), в то время как для ИПП эта величина составляет 60 - 70%. Значительное содержание аморфной фазы определяет более высокую газовую проницаемость СПП. Получение СПП представляет не только теоретический, но и практический интерес. Уже появились сообщения о синтезе его в промышленных условиях [110].

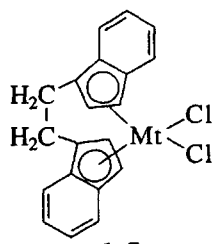
К получению ПП с металлоценовыми катализаторами проявляется неослабевающее внимание, в частности обнаружено, что микроструктура ПП зависит главным образом от условий полимеризации пропилена и лигандного окружения переходного металла. Камински проводит сравнение 11 каталитических систем



R¹ = R² = CH₃ (1),

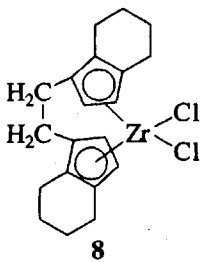
R = CH₃ (2 изомера) (4) и H (5)



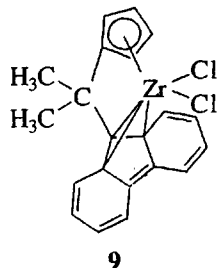


6, 7

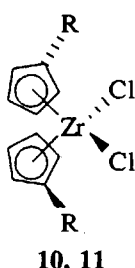
Mt = Zr (6) и Hf (7)



8

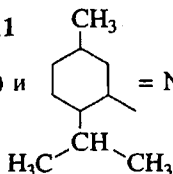


9



10, 11

R = H (10) и



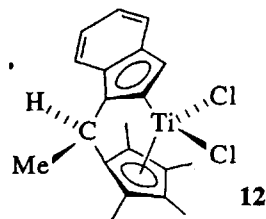
= Nm (11),

различающихся лигандным окружением металла (Mt = Zr, Hf), в частности мостиковых и немостиковых металлоценовых производных, известных ранее и вновь используемых в полимеризации пропилена. Кроме активности, поведение катализатора характеризуется свойствами полученного ПП: η , $\bar{M}_n$, ММР, $T_{пл}$ и микроструктурой цепи, определяемой с помощью метода ЯМР ^{13}C (табл. 3, 4) [111].

В отдельных случаях проведенное сравнение позволяет определить природу влияющих факторов. Был обследован ряд металлоценовых ката-

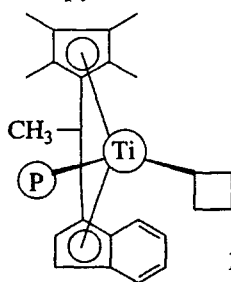
литических систем. Низкие активности гафноценов по сравнению с Zr-аналогами [111 - 115] отнесены к различиям в концентрации активных центров и прочности связи Mt-C.

Использование металлоценов с различным лигандным окружением, как уже упоминалось выше, позволяет получать новые типы ПП с технически важными свойствами [116 - 120]. В подтверждение сказанному можно привести исследование ученых Массачусетского университета (США) [121], приведшее к получению первого блочного термопластичного эластомерного ПП с катализатором металлоценового типа (12):

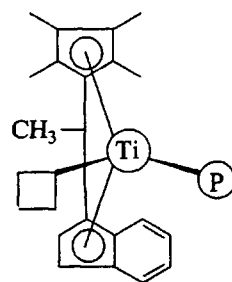


12

Мостиковый углерод в соединении 12 является хиральным и растущая полимерная цепь может быть расположена либо в *син*- (12а), либо в *анти*- (12б) положении по отношению к *анса*-метильной группе:



12а



12б

Отметим, что блочная структура термопластичного эластомерного ПП, вероятно, объясняется

Таблица 3. Полимеризация пропилена с различными ценовыми каталитическими системами в присутствии метилалюмоксана

Катализатор	Активность*	$\bar{M}_n \times 10^3$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Стереоспецифичность
<i>rac</i> -[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	1940	79	148.0	1.8	ИПП
<i>rac</i> -[Ph ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	2160	90	146.5	1.9	ИПП
<i>rac</i> -[Bz ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	270	72	144.0	2.1	ИПП
<i>rac</i> -[Me ₂ C(Ind)(MeCp)]ZrCl ₂	400	4	128.0	1.6	-
<i>rac</i> -[Me ₂ C(Ind)(Cp)]ZrCl ₂	180	3	125.0	1.7	-
<i>rac</i> -[En(Ind) ₂]ZrCl ₂	1690	32	136.5	1.9	ИПП
<i>rac</i> -[En(Ind) ₂]HfCl ₂	610	450	134.0	1.6	ИПП
<i>rac</i> -[En(IndH ₄) ₂]ZrCl ₂	1220	24	140.0	1.9	ИПП
[Me ₂ C(Fluo)(Cp)]ZrCl ₂	1550	159	141.2	2.4	СПП
Cp ₂ ZrCl ₂	140	2	-	-	-
(NmCp) ₂ ZrCl ₂	170	3	-	-	-

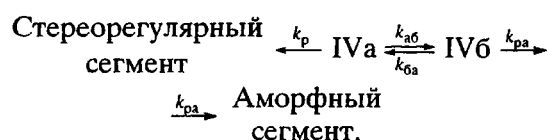
* Активность в кг ПП на 1 моль металлоцена в час при равной концентрации мономера.

