

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

MARIA NOWAKOWSKA

Uniwersytet Opolski
Instytut Chemii
ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Katalizatory polimeryzacji olefin^{*)}

OLEFIN POLYMERIZATION CATALYSTS

Summary — Review paper (presenting references including the 1999—2001 period) devoted to the history of theoretical research and experimental work in the field of olefin polymerization catalysts. The important role of this research in development of HDPE manufacturing processes has been underlined. Three generations of Ziegler—Natta catalysts were characterized, *i.e.*: classical catalysts, systems with slight content of electron donors and catalysts on carriers. Most attention was devoted to catalysts supported on $MgCl_2$, discussing in detail the role of Lewis' bases in such systems. A detailed discussion of various metallocene catalysts activated by aluminoxanes, considering their specific structure and activity was made. A number of current research topics were presented, *i.e.* methylaluminoxane replacement in metallocene catalysts by other co-catalysts (activators), generation of predictable active donor ligand site structures, and experiment based theoretical investigations using computerized molecular modeling methods.

Key words: olefin polymerization catalysts, Ziegler—Natta catalysts, metallocene catalysts, co-catalysts.

Poliolefiny — produkty polimeryzacji nienasyconych węglowodorów szeregu olefinowego — mają ciężar cząsteczkowy w granicach od kilku tysięcy do kilku milionów. W zależności od rodzaju monomeru oraz metody i mechanizmu polimeryzacji powstają poliolefiny różniące się zarówno strukturą, jak i wartością ciężaru cząsteczkowego; mogą one znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach, np. jako tworzywa konstrukcyjne i opa-

kowaniowe, włókna, kauczuki, a także jako dodatki regulujące lepkość olejów silnikowych [1]. Pod względem skali produkcji poliolefiny zajmują pierwsze miejsce wśród masowo wytwarzanych polimerów [2].

POCZĄTKI ROZWOJU POLIOLEFIN I OTRZYMYWANIA KATALIZATORÓW DO ICH SYNTEZY

Wielkocząsteczkowy polietylen po raz pierwszy otrzymano w Wielkiej Brytanii w 1933 roku, w firmie Imperial Chemical Industries (ICI), metodą polimeryzacji rodnikowej stosując aldehyd benzoesowy jako inicjator, wysokie ciśnienie (40 MPa) i temp. 180°C. W 1942

^{*)} Artykuł otwiera serię opracowań poświęconych tematyce przedstawionej w ramach Światowego Kongresu IUPAC MACRO 2000 (Warszawa, 9—14 lipca 2000 r.), które będziemy publikować w najbliższych zeszytach naszego czasopisma.

roku uruchomiono w firmie ICI proces przemysłowy, w którym zastosowano tlen jako najprostszyc inicjator polimeryzacji etylenu. Proces ten prowadzi do otrzymania rozgałęzionego polietylenu małej gęstości ($0,90-0,92 \text{ kg/dm}^3$), określanego wówczas jako polietylen wysokociśnieniowy, a oznaczanego obecnie symbolem PE-LD (*Low Density PE*).

W 1952 roku Karol Ziegler otrzymał (w Niemczech) PE pod ciśnieniem normalnym, stosując jako katalizator produkt reakcji związku metalu przejściowego — TiCl_4 — ze związkiem glinoorganicznym: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ lub $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ [3, 4]. Ten proces prowadził do polietylenu liniowego o większej gęstości ($0,95-0,97 \text{ kg/dm}^3$) oznaczanego symbolem PE-HD czyli High Density PE, ówczesnie nazywanego polietylenem niskociśnieniowym. W 1954 roku Giulio Natta przeprowadził (we Włoszech) po raz pierwszy polimeryzację propylenu wobec katalizatora stanowiącego kompleks wytworzony z krystalicznego TiCl_3 i związku glinoorganicznego [5—9]. Ustalił też (metodą rentgenograficzną), że otrzymany wielkocząsteczkowy polimer zawierał frakcję izotaktycznego polipropylenu. Odkrycie przez Zieglera i Natte metaloorganicznych katalizatorów polimeryzacji etylenu i propylenu (traktowanych obecnie jako tzw. katalizatory I generacji) zostało uhonorowane przyznaniem obu uczonym wspólnej nagrody Nobla w 1963 roku.

Jednocześnie pojawił się na świecie trzeci katalizator polimeryzacji etylenu. Amerykańska firma Phillips opracowała proces tzw. średniociśnieniowej polimeryzacji etylenu (ciśnienie kilku MPa), pod wpływem tlenku chromu naniesionego na glinokrzemiany [10]. Katalizator ten również prowadził do otrzymania liniowego PE (często nazywanego polietylenem średniociśnieniowym). W wyniku opisanych odkryć i ich praktycznego wykorzystania w drugiej połowie XX wieku nastąpił intensywny rozwój procesów wysokociśnieniowej i niskociśnieniowej polimeryzacji etylenu.

Rozwój rodnikowej polimeryzacji etylenu metodą wysokociśnieniową, prowadzoną w ciekłym monomerze, był spowodowany przede wszystkim postępowaniem w zakresie urządzeń mechanicznych (np. kompresorów, pomp) w kierunku możliwości bezpiecznego zwiększania ciśnienia (nawet do 2000 MPa) oraz bardziej efektywnego odbioru ciepła reakcji polimeryzacji. Opracowano dwa korzystne ekonomicznie procesy technologiczne różniące się konstrukcją reaktora do polimeryzacji etylenu: proces autoklawowy i rurowy. W tym drugim odbiór ciepła reakcji polimeryzacji był łatwiejszy, co umożliwiało zwiększenie zdolności produkcyjnej PE z jednego reaktora do 50 tys. t/r. (maksymalne zdolności produkcyjne PE z reaktora autoklawowego wynoszą ok. 20 tys. t/r.). Obydwa te procesy są wprawdzie energochłonne, ale bezpieczne dla środowiska — w sposób bezodpadowy prowadzą do otrzymania PE obojętnego fizjologicznie. Z tego powodu produkcja PE-LD jest ciągle większa od produkcji PE-HD.

Na rozwój wysokociśnieniowej polimeryzacji etylenu badania podstawowe miały minimalny wpływ i dotyczyły przede wszystkim analizowania wybuchowości mieszanin etylenu z tlenem. Inaczej natomiast rozwijała się niskociśnieniowa polimeryzacja etylenu i propylenu, inicjowana metaloorganicznymi układami katalitycznymi wg mechanizmu koordynacyjnego zaproponowanego przez G. Natte [11, 12]. Siłą motoryczną rozwoju był tu (i jest nadal) postęp badań naukowych dotyczących syntezy oraz aktywności katalitycznej, jak również stabilności kompleksów metaloorganicznych (co najmniej bimetalicznych) w polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin. Bardzo ważnym elementem badań tych katalizatorów jest określenie ich struktury i morfologii, które wpływają na strukturę i morfologię otrzymywanego polimeru.