Таблица 4. Активность* катализаторов в стандартизованной полимеризации этилена и пропилена

Катализатор	Активность	
	этилен	пропилен
<i>rac</i> -[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	36900	1940
<i>rac</i> -[Ph ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	20200	2160
<i>rac</i> -[Bz ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	12200	270
<i>rac</i> -[Me ₂ C(Ind)(MeCp)]ZrCl ₂	2700	400
<i>rac</i> -[Me ₂ C(Ind)(Cp)]ZrCl ₂	1550	180
<i>rac</i> -[En(Ind) ₂]ZrCl ₂	41 100	1690
<i>rac</i> -[En(Ind) ₂]HfCl ₂	2900	610
<i>rac</i> -[En(IndH ₄) ₂]ZrCl ₂	22200	1220
[Me ₂ C(Fluo)(Cp)]ZrCl ₂	2000	1550
Cp ₂ ZrCl ₂	60900	140
(NmCp) ₂ ZrCl ₂	12200	170

* Активность в кг соответствующего полимера на 1 моль металлоцена в час при равной концентрации мономера.

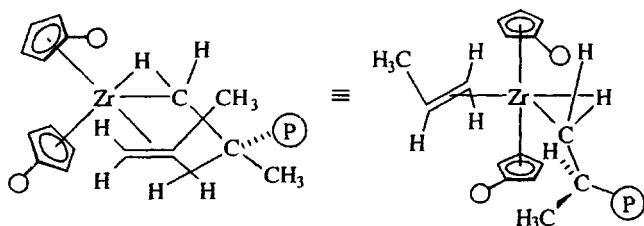
тем, что во время роста цепи протекает случайная внутренняя конверсия 12а в 12б.



где k_p больше, чем $k_{аб}$ и $k_{ба}$.

Полученный полимер содержит кристаллическую и аморфную области. Полимеры являются практически однородными по структуре и молекулярной массе и могут быть сравнимы с первым термопластичным эластомером, полученным Таллоком и др. [122 - 124] полимеризацией пропилена на гетерогенной каталитической системе, состоящей из *бис*-(арен)Ti, Zr или Hf, нанесенных на Al₂O₃. Синтезированные ПП содержат фракции, как растворимые в диэтиловом эфире, гексане, гептане и октане, так и не растворимые в октане. В последнее время в литературе опубликован ряд данных о синтезе новых металлоценовых катализаторов, приводящих к получению ПП подобной микроструктуры [105, 125].

При изучении полимеризации пропилена с *рац*-металлоценовыми дигалогенидами в присутствии избытка метилалюмоксана при температуре -50°C и систематическом изменении заместителей в Ср-группе [126]



был использован метод ЯМР ¹³C в сочетании со статистической обработкой с помощью двухпараметровой модели, включающей влияние "контроля энантиоморфным центром" и "концом цепи". Было показано значительное влияние заместителя в Ср-кольце на стереохимию полимеризации пропилена.

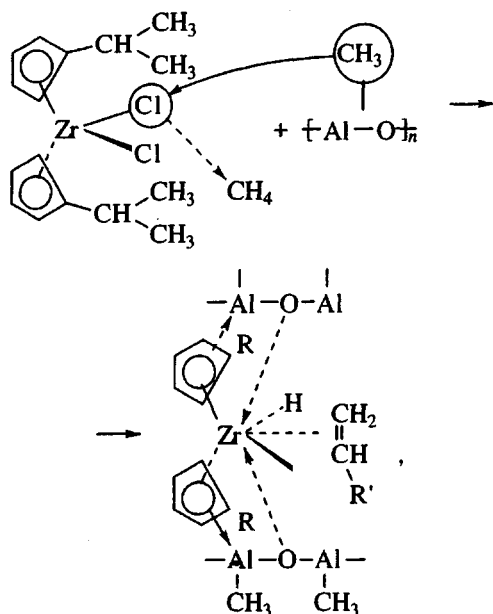
Влияние различных заместителей циркониевого *анса*-металлоценового комплекса при полимеризации пропилена изучали замещением атомов H в различных положениях инденильных колец [127] на CH₃, C₂H₅, C₃H₇ и *трет*-C₄H₉-алкильные группы. Замещение H на CH₃ в 4,4'-положении, как полагают авторы, увеличивает изотактичность ПП, однако увеличение размера алкильного заместителя не приводит к улучшению изотактичности. Показано, что этильный и *трет*-бутильный заместители в положении 4,4' увеличивают количество синдиотактических структур по сравнению с метилзамещенным катализатором.