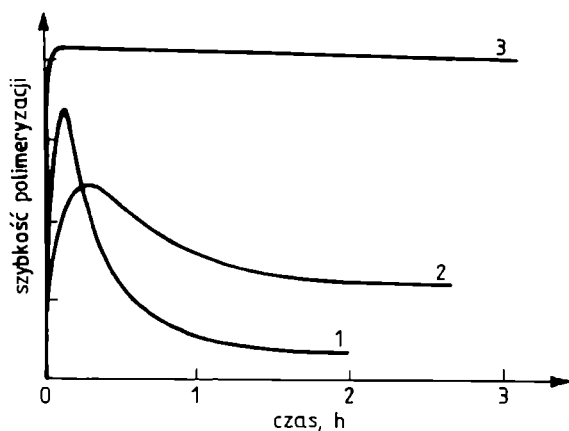
TRZY GENERACJE METALOORGANICZNYCH KATALIZATORÓW ZIEGLERA—NATTE

Początkowo badano metody redukcji TiCl_4 do TiCl_3 i ich wpływ na strukturę krystalograficzną TiCl_3 . Zmienił liniową strukturę $\beta\text{-TiCl}_3$ w katalizatorze Zieglera na strukturę upakowaną heksagonalną, sześcienną lub mieszaną (odpowiednio $\alpha\text{-TiCl}_3$, $\gamma\text{-TiCl}_3$, $\delta\text{-TiCl}_3$). Dążono także do maksymalnego rozdrobnienia TiCl_3 w młynkach kulowych; aby przeciwdziałać reaglomeracji TiCl_3 wprowadzano do układu niewielką ilość związku elektronodonorowego. Pod jego wpływem ulegała zwiększeniu powierzchnia właściwa katalizatora, a tym samym jego aktywność; zmniejszała się też szybkość dezaktywacji katalizatora w trakcie polimeryzacji [13—15]. Były to katalizatory Zieglera—Natty II generacji, prowadzące do otrzymania polimeru w korzystnej postaci drobnych kuleczek, co wiązało się ze zwiększeniem gęstości nasypowej PE i PP. Pozwoliło to na zwiększenie wydajności polimeru z jednostki objętości reaktora, a także ułatwiało transport proszku polimerowego przewodami rurowymi.

Jednak badania kinetyczne polimeryzacji olefin z udziałem katalizatorów drugiej generacji dowiodły, że wykorzystanie tytanu do tworzenia katalitycznych centrów aktywnych było bardzo małe (zaledwie kilka procent). Aktywność tych kompleksowych katalizatorów tytanowo-glinowych nie przekraczała 30 kg PE/g Ti w polimeryzacji etylenu i 20 kg PP/g Ti w polimeryzacji propylenu [1]. Oznaczało to konieczność oczyszczania polimeru od zawartego w nim tytanu, pozostającego po rozkładzie katalizatora. W przypadku PP należało także usunąć z polimeru ok. 10% produktu stanowiącego niepożądaną frakcję ataktyczną, która obniżała temperaturę topnienia PP z $160-165^\circ\text{C}$ do ok. 135°C , co nie zapewniało oczekiwanych właściwości użytkowych izotaktycznego PP.

Efekty dalszych badań umożliwiły skokowy postęp w technologii polimeryzacji olefin w latach 70. Zastąpiło nieefektywną część związku tytanowego obojętnym

nośnikiem, np. Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , lub MgCl_2 . Znacznie zwiększyło to aktywność katalizatora (500 kg PE/g Ti) oraz stopień wykorzystania związku tytanowego — do ok. 10%. Dzięki temu zawartość tytanu w polimerze ulega znacznemu ograniczeniu (nawet do ok. 2 ppm Ti). Katalizatory nośnikowe, zwane także katalizatorami Zieglera—Natty III generacji, były stabilne — nie ulegały (w przeciwieństwie do katalizatorów I i II generacji) dezaktywacji w toku polimeryzacji etylenu (rys. 1, krzywa 3).



Rys. 1. Szybkość polimeryzacji etylenu (R_p , w jednostkach umownych) w funkcji czasu reakcji (t); krzywe 1, 2, 3 oznaczają, odpowiednio, katalizatory Zieglera—Natty pierwszej, drugiej i trzeciej generacji

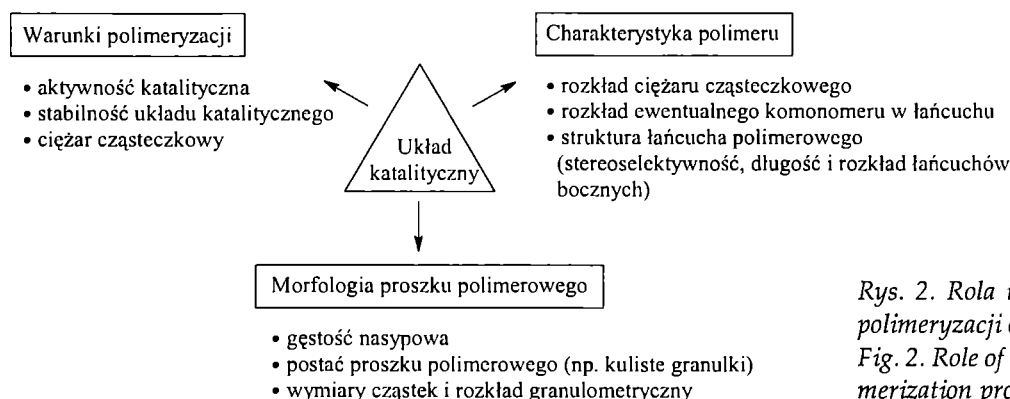
Fig. 1. Ethylene polymerization rate (R_p , arbitrary units) as a function of reaction time (t); lines 1, 2 and 3 denote first, second and third generation catalysts, respectively

powstawania produktu z dużą zawartością polipropylenu ataktycznego (wskaźnik izotaktyczności $I_i < 50\%$) [16]. Dopiero dalsze badania modyfikacji syntezy tytanowych katalizatorów nośnikowych — przede wszystkim za pomocą donorów elektronów i to modyfikacji zarówno katalizatora, jak i kokatalizatora glinoorganicznego — doprowadziły do opracowania w początkach lat 80. bardzo aktywnych układów katalitycznych umożliwiających otrzymywanie PP o wskaźniku izotaktyczności $I_i > 96\%$. Zawartość fazy ataktycznej była tak mała, że nie trzeba było jej usuwać z izotaktycznego polipropylenu. Wyniki te stały się podstawą opracowania fluidalnej technologii polimeryzacji propylenu pod koniec lat 80. [17—20].

Przedstawione powyżej informacje świadczą o tym, że postęp technologiczny wytwarzania PE-HD ściśle zależy od rozwoju katalizatorów Zieglera—Natty. Coraz bardziej efektywne i stereospecyficzne kompleksowe katalizatory metaloorganiczne wciąż są bowiem warunkiem rozwoju istniejących technologii poliolefinowych oraz tworzenia nowych procesów otrzymywania polimerów o założonych właściwościach strukturalnych i użytkowych; ilustruje to schematycznie rys. 2. [21].

KATALIZATORY NA NOŚNIKU MgCl_2

Prowadzone w ostatnich 15 latach badania syntezy i właściwości nośnikowych katalizatorów Zieglera—Natty zmierzały przede wszystkim do określenia wpływu rodzaju i ilości donora elektronów na aktywność i stereospecyficzność układu katalitycznego oraz na morfologię otrzymywanego polimeru. Donor elektro-



Rys. 2. Rola układu katalitycznego w procesie polimeryzacji olefin

Fig. 2. Role of the catalytic system in olefin polymerization process

Duża aktywność i stabilny charakter szybkości polimeryzacji etylenu w przypadku katalizatorów nośnikowych umożliwiły istotny postęp w technologii PE. Opracowano fluidalny proces polimeryzacji etylenu, eliminując rozpuszczalnik węglowodorowy i oczyszczanie polimeru od katalizatora. Fluidyzację zaczęto wprowadzać do praktyki przemysłowej w pierwszej połowie lat 70. Stosowanie katalizatorów nośnikowych było wtedy ograniczone jedynie do produkcji PE-HD, ponieważ polimeryzacja propylenu z ich udziałem prowadziła do

nów jest powszechnie określany pojęciem „zasady Lewisa” (*Lewis Base*, LB). Z punktu widzenia sposobu wprowadzenia takich zasad do układu katalitycznego rozróżnia się zasady zewnętrzne (B_e — *external bases*) i wewnętrzne (B_i — *internal bases*). Zasadę zewnętrzną stosuje się jako dodatek do środowiska polimeryzacji razem z kokatalizatorem glinoorganicznym, podczas gdy zasada wewnętrzna stanowi fragment stałego katalizatora — jest ligandem związku metalu przejściowego lub jest kompleksowo związana z nośnikiem. Rolę zasad Lewisa

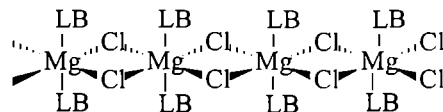
badano przede wszystkim w metaloorganicznym układzie tytanowo-glinowym na nośniku magnezowym ($MgCl_2$), ponieważ tego typu katalizatory — najbardziej aktywne — były przedmiotem zainteresowania przemysłu poliolefin.

Obecnie zasady Lewisa stanowią trzeci podstawowy składnik współczesnych, występujących na rynku handlowym bardzo aktywnych metaloorganicznych układów katalitycznych na nośniku, stosowanych do polimeryzacji olefin. Zasadom tym, a ściślej ligandom donorowym, przypisuje się ważne funkcje [22—26]: uwarunkowanie charakterystyki geometrycznej koordynacji metalu oraz jego gęstości elektronowej, a także tworzenie i stabilizację przestrzennej struktury centrum aktywnego, wpływającej na stereoselektywność wzrostu łańcucha polimerowego. Jako zasady Lewisa stosowano np. estry, etery, fenole, aminy, organiczne pochodne kwasu fosforowego. Po wszechnie uważa się, że układy katalityczne zawierające zasadę wewnętrzną są zdolne do wytwarzania wystarczająco stereoregularnego PP jedynie wtedy, gdy użyta jest także odpowiednia zewnętrzna zasada. Katalizator bez zasady zewnętrznej prowadzi do otrzymania PP o wartości *Ii* wynoszącej 60—70%; potwierdzają to m.in. wyniki badań opublikowane w 1999 roku [27, 28].

Badania z udziałem różnych rodzajów wewnętrznych i zewnętrznych zasad Lewisa mają głównie charakter doświadczalny, a nie teoretyczny. Sposób oddziaływania zasady na aktywność i stereospecyficzność układu katalitycznego jest bowiem niewątpliwie złożony. Należałoby np. wyjaśnić, czy zasada Lewisa uczestniczy bezpośrednio w tworzeniu centrum aktywnego polimeryzacji olefin i czy stanowi jego zasadniczy fragment. Odpowiedź na te pytania nie jest łatwa przede wszystkim ze względu na wieloskładnikowy, heterogeniczny obiekt badawczy: bezwodny stały nośnik $MgCl_2$, immobilizowany na nośniku związek tytanu i donor elektronów (wewnętrzna zasada Lewisa). Ten heterogeniczny katalizator magnezowo-tytanowy znajdujący się w zawieszynie węglowodoru alifatycznego i następnie redukowany oraz kompleksowany dużym nadmiarem związku glinoorganicznego ($Al/Ti > 100$; kokatalizator glinowy ewentualnie zawiera zewnętrzną zasadę Lewisa) stanowi dopiero układ katalityczny z potencjalnymi centrami aktywnymi polimeryzacji olefin. Z tego widać, że instrumentalne określenie struktury tego typu centrów jest, praktycznie biorąc, niemożliwe, a struktura ta może być jedynie zaproponowana na podstawie badania wpływu warunków syntezy układu katalitycznego na jego aktywność i stabilność w procesie polimeryzacji olefin oraz na właściwości fizyczne i strukturalne otrzymywanego polimeru.

Za pomocą badań rentgenograficznych [29] potwierdzono liniową strukturę adduktów dichlorku magnezu z zasadami Lewisa, typu $MgCl_2(LB)_2$, przedstawioną na rys. 3.

Opracowano syntezę kompleksu chlorku magnezu z jeszcze innym donorem — tetrahydrofuranem:



Rys. 3. Struktura liniowego kompleksu $MgCl_2(LB)_2$; LB: octan etylu, propionian etylu, benzoesan etylu, krotonian etylu, aceton lub 2-butanon

Fig. 3. Structure of the linear $MgCl_2(LB)_2$ complex; LB: ethyl acetate, ethyl propionate, ethyl benzoate; ethyl crotonate, acetone or 2-butanone

$MgCl_2(THF)_2$ [30]. Zastosowanie tego kompleksu w charakterze nośnika magnezowego doprowadziło do otrzymania bardzo aktywnych i stabilnych heterogenicznych tytanowo-glinowych układów katalizujących polimeryzację etylenu (tabela 1). Ten kompleksowy nośnik magnezowy okazał się nie tylko znacznie lepszy od $MgCl_2$, ale był także niezbędny w przypadku stosowania kompleksów magnezowo-tytanowych z wbudowaną wewnętrzną zasadą Lewisa. Nośnik $MgCl_2(THF)_2$ pozwolił również na otrzymanie bardzo aktywnych i stabilnych wanadowo-glinowych układów katalizujących polimeryzację etylenu.

Bardzo dobre efekty osiągnięto także w kopolimeryzacji etylenu z wyższymi α -olefinami, prowadzonej wobec wanadowo-glinowych [37] i tytanowo-glinowych [38] układów na nośniku magnezowym z udziałem THF jako zasady Lewisa związanej z $MgCl_2$.