При рассмотрении Ti-Mg-катализаторов мы уже обращались к реакциям олигомеризации. Для понимания особенностей механизма действия металлоценовых катализаторов мы считаем также необходимым рассмотреть процесс олигомеризации с катализаторами этого типа. Интересные результаты были получены [128] при изучении гидроолигомеризации пропилена с каталитической системой этилен-*бис*-(тетрагидроинденил)ZrCl₂/метилалюмоксан, где было показано, что соотношение между первичным 1,2-внедрением мономера в цепь и вторичным 2,1-внедрением составляет 0.63. Замена одного атома Cl в лигандном окружении металла на CH₃ приводит к увеличению этого соотношения до 2, 3. На этом основании авторы [128] предположили, что специфичность катализатора контролируется особенностями ионной пары [этилен-*бис*-(тетрагидроинденил) Zr(P_n)]⁺-[Al_n(CH₃)_{n-1}O_nX]⁻, где P – растущая цепь. Катионная природа активных центров отмечалась и ранее [129 - 138]. Судя по данным ЯМР-спектроскопии, при образовании комплексов цирконоцендихлорид/метилалюмоксан электронная плотность на циклопентадиенильных кольцах понижается, что согласуется с предположением о появлении на атоме Zr положительного заряда [139]. Позднее эти предположения были подтверждены обнаружением сигнала [ZrCH₃]⁺ в ЯМР-спектрах. Отнесение этого сигнала к "катионоподобному" комплексу было сделано на основании сравнительного анализа спектров комплексов цирконоцендихлоридов с метилалюмоксаном, кислотами Льюиса и с тетрафенилборатом [110, 140].

Изучение влияния заместителей (-CMe₃) и (-SiMe₃) в циклопентадиенильном кольце на активность каталитической системы позволило нам

сделать вывод, что активность каталитической системы с триметилсилильным заместителем выше за счет оттягивания электронов на свободную d -орбиталь атома Si, т.е. за счет увеличения δ^+ на атоме Zr [139].

На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что при взаимодействии *бис*-(алкилциклопентадиенил)ZrCl₂ с метилалюмоксаном сначала образуется интермедиат $[(C_5H_5)_2ZrCH_3]^{\delta+} MAO^{\delta-}$, а затем происходит гидридный перенос, и последующая координация олефина [91, 141]



где $R = CH(CH_3)_2$; $R' = H, CH_3$.

Алкилированный цирконоцендихлорид был обнаружен с помощью метода ЯМР 1H и ^{13}C при добавлении метилалюмоксана, а затем этилена или гексена-1 [139]. Авторы [138] показали, что Cr_2ZrCl_2 моноалкилируется $Al_2(CH_3)_6$, присутствующим в метилалюмоксане, таким образом подтверждая гипотезу о том, что метилалюмоксан является своеобразным носителем для цирконоценсодержащей системы и триметилалюминия [142]. В работах [134, 143] отмечено выделение метана.

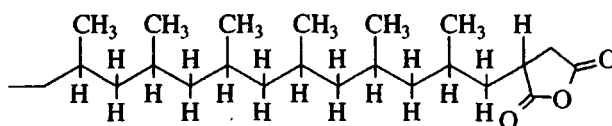
Представляет интерес присутствие в составе смеси низкомолекулярных фракций ПП наряду с олигомерами пропиленов и продуктами их гидрирования, значительного количества продуктов присоединения к ненасыщенным олигомерам звена CH_2 [91].

В продуктах олигомеризации по данным хромато-масс-спектрометрии, олигомеры пропиленов составляют около 70% [91]. Кроме того, каждая фракция олигомеров содержит 12 - 15% алканов, т.е. происходит частичное гидрирование, и 16 - 20% алкенов с числом атомов C_{n+1} . Об-

разование последних можно объяснить частичным присоединением пропиленов по связи $Zr-CH_3$. Подобные результаты были получены и в работе [144]. В ИК-спектрах нелетучих олигомеров пропиленов присутствуют полосы, которые можно отнести к колебаниям винильной, винилиденовой и n -пропильной группам. Для объяснения наличия аллильных групп авторы [145] предполагают протекание необычной реакции $\beta-CH_3$ элиминирования на стадии передачи цепи.

В структуре олигомеров пропиленов, полученных с каталитическими системами цирконоцендихлорид/метилалюмоксан содержится последовательности $(CH_2)_n$, где $n \geq 4$, что свидетельствует о частичном 1,3-внедрении пропиленов в полимерную цепь [91, 103, 146, 147].

В цитируемой литературе отмечается, что олигомеры пропиленов, содержащие концевые винилиденовые группы, могут служить прекрасной заготовкой для синтеза различных полипропиленовых материалов, включая композиции, блоксополимеры и привитые сополимеры. Ключевой ступенью является функционализация винилиденовых концевых олигопропиленов через двойную связь с последующим контролируемым синтезом полипропиленовых блок и привитых сополимеров. В расплавах и растворных процессах винилиденовые концевые группы могут быть превращены в разнообразные полярные функциональные группы, такие как гидроксильные, карбоксильные, ангидридные, спиртовые и акриловые, как это представлено в одной из последних работ [148]:



В успешной реализации полимеризации пропиленов с рассматриваемыми металлоценовыми катализаторами решающее значение имеет получение стандартизированного метилалюмоксана. Применение олигомерных алюмоксанов характеризуется удивительной долгоживучестью каталитической системы. ММР полученных ПП является довольно узким, близко сходным с их "живущими" полимерами.

В нашей стране впервые сообщалось о получении алюмоксанов еще в 1964 г. [149], однако применительно к полимеризации олефинов они не получили применения. Синтез метилалюмоксана из $Al(CH_3)_3$ и кристаллогидратов солей, а также прямым гидролизом $Al(CH_3)_3$ [97, 102, 150 - 160] позволил продолжить исследования полимеризации олефинов с каталитическими системами на основе металлоценов.

В отличие от изобутилалюмоксана, структура которого определена [161], в отношении метилалюмоксана отмечается, что полная его

Таблица 5. Полимеризация пропилена на металлоценовых катализаторах, нанесенных на $MgCl_2$ или Al_2O_3 (температура 40°C, время 18 ч)

Катализатор	R_3Al	Сокатализатор	Количество сокатализатора, ммоль	Выход, г	$T_{пл}, ^\circ C$	Активность, кгПП/моль Zr	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
En(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ /Al ₂ O ₃	Al(CH ₃) ₃	Al(CH ₃) ₃	0	0.16	—	36	—	—
			1	1.15	131	259	1.73	1.7
			3	0.41	125	92	—	—
			5	0.24	128	54	—	—
En(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ /Al ₂ O ₃	Al(C ₂ H ₅) ₃	Al(C ₂ H ₅) ₃	0.5	0.53	128	119	—	—
			1	0.59	134	133	—	—
			3	0.70	137	158	3.20	2.4
En(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂	—	Al(CH ₃) ₃	3	Следы	—	—	—	—
En(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ /SiO ₂	Al(CH ₃) ₃	Al(CH ₃) ₃	3	Следы	—	—	—	—
En(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ *	—	Метилалюмоксан*	3	2.07	111	2070	3.30	1.9
En(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ /MgCl ₂	Al(CH ₃) ₃	Al(CH ₃) ₃	0	Следы	—	—	—	—
			1	1.12	142	95	—	—
			5	2.29	137	193	—	—
			10	4.19	139	354	1.59	4.2
			20	1.84	139	155	—	—
En(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ /MgCl ₂	Al(C ₂ H ₅) ₃	Al(C ₂ H ₅) ₃	5	0.94	133	79	—	—
			10	1.80	130	152	2.13	4.8
			20	0.93	118	79	—	—

* En(IndH₄)₂ZrCl₂ — 1×10^{-3} ммоль, метилалюмоксан — 3 ммоль в расчете на Al, толуол 200 мл, температура 40°C, время 1 ч, P = 1 атм.

комплексным катионом [113]. С другой стороны, метилалюмоксан, очевидно, способствует созданию наиболее эффективного окружения переходного металла в каталитической системе, препятствуя бимолекулярной дезактивации [166, 167] и улучшая стереохимический контроль за энантио-морфным внедрением мономера.

Рассматривая гомогенные каталитические системы на основе алкилцирконоцендихлоридов и метилалюмоксана в сравнении с гетерогенными, можно отметить, что они являются более чувствительными ко всякого рода изменениям. В связи с этим в последнее время проявился интерес к гетерогенизации металлоценовых катализаторов. Появились работы по нанесению цирконоценов на различные носители.

Сравнительные данные по полимеризации пропилена на каталитических системах Al_2O_3 —или $MgCl_2$ —этилен-бис-(тетрагидроинденил)—ZrCl₂ приведены в табл. 5 [168, 169]. В случае использования SiO₂ в качестве носителя активность была

очень маленькой. Однако при добавлении к каталитической системе этилен-бис-(тетрагидроинденил)—ZrCl₂/SiO₂ небольшого количества метилалюмоксана был получен эффективный катализатор для изоспецифической полимеризации пропилена [170, 171]. Предложено использовать в качестве подложки для металлоценовых систем полимерные алюмоксаны, полученные реакцией метилалюмоксана с 1,6-гександиолом или 1,10-декандиолом [172].

Следует отметить, что появились работы, в которых предлагается проводить стереоспецифическую полимеризацию пропилена с использованием тетрафенилбората в качестве аниона [88, 173].

Интересный путь иммобилизации металлоценовых катализаторов предлагает Камински. Он заключается в сорбции каталитических систем на поверхности металла (Mt = Al, Zn), при этом они приобретают гораздо более высокую активность, чем известные гетерогенные катализаторы [174]. Метилалюмоксан реагирует со связанной водой

на поверхности металлического порошка с выделением метана. После обработки комплексами металлоценов и последующего введения пропилена образуется полипропиленовое покрытие поверхности. Толщина покрытия может контролироваться условиями полимеризации, такими как концентрация катализатора, давление или концентрация мономера и особенно временем полимеризации. Металлонаполненные ПП имеют особые термические, электрические и магнитные свойства. Они могут быть использованы как электропроводящие липкие магнитные ленты и диски, как противокоррозионные покрытия, и для ряда других целей. Опробируются новые пути применения ПП в технике.

Следует рассчитывать на дальнейший прогресс в использовании металлоценовых каталитических систем для получения функционально замещенного ПП и других материалов, представляющих не только теоретический, но и практический интерес.