Cytowane w tabeli 1 prace wskazują na wyjątkowo duży udział molowy donora (Di) w stosunku do tytanu ($Di/Ti = 20$), podczas gdy udział ten w przemysłowych katalizatorach tytanowych na nośniku $MgCl_2$, modyfikowanych zasadami Lewisa, był nieporównywalnie mniejszy i zawierał się w granicach od 0,3 do 1,6 [39]. Ponadto, konieczność użycia bardzo dużego nadmiaru kokatalizatora ($Al/Ti \geq 300$) w obu typach układów wskazywała na jego możliwą reakcję z donorem elektronów prowadzącą do utworzenia bimetalicznego kompleksu $MgCl_2(THF)_2/AlEt_2Cl$ [32]. Autorzy prac [40] i [41] informowali już wcześniej o tworzeniu magnezowo-glinowych kompleksów z udziałem donora.

Pojawienie się bimetalicznego kompleksu $MgCl_2(THF)_2/AlEt_2Cl$ w procesie wytwarzania tytanowego układu katalitycznego wskazywało na brak możliwości wbudowania się immobilizowanego $TiCl_4$ w strukturę krystaliczną $MgCl_2$. W celu potwierdzenia tej sugestii autorzy pracy [35] zastosowali w charakterze nośnika wcześniej spreparowany kompleks $MgCl_2(THF)_2/AlEt_2Cl$, na którym immobilizowano $TiCl_4$. Aktywność tak otrzymanego układu katalitycznego była o 30% większa w porównaniu z układem tytanowym na kompleksowym nośniku monometalicznym $MgCl_2(THF)_2$. Wpływ izolowania za pomocą $AlEt_2Cl$ związku tytanowego od bezpośredniego kontaktu z $MgCl_2$ był więc korzystny. Oznacza to, że ulegający redukcji $TiCl_4$ nie wbudowuje się w strukturę krystalolo-

T a b e l a 1. Wpływ rodzaju nośnika magnezowego na aktywność metaloorganicznego układu katalitycznego w polimeryzacji etyleny; warunki reakcji: stosunek molowy Mg/Mt = 10, ciśnienie 0,5 MPa, temperatura polimeryzacji 50°C.

T a b l e 1. Effect of magnesium support on activity of metalloorganic catalytic system in ethylene polymerization; reaction conditions: molar ratio Mg/M = 10, pressure 0.5 MPa, polymerization temperature 50°C

Nośnik	Związek lub kompleks metalu przejściowego Mt	Kokatalizator	Stężenie Mt [10 ⁶ · mol/dm ³]	Aktywność kg PE/(g Ti · h)	Literatura
MgCl ₂	TiCl ₄	AlEt ₂ Cl / AlEt ₃	25	6,2	31
MgCl ₂ (THF) ₂	TiCl ₄	AlEt ₂ Cl	45	52,5	32
—	[Mg(THF) ₆][TiCl ₅ (THF) ₂]	AlEt ₃	100	2,4	31
MgCl ₂ (THF) ₂	[Mg(THF) ₆][TiCl ₅ (THF) ₂]	AlEt ₃	15	20,5	31
—	Cl ₄ Ti(μ-Cl) ₂ Mg(C ₄ H ₇ O ₂ CEt) ₂	AlEt ₃	100	5,0	31
MgCl ₂ (THF) ₂	Cl ₄ Ti(μ-Cl) ₂ Mg(C ₄ H ₇ O ₂ CEt) ₂	AlEt ₃	15	76,6	31
—	VOCl ₃	AlEt ₂ Cl	1500	3,6	33
MgCl ₂ (THF) ₂	VOCl ₃	AlEt ₂ Cl	15	190,0	33
MgCl ₂ (THF) ₂	VCl ₄	AlEt ₂ Cl	5	271,0	34
MgCl ₂ (THF) ₂ /AlEt ₂ Cl	TiCl ₄	AlEt ₂ Cl	45	70,0	35
		AlEt ₃	45	75,0	36
MgCl ₂ (THF) ₂ /AlEt ₂ Cl	TiCl ₄	AlEt ₂ Cl	2	533,0	36
		AlEt ₃	2	695,0	36

graficzną MgCl₂, jak dotychczas sądzono [42, 43], lecz tworzy centrum aktywne tytanowo-glinowe w reakcji ze związkiem glikoorganicznym wbudowanym w strukturę MgCl₂ [35, 36].

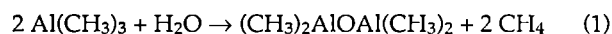
Katalizatory metaloorganiczne na nośniku magnezowym są w dalszym ciągu przedmiotem zainteresowań badaczy koncentrujących się przede wszystkim na wprowadzaniu do związku metalu przejściowego nowych ligandów donorowych, takich jak acetyloacetoniany bądź benzyloacetoniany [44], lub różnych ligandów (np. tetrahydrofuranu i octanu etylu) do jednej cząsteczki [45].

KATALIZATORY METALOCENOWE

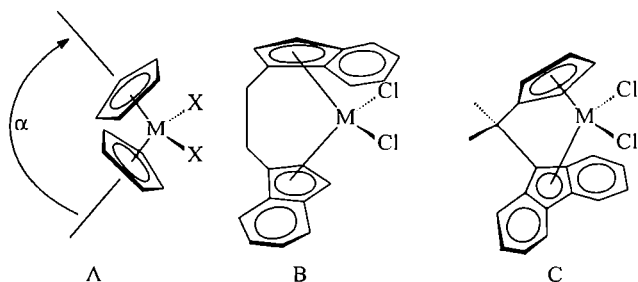
Metaloceny to związki metali przejściowych z ligandami cyklicznymi zawierającymi elektrony π, typu cyklopentadienyłu (Cp), indenyłu (Ind) i fluorenyłu (Flu), o strukturze sandwichowej (rys. 4 A). Strukturę metalocenów można modyfikować podstawiając atomy wodo-

ru w pierścieniu liganda grupą alkilową, arylową lub silanową, co prowadzi nie tylko do zmiany odległości ligand—Mt, ale także do zmiany kąta α między ligandami a atomem metalu [39]. Podstawniki w pierścieniu Cp mogą także w pewnym stopniu ograniczać szybkość rotacji ligandów [46], ale nie są zdolne do usztywnienia struktury cząsteczki metalocenu, warunkującego stałe steryczne otoczenie atomu metalu. Problem ten rozwiązał Brintzinger ze współpracownikami [47, 48] przez połączenie dwóch pierścieni cyklopentadienyłowych za pomocą mostka składającego się z jednego lub kilku atomów węgla lub krzemu — rys. 4 B i C.