С высказанных выше позиций следует рассматривать применение металлоценовых каталитических систем как новый после открытия Натта революционный этап в развитии химии и технологии синтеза ПП [175].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Proceedings of World Congress "Polypropylene-92". Zurich, 1992.
2. Pino P., Moretti G. // *Polymer*. 1987. V. 28. № 5. P. 683.
3. Natta G., Pino P., Corradini P., Danusso F., Mantika E., Mazzachi E., Noraglio G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. V. 77. № 6. P. 1708.
4. Banks R.L., Bailey G.C. // *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 1964. V. 3. P. 170.
5. Френкель С.Я., Топчиев А.В., Кренцель Б.А., Гольдфарб Ю.Я. // *Журн. физ. химии*. 1960. Т. 34. № 2. С. 327.
6. Топчиев А.В., Кренцель Б.А., Богомолова Н.Ф., Гольдфарб Ю.Я. // *Докл. АН СССР*. 1956. Т. 111. № 1. С. 121.
7. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
8. Дьячковский Ф.С., Новокишнова Л.А., Цветкова В.И. // *Сб. тр. юбилейной конф. отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ АН СССР "Полимеры-90"*. Черноголовка, 1991. С. 18.
9. Кренцель Б.А., Сидорова Л.В. Полипропилен. Киев: Наукова думка, 1964.
10. Топчиев А.В., Кренцель Б.А., Толчинский И.М., Гарнишевская Г.В. // *Докл. АН СССР*. 1957. Т. 114. № 1. С. 113.
11. Топчиев А.В., Сидорова Л.Г., Кренцель Б.А. // *Изв. АН СССР. Отд. хим. н.* 1958. № 4. С. 500.
12. Топчиев А.В., Кренцель Б.А., Сидорова Л.Г. // *Пласт. массы*. 1961. № 2. С. 3.
13. Топчиев А.В., Стоцкая Л.Л., Кренцель Б.А. // *Успехи химии*. 1961. Т. 30. № 4. С. 462.
14. Zilkha N., Calderon M., Frankel M. // *J. Polym. Sci.* 1958. V. 33. № 126. P. 141.
15. Kissin Y.V. *Isospecific polymerization of Olefins*. Berlin: Springer-Verlag, 1985.
16. Yuquchi S., Iwamoto M. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1964. V. 2. № 11. P. 1035.
17. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. М.: Мир, 1978.
18. Кренцель Б.А., Клейнер В.И., Стоцкая Л.Л. *Высшие полиолефины*. М.: Наука, 1984.
19. Помогайло Л.Д. Имобилизованные катализаторы. М.: Наука, 1984.
20. Кренцель Б.А., Нехаева Л.А. // *ЖВХО. им. Д.И. Менделеева*. 1989. Т. 34. № 6. С. 641.
21. Кренцель Б.А., Нехаева Л.А. // *Успехи химии*. 1990. Т. 59. № 12. С. 2034.
22. Дьячковский Ф.С. // *Высокомолек. соед. А*. 1990. Т. 32. № 10. С. 2019.
23. Sun L., Soga K. // *Makromol. Chem.* 1989. B. 190. № 12. S. 3137.
24. Koka B.V., Raj R.G. // *Polym. Bull.* 1990. V. 23. № 6. P. 513.
25. Sivaram S., Srinivasan P.P. // *Macromol. Rep. A* 1993. V. 30. № 1/2. P. 13.
26. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С. // *Высокомолек. соед. Б*. 1986. Т. 28. № 3. С. 163.
27. Недорезова П.М., Саратовских С.Л., Колбанев И.В., Цветкова В.И., Бабкина О.Н., Дьячковский Ф.С. // *Кинетика и катализ*. 1990. Т. 31. № 1. С. 174.
28. Недорезова П.М., Адров О.Н., Гузман И.Ш., Дьячковский Ф.С. // *Высокомолек. соед. А*. 1993. Т. 35. № 4. С. 385.
29. Jun-ichi Imuta // *Proc. of the First Russian-Japan Joint Symposium on Petroleum, Natural Gas and Petrochemistry*. Russian Academy of Sciences. The Japan Petroleum Institute. 1993. P. 64.
30. Noto V., Zannetti R., Viviani M., Marega C., Marigo A., Bresadola S. // *Makromol. Chem.* 1992. B. 193. № 6. S. 1653.
31. Usami T., Gotoh Y., Takayama S. // *Makromolecules*. 1986. V. 19. № 11. P. 2722.
32. Seppala J.V. // *J. Appl. Chem. Sci.* 1985. V. 31. P. 3545.
33. Kashiwa N., Yoshitake J. // *Polym. Bull.* 1984. V. 12. P. 105.
34. Noto V., Marigo A., Viviani M., Marega C., Bresadola S., Zannetti R. // *Makromol. Chem.* 1992. B. 193. № 1. S. 123.
35. Valle G., Baruzzi G., Paganetto G., De Paoli G., Zannetti R., Marigo A. // *Inorg. Chim. Acta*. 1989. V. 156. P. 157.
36. Sormunen P., Pakkanen T.T. *Catalytic Olefin Polymerization*. Ed. by Kei T., Soga K. Amsterdam: Elsevier, 1990. P. 139.

37. Venditto V., Guerra G., Corradini P., Fusco R. // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. № 1. P. 45.
38. Yano T., Inoue T., Ikai Sh., Shimizu M., Kai Y., Tamura M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 2. P. 457.
39. Ashby E.C., Arnott R.C. // J. Organomet. Chem. 1968. V. 14. № 1. P. 1.
40. Sobota P., Pluzinski T., Lis T.Z. // Anorg. Allg. Chem. 1986. V. 533. P. 215.
41. Sobota P., Utiko J., Lis T.Z. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. P. 2077.
42. Sobota P., Utiko J. // Polym. Comm. 1988. V. 29. № 5. P. 144.
43. Никитин В.Е., Махтарулин С.И., Хмелинская А.Д., Захаров В.А. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по научным основам приготовления катализаторов. Новосибирск, 1983. С. 212.
44. Захаров В.А., Перховец Д.В., Букатов Г.Д. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 25. № 5. С. 1202.
45. Крыжановский А.В., Гапон И.И., Иванчев С.С. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 1. С. 108.
46. Иванчев С.С., Крыжановский А.В., Богданов-Кашихов Н.В., Захаров П.С., Максимов В.Л., Попова Л.А. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 1. С. 143.
47. Jeong Yong-tae, Lee Dong-ho // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 7. S. 1487.
48. Jeong Y., Lee D., Soga K. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. № 1. P. 5.
49. Chien J.C.W., Nozaki T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 4. P. 505.
50. Yang C.-B., Hsu C.C. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1993. V. 14. № 7. P. 387.
51. Gupta V.K. // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 5. S. 1043.
52. Barbe P.C., Noristi L., Baruzzi G. // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 1. S. 229.
53. Баулин А.А., Новикова Е.И., Малькова Г.Я., Максимов В.Л., Вышинская Л.И., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 181.
54. Kashiwa N., Yashitake J. // Makromol. Chem. 1984. B. 185. № 6. S. 1133.
55. Chien J.C.W., Wu J.C., Kuo C.I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1982. V. 20. № 9. P. 2019.
56. Chien J.C.W., Weber S., Hu Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 5. P. 1499.
57. Chien J.C.W., Kuo C.I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985. V. 23. № 3. P. 761.
58. Soga K., Lzumi K., Sano Y., Terano M. // Shobukai. 1981. V. 23. P. 124.
59. Chudwick J.C., Miedema A., Ruisch B.I., Sudmeijer O. // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 6. S. 1463.
60. Tuula T., Pakkanen T.T., Vahasarja E., Tarani A., Pakkanen T.A. // J. Catal. 1990. V. 121. № 2. P. 248.
61. Locatelli P., Sacchi M.C., Tritto I., Zannoni G., Zambelli A., Pisitelli // Macromolecules. 1985. V. 18. № 4. P. 627.
62. Basico V., Corradini P., Martino L., Proto A., Allbizzati E. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. № 5. S. 1115.
63. Pasquon I., Porri L., Giannini U. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2nd ed. New York: Wiley, 1989. V. 15. P. 646.
64. Terano M., Kataoka T., Keii T. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. № 6. S. 1477.
65. Terano M., Kataoka T., Keii T., Soga K. // Catalytic Polymerization of Olefins / Ed. By Keii T., Soga K. Amsterdam: Elsevier, 1986. P. 407.
66. Terano M., Kataoka T., Keii T. // Transition Metals and Organometallics for Olefin Polymerization / Ed. by Kaminsky W., Sinn H. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. P. 55.
67. Terano M., Sato M., Kataoka T. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1992. V. 13. № 2. P. 103.
68. Abis L., Allbizzati E., Giannini U., Giunchi G., Santoro E., Noristi L. // Makromol. Chem. 1988. B. 189. № 7. S. 1595.
69. Yano T., Inoue T., Ikai S., Shimizu M., Kai Y., Tamura M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1988. V. 26. № 2. P. 477.
70. Keii T., Terano M., Kimura K., Ishii K. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1987. V. 8. № 11. P. 583.
71. Terano M., Kataoka T. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1989. V. 10. № 1. P. 97.
72. Cheng H.N. // Makromol. Chem. Theory and Simulation. 1993. V. 2. № 6. P. 901.
73. Chien J.C.W., Wu J.C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1987. V. 25. P. 2847.
74. Chien J.C.W., Wu J.C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. P. 897.
75. Валендо А.Я., Воронова Е.И., Гуринович Н.Н., Костяк Л.Л., Утробина О.А. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М., 1986. С. 158.
76. Barbe P.C., Cecchin G., Noristi L.H. // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 81. P. 1.
77. Harkonen M., Kuutti L., Seppala J.V. // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 6. S. 1413.
78. Seppala J.V., Harkonen M., Luciani L. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 10. S. 2535.
79. Proto A., Oliva L., Pelecchia C., Sivak A.J., Cullo L.A. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 2904.
80. Barbe P.C., Noristi L.H., Shexnander M.A. // Adv. in Polyolefins / Ed. by Seymour R.B., Cheng T. New York: Plenum Press, 1987. P. 295.
81. Frolov I., Kleiner V., Krentsel B., Mardanov R., Munshi K., Bukatov G., Zakharov V., Sergeev S. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 8. S. 2309.
82. Soga K., Shiono T., Doi Y. // Makromol. Chem. 1988. B. 189. № 7. S. 1531.
83. Greco R., Maglio G., Musto P., Scarinzi G. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. № 3. P. 777.
84. Soga K., Uozumi T. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 1. S. 31.
85. Майер Э.А., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1012.
86. Zhang R., Zheng H., Lou X., Ma D. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 5. № 1. P. 51.
87. Cheng H.N. // Makromol. Chem. Theory and Simulation. 1992. V. 1. № 6. P. 415.