W drugiej połowie lat 80. rozpoczął się burzliwy rozwój katalizatorów metalocenowych. Even, Kaminsky i Brintzinger ze współpracownikami stwierdzili, że metaloceny cyrkonu i hafnu aktywowane metyloaluminoksanem (MAO) tworzą w rozpuszczalniku aromatycznym homogeniczne układy, inicjujące polimeryzację propylenu z utworzeniem stereoregularnego PP [49, 50]. MAO stosowany jako kokatalizator (aktywator) jest produktem niepełnej hydrolizy trimetyloglinu:



Obecność dwóch bardzo różnych centrów elektronowych powoduje, że aluminoksanu ulegają oligomeryzacji, a ich nie do końca określona struktura jest ciągle przedmiotem badań [51]. Alkiloaluminoksanu pełnią te same funkcje co AlR₃ lub AlR₂Cl, tj. redukują i alkilują metal przejściowy. Obecność tlenu w składzie aluminoksanów powoduje, że odgrywają one także rolę donora elektronów w katalitycznym układzie metalocenowym. Najbardziej efektywnym aluminoksanem okazał się wspomniany już MAO.



Rys. 4. Schemat struktury metalocenów grupy 4, kąt α = 125—140° (objaśnienia w tekście)

Fig. 4. Group 4 metallocene structural scheme; α = 125—140° (see text)

Wielkie zainteresowanie homogenicznymi katalizatorami metallocenowymi i burzliwy ich rozwój wynikał w pierwszym rzędzie z wyjątkowo dużej aktywności, znacznie większej od aktywności najlepszych katalizatorów tytanowych na nośniku magnezowym. Aktywność ta jest spowodowana donorowym oddziaływaniem pierścieni liganda na atom metalu przejściowego. Możliwość konstruowania różnych struktur metallocenów doprowadziła np. do opracowania układów katalizujących powstawanie niemal całkowicie stereoregularnego PP — izotaktycznego lub syndiotaktycznego w zależności od struktury ligandów stanowiących tu zwykle cyklopentadienyl lub jego pochodne. W badaniach z udziałem homogenicznych rozpuszczalnych metallocenów ważną rolę odgrywała możliwość instrumentalnego określania struktur przestrzennych tych katalizatorów, co nie było możliwe w przypadku heterogenicznych katalizatorów nośnikowych.

Obecnie badania w zakresie katalizatorów metallocenowych są rozwijane w kilku kierunkach. W dalszym

Kolejny kierunek aktualnych prac w tej dziedzinie to badanie możliwości regulowania składu kopolimerów α -olefin i rozkładu merów w makrocząsteczce dzięki doborowi struktury metallocenu i sposobu jego aktywacji w procesie wytwarzania centrów aktywnych [55].

Bardzo duża aktywność homogenicznych układów metallocenowych powoduje wprawdzie, że są one przedmiotem zainteresowania przemysłu poliolefin, jednak konieczność prowadzenia polimeryzacji olefin z udziałem tych katalizatorów w kancerogennym rozpuszczalniku aromatycznym jest w skali przemysłowej nie do zaakceptowania. Z kolei, wykorzystanie takich katalizatorów w nowoczesnych bezrozpuszczalnikowych (fluidalnych) procesach przemysłowych wymaga ich heterogenizacji. Dlatego w ostatnich kilku latach podjęto intensywne badania, zmierzające do opracowania katalizatorów metallocenowych na nośnikach. Najlepsze wyniki badań z tego zakresu przedstawiono w tabeli 2. Na uwagę zasługuje stwierdzona koniecz-

Tabela 2. Wpływ struktury nośnika na aktywność katalizatorów metallocenowych
Table 2. Effect of support structure on activity of metallocene catalysts

Nośnik	Cyrkonocen	Aktywator = kokatalizator	Aktywność [kg polimeru/(g Zr · h)]	Literatura
SiO ₂ /MAO	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	MAO	130 PP	56
SiO ₂ /MAO	Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	Ph ₃ CB(C ₆ F ₅) ₄ + TIBA	247 PE	57
MgCl ₂ /H ₂ O/AlMe ₃	Cp ₂ ZrCl ₂	MAO	284 PE	58
MgCl ₂ /AlEt ₂ Cl	Cp ₂ ZrCl ₂	MAO	77 PE	59
MgCl ₂ /MAO	Cp ₂ ZrCl ₂	MAO	157	59

ciągu prowadzi się prace nad syntezą różnych metallocenów oraz określaniem ich struktury przestrzennej i jej wpływu na tworzenie katalitycznych centrów aktywnych polimeryzacji olefin. Prace te obejmują także badanie mechanizmu polireakcji z udziałem tych inicjatorów [52]. Równolegle prowadzone są badania teoretyczne nad molekularnym modelowaniem struktury katalitycznych centrów aktywnych i przewidywaniem ich aktywności oraz stabilności [np. 53].

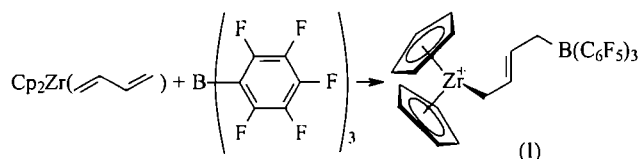
Szczególnym przedmiotem zainteresowań naukowych jest dążenie do zastąpienia powszechnie używanego jako kokatalizatora MAO innym związkiem, ponieważ aluminoksan jest oligomerem zmieniającym skład i strukturę podczas magazynowania. Pozytywne rezultaty w tym zakresie osiągnięto stosując pochodne boranu w mieszaninie z trialkiloglinem. Na przykład w pracy [54] homogeniczny katalizator cyrkonocenowy [Ind₂ZrMe₂] aktywowany triizobutyloglinem (TIBA) i pochodną boru o wzorze [CPh₃B(C₆F₅)₄] charakteryzował się wyjątkowo dużą aktywnością [ok. 3000 kg PE/(g Zr · h)] i pozwolił na otrzymanie polimeru o znacznie większym ciężarze cząsteczkowym w porównaniu z katalizatorem aktywowanym MAO.

ność modyfikacji nośnika związkiem glikoorganicznym.

PERSPEKTYWY TWORZENIA DALSZYCH GENERACJI KATALIZATORÓW METALOORGANICZNYCH

Ostatnio nastąpił intensywny rozwój doświadczalnych i teoretycznych badań struktury oraz właściwości organicznych kompleksów metali przejściowych — potencjalnych katalizatorów polimeryzacji olefin i innych związków winylowych. Analiza dotyczących tego zagadnienia informacji literaturowych wskazuje na bliską perspektywę rozwoju nowych generacji katalizatorów polimeryzacji olefin [26]. Dane te można podzielić na trzy grupy.