88. *Palmqvist U.* // Proc. of World Congress "Polypropylene-92". Zurich, 1992. P. 11 - 2, 2 - 11 - 2.10.
89. *Busico V., Cipullo R., Corradini P.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1992. V. 13. № 1. P. 15.
90. *Pino P., Cioni P., Wey J.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 20. P. 6189.
91. *Нехаева Л.А., Кренцель Б.А., Марьин В.П., Храпова И.М., Ходжаева В.Л., Мукай А.И.* // Нефтехимия. 1991. Т. 31. № 2. С. 209.
92. *Busico V., Corradini P., Martino L.D., Grasiano F., Iadicicco A.* // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 1. S. 49.
93. *Stolka M.* // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley, 1988. V. 11. P. 154.
94. *Wiedemann W.* // Chem. Ztg. 1982. V. 106. P. 275.
95. *Sasaki T., Ebara T., Johoji H.* // Polymer. Adv. Technol. 1993. V. 4. № 7. P. 406.
96. *Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H.-J., Woldt R.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1980. V. 19. P. 390.
97. *Kaminsky W., Kulper K., Brintzinger H.H., Wild F.R.W.P.* // Angew. Chem. 1985. B. 97. № 6. S. 507.
98. *Brintzinger H.H.* // Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization / Ed. by Kaminsky W., Sinn H. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. P. 249.
99. *Röll W., Brintzinger H.H., Rieger B., Zolk R.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990. V. 29. № 3. P. 279.
100. *Gutmann S., Burger P., Prosenc M.-H., Brintzinger H.H.* // J. Organomet. Chem. 1990. V. 397. № 1. P. 21.
101. *Нехаева Л.А.* // Полнуглеводороды. М.: ИНХС, АН СССР. 1991. С. 110.
102. *Chien J.C.W., Sugimoto R.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 4. P. 459.
103. *Soga K., Shiono T., Takemura Sh., Kaminsky W.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1987. V. 8. № 6. P. 305.
104. *Tsutsui T., Mizuno A., Kashiwa N.* // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 5. S. 1177.
105. *Ewen J.A., Jones R.L., Razavi A.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 18. P. 6255.
106. *Sozzani P., Galimberti M., Balbontin G.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1992. V. 13. № 6. P. 305.
107. *Balbontin G., Dainelli D., Galimberti M., Paganetto G.* // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 3. S. 693.
108. *Fink N.H.G.* // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 3. S. 773.
109. *Lovinger J., Lotz B., Davis D.D., Padden F.J., jr.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 14. P. 3494.
110. *Spaleck W., Bachmann B., Winter A.* // Proc. of World Congress "Polypropylene-92", Zurich, 1992. P. 11. - 3.8.
111. *Kaminsky W., Engehausen R., Zoumis K., Spaleck W., Rohrmann J.* // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 7. S. 1643.
112. *Spaleck W., Antberg M., Dolle V., Klein R., Rohrmann J., Winter A.* // New J. Chem. 1990. V. 14. P. 499.
113. *Gianetti E., Nicoletti G.M., Mazzocchi R.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985. V. 23. № 8. P. 2117.
114. *Ewen J.A., Haspeslagh L., Atwood J.L., Zhang H.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 21. P. 6544.
115. *Ahlers A., Kaminsky W.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1988. V. 9. P. 457.
116. *European Chemical News.* July 1992. P. 29.
117. *Chemical Week.* July 1/8, 1992. P. 42.
118. *Eur. Pat.* 387690. Hoechst AE.
119. *Antberg M., Dolle V., Hafika S., Rohrmann J., Spaleck W., Winter A., Zimmermann H.J.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 48/49. P. 333.
120. *Asanuma T., Shiomura T.* // Kobunshi Kako. 1992. V. 41. P. 28.
121. *Mallin D.T., Rausch M.D., Lin Y.-G., Dong S., Chien J.C.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 5. P. 2030.
122. *Coletti J.W., Tullock Ch.W., MacDonald R.N., Buck W.H., Su A.C.L., Harrell J.R., Mulhaupt R., Anderson B.C.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 10. P. 3851.
123. *Coletti J.W., Ovenall D.W., Buck W.H., Ferguson R.C.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 10. P. 3858.
124. *Tullock Ch.W., Tebbe H.N., Mulhaupt R.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 9. P. 3063.
125. *Erker G., Aulbach M., Knickmeier M., Winghermuhle D., Kruger C., Nolte M., Werner S.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 11. P. 4590.
126. *Erker G., Nolte M., Aul R., Wilker S., Kruger C., Noe R.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 20. P. 7594.
127. *Hart J.R., Rappe A.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 14. P. 6159.
128. *Corradini P., Basico V., Cipullo R.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1992. V. 13. № 1. P. 21.
129. *Long W.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 20. P. 5312.
130. *Дьячковский Ф.С.* // Высокомолек. соедин. 1965. Т. 7. № 1. С. 114.
131. *Pino P., Mulhaupt R.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980. V. 19. P. 857.
132. *Pino P., Rotzinger B.* // Polymer Structure and Morphology, New Insights and Developments. Suppl. 1984. V. 7. № 1. P. 41.
133. *Jordan R.H., Dasher W.E., Echols S.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 7. P. 1718.
134. *Gassman P.G., Callstrom M.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 25. P. 7875.
135. *Jordan R.H., Taylor D.H., Baenziger N.C.* // Organometallics. 1990. V. 9. P. 1546.
136. *Gleiter R., Hula-Kryspin I., Niu Sh., Erker G.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V. 32. № 5. P. 754.
137. *Gleiter R., Hula-Kryspin I., Niu Sh., Erker G.* // Organometallics. 1993. V. 12. № 10. P. 3828.
138. *Cam D., Giannini U.* // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 5. S. 1049.
139. *Nekhaeva L.A., Krentsel B.A., Mar'in V.P., Vyshinskaya L.I., Khrapova I.M., Pollonskii A.V., Korneev N.N.* // Organomet. Chem. 1991. V. 406. № 1/2. P. 139.
140. *Sishta Ch., Hathorn R.M., Marks T.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 3. P. 112.