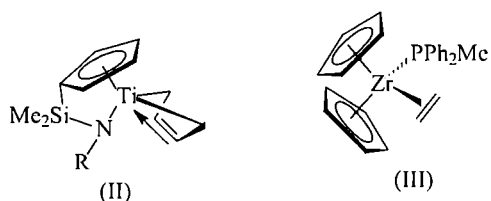
Pierwszy kierunek badań zmierza do wyeliminowania z katalitycznych układów metallocenowych MAO jako aktywatora (kokatalizatora) z przyczyn podanych już uprzednio. Ponadto, obecność MAO w układzie utrudnia podejmowanie badań teoretycznych nad modelowaniem struktur katalitycznych centrów aktywnych. Dlatego Erker [60] zaproponował alternatywną strategię tworzenia katalitycznych centrów aktywnych:



Rys. 5. Schemat aktywacji katalizatora cyrkonocenowego za pomocą $B(C_6F_5)_3$

Fig. 5. Zirconocene catalyst activation scheme using $B(C_6F_5)_3$

W reakcji kompleksu butadienowo-cyrkonocenowego z triaryloborem powstaje układ inicjujący polimeryzację olefin [61] — kompleks (I). W utworzonym katalizatorze część kationowa i anionowa znajduje się w jednej cząsteczce — powstaje więc jon dwubiegunowy, czyli tzw. jon obojnaczy (zwitterion) [62]. Devore [63], przyjmując podobną zasadę, zaproponował charakterystykę geometryczną kompleksu tytanocenowego (II) (rys. 6).



Rys. 6. Schemat katalizatorów metalocenowych, które po aktywacji za pomocą $B(C_6F_5)_3$ tworzą centra aktywne polimeryzacji olefin (objaśnienia w tekście)

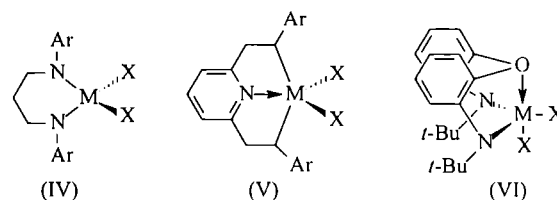
Fig. 6. Scheme of metallocene catalysts which create active olefin polymerization systems after activation with $B(C_6F_5)_3$ (see text)

Z kolei Sun, Piers i inni [64] ustalili, że cząsteczka alkeny (np. etylenu) skoordynowana z kompleksem cyrkonocenowym prowadzi także do otrzymania potencjalnego katalitycznego centrum aktywne polimeryzacji olefin (III). Jednak warunkiem ostatecznego uformowania tych centrów aktywnych z kompleksów (II) i (III) jest ich aktywacja za pomocą $B(C_6F_5)_3$, powodująca utworzenie jonu obojnaczego zdolnego do inicjowania polimeryzacji olefin.

Założeniem drugiego kierunku badań jest otrzymywanie centrów aktywnych ze świadomie wbudowanymi ligandami donorowymi. Rozwój tego kierunku rozpoczął się w ostatnich kilku latach i wynikał z wcześniejszych prac nad omówioną już uprzednio rolą ligandów oraz związków donorowych wprowadzanych do metaloorganicznego układu katalitycznego na różnych etapach jego syntezy. Ligandy donorowe o zdefiniowanej strukturze usytuowane wokół metalu przejściowego, które doprowadziły do otrzymania aktywnych układów polimeryzacji olefin, można podzielić na trzy grupy (rys. 7).

Występowanie w katalizatorach (IV)—(VI) ligandów z donorowymi atomami azotu i tlenu oznacza, że generacja metalocenów jest zastępowana kolejną generacją katalizatorów. Wszystkie katalizatory o strukturach przedstawionych na rys. 7 wymagają aktywacji metylo-

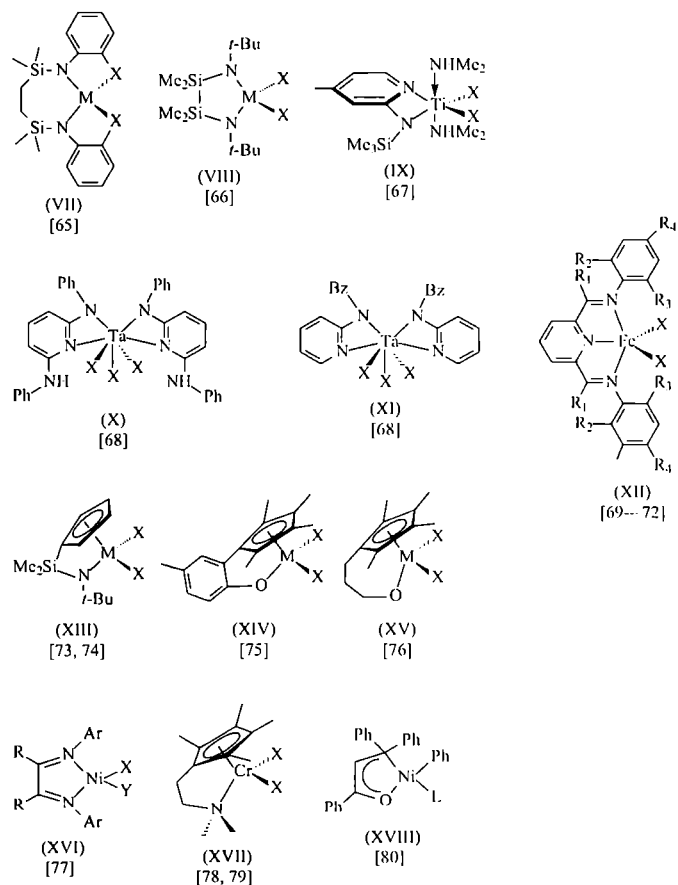
aluminoksanem. Próby wyeliminowania tej aktywacji nie doprowadziły dotychczas do otrzymania katalizatorów aktywnych w polimeryzacji etylenu [26].



Rys. 7. Schemat struktury katalizatorów zawierających różne ligandy z donorowymi atomami azotu i tlenu (objaśnienia w tekście)

Fig. 7. Structure of catalysts containing various ligands with nitrogen and oxygen donor atoms (see text)

Rysunek 8 przedstawia schematy struktur katalizatorów, które po aktywacji MAO wykazywały aktywność w polimeryzacji etylenu lub α -olefin. Katalizatory (VII) i (VIII) inicjują przede wszystkim polimeryzację etylenu, w przeciwieństwie do katalizatora (IX), który wykazuje zdolność polimeryzowania jedynie propylenu i 1-bute-



Rys. 8. Kompleksy, które po aktywacji za pomocą MAO tworzą układy katalityczne inicjujące polimeryzację etylenu lub α -olefin (objaśnienia w tekście)

Fig. 8. Complexes, which after activation with MAO, create catalytic systems initiating polymerization of ethylene or α -olefins (see text)

nu. Katalizatory (X) i (XI) okazały się w polimeryzacji etylenu najbardziej aktywne spośród układów zawierających atomy metali grupy 5.

Wśród bardzo aktywnych katalizatorów niemetalocenowych wyróżnia się kompleksy Fe(II). Katalizator (XII), w zależności od rodzaju podstawników R_2 i R_3 , może inicjować polimeryzację etylenu zarówno do polimeru wielkocząsteczkowego, jak i do oligomeru.

Katalizator niklowy (XVIII) inicjuje polimeryzację przede wszystkim do oligomerów, ale jeśli wprowadzi się do układu ligand $L = PPh_3$, to układ inicjuje polimeryzację etylenu do produktów o ciężarze cząsteczkowym dochodzącym do 100 000.