141. Нехаева Л.А., Бондаренко Г.Н., Рыков С.В., Кренцель Б.А., Марьин В.П., Вышинская Л.И., Храпова И.М., Иванова Н.И., Корнеев Н.Н. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Рига, 1991. С. 196.
142. Resconi L., Rassi S., Abis L. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. P. 459.
143. Christ Ch.S., Eyer J.R., Richardson D.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 2. P. 596.
144. Kaminsky W. // *Transition Metal Catalyzed Polymerization Z.-N. and Metathesis Polymerization* / Ed. by Quirk R.P. Cambridge University Press, 1988. P. 37.
145. Resconi L., Piemontesi F., Franciscano G., Abis L., Fiorani T. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 3. P. 1025.
146. Grassi A., Zambelli A., Resconi L. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 3. P. 617.
147. Rieger B., Chien J.C.W. // *Polym. Bull.* 1989. V. 21. P. 159.
148. Mulhaupt R., Duschek T., Fischer D., Setz S. // *Polymers for Advanced Technologies*. 1993. V. 4. № 7. P. 439.
149. Сахаровская Г.Б., Корнеев Н.Н., Попов А.Ф., Ларионов Е.И. // *Журн. общ. химии*. 1964. Т. 34. № 10. С. 34.
150. Kaminsky W., Kopf J., Sinn H., Vollmer H.J. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1976. V. 15. № 6. P. 623.
151. Sinn H., Bliemeister J., Clausnitzer D., Tikwe L., Winter H., Zarncke O. // *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* / Ed. by Kaminsky W., Sinn H. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. P. 257.
152. Bott S.G., Coleman A.W., Atwood J.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. № 7. P. 1709.
153. Atwood J.L., Hrnclir D.C., Priester R.D., Rogers R.D. // *Organometallics*. 1983. V. 2. № 8. P. 985.
154. Boleslawski M., Serwatowski J. // *J. Organomet. Chem.* 1983. V. 254. № 2. P. 159.
155. Pasykiewicz S. // *Polyhedron*. 1990. V. 9. P. 429.
156. Kaminsky W., Streiger R. // *Polyhedron*. 1988. V. 7. P. 240.
157. Zambelli A., Grassi A., Galimberti M., Perego G. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1992. V. 13. № 10. P. 467.
158. Chien J.C.W., Vizzini J.C., Kaminsky W. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1992. V. 13. № 11. P. 479.
159. Giardelli M.A., Eisen M.S., Stern Ch.L., Marks T.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 8. P. 3326.
160. Корнеев Н.Н., Храпова И.М., Полянский А.В., Иванова Н.И., Кисин А.В., Колесов В.С. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1993. № 8. С. 1453.
161. Mason M.R., Smith J.M., Bott S.G., Barron A.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 12. P. 4971.
162. Kaminsky W. // *Transition Metal Catalyzed Polymerization*. Ed. by Quirk R.P. MMI Press. Symposium Series. V. 4. New York: Harwood Academic Press Publ., 1983. P. 225.
163. Chien J.C.W., Yang Y., Martinez J.R., Dong S., Telluri V., Jakus K. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1991. V. 29. P. 496.
164. Cam D., Allbizzati E. // *Makromol. Chem.* 1990. B. 191. № 7. S. 1641.
165. Chien J.C.W., Sugimoto R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1991. V. 29. № 4. P. 459.
166. Chien J.C.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. № 1. P. 86.
167. Bueschges V., Chien J.C.W. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. № 4. P. 1525.
168. Kaminaka M., Soga K. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1991. V. 12. № 6. P. 367.
169. Kaminaka M., Soga K. // *Polymer*. 1992. V. 33. № 5. P. 1105.
170. Soga K., Kaminaka M. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1992. V. 13. № 4. P. 221.
171. Kaminsky W., Renner F. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1993. V. 14. № 4. P. 239.
172. Janiak Ch., Rieger B., Voelkel R., Braun H.-G. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1993. V. 31. № 12. P. 2959.
173. Pellecchia C., Proto A., Longo P., Zambelli A. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1992. V. 13. № 5. P. 277.
174. Kaminsky W., Zielanka H. // *Polymers for Advanced Technologies*. 1993. V. 4. № 7. P. 415.
175. Proc. of World Congress "Polypropylene-92". Zurich, 1992. P. 1 - 2.8.

Progress in Propylene Polymerization

B. A. Krentzel' and L. A. Nekhaeva

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract – History of development of propylene polymerization induced by catalytic Ziegler–Natta systems, in particular, stereoregular systems, was discussed. Modification of catalytic systems and experimental studies of new catalysts including Ti–Mg and metallocene catalysts were described. Steric and electron factors associated with catalyst structure were shown to have a strong influence on stereospecificity of catalytic systems. Possibilities of preparation of PP with various micro- and macrostructure were demonstrated, and some directions of practical application of PP were outlined. The ways of further development in propylene polymerization were outlined.