Kompleks (XVI) wykazuje szczególnie dużą aktywność w polimeryzacji etylenu i prowadzi do produktu o ciężarze cząsteczkowym sięgającym 10^6 .

Pozostałe cztery struktury na rys. 8 — (XIII), (XIV), (XV) i (XVII) — dotyczą katalizatorów będących pewną modyfikacją metalocenów: są to układy o strukturze „półsandwichowej” (*half-sandwich*), w których występuje drugi ligand donorowy połączony z ligandem Cp mostkiem z atomów C lub Si, podobnie jak to ma miejsce w usztywnionych strukturach metalocenowych. Katalizator chromowy (XVII) inicjuje polimeryzację etylenu jedynie do oligomerów oraz przemienną kopolimeryzację etylenu z norbornenem. Struktura (XIII) obrazuje tytanowy, bardzo aktywny katalizator polimeryzacji olefin, wdrożony do praktyki przemysłowej przez firmę Exxon. Okazał się on także bardzo przydatny w procesie kopolimeryzacji etylenu z wyższymi α -olefinami. Katalizator (XV) inicjuje polimeryzację propylenu, a kompleks (XIV) wykazuje aktywność zarówno w polimeryzacji etylenu, jak i α -olefin; inicjuje on także polimeryzację styrenu.

Niedawno stwierdzono, że katalizator tytanocenowy o strukturze „półsandwichowej” $CpTiF_3$ lub Me_5CpTiF_3 katalizuje kopolimeryzację etylenu z propylenem i dienem (norbornenem) do ataktycznego kauczuku poliolefinowego [81].

Trzeci nowy kierunek badań to prace teoretyczne. Pomimo omówionego tu postępu w intensywnie prowadzonych badaniach polimeryzacji olefin katalizowanej metaloorganicznymi kompleksami, wiele zagadnień dotyczących tego procesu pozostaje nadal nierozwiązanych ze względu na dużą złożoność reakcji chemicznych zachodzących w toku powstawania katalitycznego centrum aktywnego i na brak możliwości bezpośredniej obserwacji produktów przejściowych, a także struktury właściwego centrum katalitycznego po aktywacji związkiem glikoorganicznym.

Wykorzystanie komputerowych metod modelowania molekularnego stworzyło pewną możliwość śledzenia struktur tworzących centra aktywne i stany przejściowe oraz przewidywania aktywności katalitycznej kompleksów metaloorganicznych w polimeryzacji olefin. W ostatnich kilku latach pojawiło się więc szereg prac z tego zakresu. Jakość wyników obliczeń teoretycz-

nych zależy niewątpliwie od zastosowanej metody oraz bazy danych [82]. Ze względu na często ograniczoną dostępność mocy obliczeniowej, w dotychczasowych pracach tego typu wprowadzano zwykle uproszczenia.

Na przykład, wbrew oczywistym dowodom doświadczalnym, większość autorów nie uwzględnia wcale lub rozpatruje mało precyzyjnie wpływ kokatalizatora (aktywatora) — związku glikoorganicznego lub boroorganicznego — pełniącego rolę redukującą i alkilującą metal przejściowy, co warunkuje tworzenie wiązania metal-węgiel w centrum katalitycznym. Dopiero w 1999 roku zespół T. Zieglera rozpoczął uwzględniać w modelowaniu molekularnym aktywację katalizatora metalocenowego za pomocą kokatalizatora $B(C_6F_5)_3$ [83].

W większości dotychczasowych prac teoretycznych zaniedbywano także wpływ ligandów elektronodonorowych w katalitycznym centrum aktywnym i nie rozpatrywano roli nośnika. Praca doświadczalna [58] obrazuje, na przykład, jak wielki wpływ na β -eliminację wodoru wywiera sposób modyfikacji nośnika $MgCl_2$ za pomocą $AlEt_3$ lub $AlMe_3$ w katalizatorze metalocenowym: ciężar cząsteczkowy otrzymywanego PE jest dwukrotnie większy w przypadku użycia $AlEt_3$ jako modyfikatora.

Mimo zastrzeżeń odnoszących się do prowadzonych obecnie badań teoretycznych, przegląd literatury dotyczącej postępu w komputerowym modelowaniu struktury katalizatora polimeryzacji etylenu [84, 85] świadczy o dostępnym już w tej chwili potencjale metod obliczeniowych, które mogą w bliskiej przyszłości doprowadzić do przewidywania struktury katalitycznego centrum aktywnego oraz planowania syntezy nowych, aktywnych i stabilnych układów katalizujących zarówno polimeryzację, jak i kopolimeryzację olefin. Efekt ten będzie można osiągnąć pod warunkiem precyzyjnego analizowania i wykorzystania dotychczasowych wyników doświadczalnych w pracach teoretycznych.

LITERATURA

- [1] Nowakowska M.: „Poliolefiny”, rozdział w pracy zbiorowej „Chemia polimerów” (red. Florjańczyk Z., Penczek S.), tom II, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej 1997, str. 81—98.
- [2] Czaja K.: *Polimery* 1996, 41, 1.
- [3] *Pat. niemiecki* 973 626 (1953).
- [4] Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H.: *Angew. Chem.* 1955, 67, 541.
- [5] *Pat. włoski* 526 101 (1954).
- [6] *Pat. włoski* 535 712 (1954).
- [7] *Pat. włoski* 537 425 (1954).
- [8] Natta G., Pino P., Corradini P., Danusso F., Mazzanti G., Mantica E., Moraglio G.: *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 25, 1204.
- [9] Natta G., Pino P., Corradini P., Danusso F., Mazzanti G., Mantica E., Moraglio G.: *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 25, 1938.
- [10] *Pat. USA* 2 825 721 (1958).
- [11] Natta G., Domesso F., Sinaesi D.: *Makromol. Chem.* 1958, 30, 238.
- [12] Natta G., Mazzanti G.: *Tetrahedron* 1960, 8, 86.
- [13] *Pat. niemiecki* 2 213 086 (1972).
- [14] *Pat. USA* 3 769 233 (1972).
- [15] *Pat. niemiecki* 2 335 047 (1974).

[16] Pasquon I., Giannini U.: „Catalysis Science and Technology”, tom 6, rozdział 2, Springer Verlag, Berlin. 1984. [17] *Pat. USA* 4 349 648 (1982). [18] *Pat. europejski* 251 100 (1988). [19] *Pat. europejski* 291 958 (1988). [20] *Pat. europejski* 341 724 (1989).

[21] Böhm L. L., Berthold J., Enderle H. F., Fleissner M.: „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation”, Springer Verlag 1999, str. 5. [22] Szczegot K.: „Kataliza Zieglera—Natty w polimeryzacji etylenu i α -olefin”, Wydawnictwo Naukowe WSP, Opole 1992, str. 89. [23] Kioka M., Makio H., Mizuno A., Kashiwa N.: *Polymer* 1994, **35**, 580. [24] Fuhrmann H., Strübing B.: *Macromol. Chem. Phys.* 1994, **195**, 229. [25] Mori H., Saito H., Yamahiro M., Kono H., Terano M.: *Macromol. Chem. Phys.* 1998, **199**, 613. [26] Bristovsek G. J. P., Gibson V. C., Wass D. F.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 428. [27] Soga K., Kaji E., Uozumi T.: „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation”, Springer Verlag 1999, str. 50—59. [28] Dawidowska-Marynowicz B., Nowakowska M., Pierz A.: *Polimery* 1999, **44**, 787. [29] Di Noto V., Marigo A., Viviani M., Marega C., Bresudda S., Zanetti R.: *Makromol. Chem.* 1992, **193**, 123. [30] *Pat. polski* 163 360 (1993).

[31] Szczegot K.: „Prekursory katalizatorów polimeryzacji etylenu”, Studia i Monografie U.O., Opole 1995, str. 142. [32] Nowakowska M., Bosowska K.: *Macromol. Chem.* 1992, **193**, 889. [33] Czaja K., Bialek M.: *Macromol. Rapid Commun.* 1996, **17**, 253. [34] Czaja K., Bialek M., Ochędzan W.: *Polimery*, 1997, **42**, 715. [35] Bosowska K., Nowakowska M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 1005. [36] Ochędzan-Siodłak W., Nowakowska M., Nowak B.: *Polimery*, 2001, **46**, 115. [37] Bialek M., Czaja K.: *Polymer* 2000, **41**, 7899. [38] Young Soo Ko, Ta Ek Kyu Han, Hajime Sadatoshi, Seong Ihl Woo: *J. Polymer Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998, **36**, 291. [39] Albizzati E. i in.: „Polypropylene Handbook”, Hanser Publishers, Monachium — Wiedeń — Nowy Jork 1996, str. 26, 47. [40] Karol F. J., Cann K. J., Wagner B. E.: „Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization”, Springer Verlag 1988, str. 149—161.

[41] Utoko J., Sobota P., Lis T., Majewska K.: *J. Organomet. Chem.* 1989, **359**, 295. [42] Doi Y.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1982, **3**, 635. [43] Busico V., Corradini P., De Martino L., Proto A., Albizzati E.: *Makromol. Chem.* 1986, **187**, 1115. [44] Di Noto V., Fregonese D., Marigo A., Bresadola S.: *Macromol. Chem. Phys.* 1998, **199**, 633. [45] Szczegot K., Sibelska-Wiercigroch I., Ejfler J., Flisak Z.: *Polimery* 2000 **45**, 344. [46] Coates G. W., Waymouth R. M.: *Science* 1995, **267**, 217. [47] Schnutenhaus H., Brintzinger H. H.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979, **18**, 777. [48] Wild F., Zsolnai L., Huttner G., Brintzinger H. H.: *J. Organomet. Chem.* 1982, **232**, 233. [49] Ewen J. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 1984, **106**, 6355. [50] Kaminsky W., Külper K., Brintzinger H. H., Wild F. R. W. P.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, **24**, 507.

[51] Sinn H., Schimmel I., Ott M., Von Thienen N., Harder A., Hagendorf W., Heitmann B., Haupt E.: „Me-

talorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization”, Springer 1999, str. 105—122. [52] Even J. A., Jones R. L., Elder M. J.: w [51], str. 250—269. [53] Proscenc M. H., Schaper F., Brintzinger H. H.: w [51], str. 223—235. [54] Bravaya N. M., Panin A. N., Babkina O. N.: Materiały konferencyjne „38th Macromolecular IUPAC Symposium, MACRO ‘2000”, Warszawa, 9—14 lipca 2000 r., tom 1., str. 327. [55] Brüll R., Pasch H., Sanderson R., Van Reenen A. J., Wahner U. M.: Materiały konferencyjne „38th Macromolecular IUPAC Symposium, MACRO ‘2000”, Warszawa, 9—14 lipca 2000 r., tom 1., str. 334. [56] Tait P. J. T., Monteiro M. G. K., Yang M., Richardson J., Ediati R.: *Polimery* 2000, **45**, 314. [57] Khukanova O. M., Babkina O. N., Rishina L. A., Nedorezova P. M., Bravaya N. M.: *Polimery* 2000, **45**, 328. [58] Ochędzan-Siodłak W., Majchrzak Z.: *Polimery* 2001, **46**, 275. [59] Nowakowska M., Ochędzan-Siodłak W., Kordowska M.: *Polimery* 2000, **45**, 323. [60] Temme B., Erker G., Karl J., Luftmann H., Fröhlich R., Kotila S.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995, **34**, 1755.

[61] Karl J., Erker G.: *Chem. Ber.* 1997, **130**, 1261. [62] Piers W. E.: *Chem. Eur. J.* 1998, **4**, 13. [63] Devore D. D., Marks F. J., Deck P. A., Stern C. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 3132. [64] Sun Y., Piers W. E., Retting S. J.: *Chem. Commun.* 1998, 127. [65] Gibson V. C., Kimberley B. S., White A. J. P., Williams D. J., Howard P.: *Chem. Commun.* 1998, 313. [66] Jáger F., Roesky H. W., Dorn H., Shah S., Noltemeyer M., Schmidt H. G.: *Chem. Ber.* 1997, **130**, 399. [67] Fuhrmann H., Brenner S., Arndt P., Kempe R.: *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 6742. [68] Hakala K., Lofgren B.: *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 1997, **18**, 635. [69] Bristovsek G. J. P., Gibson V. C., Kimberley B. S., Maddox P. J., Mc Tavish S. J., Solan G. A., White A. J. P., Williams D. J.: *Chem. Commun.*, 1998, 849. [70] Small B. L., Brookhart M., Bennett A. M. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 4049.

[71] Small B. L., Brookhart M.: *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 7143. [72] James B. R., Makham L. D.: *J. Catal.* 1972, **27**, 442. [73] WO-A 92/12162, 1992. [74] Chen Y. X., Marks T. J.: *Organometallics* 1997, **16**, 3649. [75] Chen Y. X., Fu P. F., Stern C. L., Marks T. J.: *Organometallics* 1997, **16**, 5958. [76] Gielens E. E. C. G., Tiesnitsch J.Y., Hessen B., Teuben J. H.: *Organometallics* 1998, **17**, 1652. [77] Johnson L. K., Killian C. M., Brookhart M.: *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 6414. [78] Emrich R., Heinemann O., Jolly P. W., Krüger C., Verhovnik G. P. J.: *Organometallics* 1997, **16**, 1511. [79] WO-A 98/ 04570, (1998). [80] Klabunde U., Ittel S. D.: *J. Mol. Catal.* 1987, **41**, 123.

[81] Kaminsky W.: Materiały konferencyjne „38th Macromolecular IUPAC Symposium, MACRO ‘2000”, Warszawa, 9—14 lipca 2000 r., tom 1., str. 319. [82] Rappe A. K., Skiff W. M., Casewit C. J.: *Chem. Rev.* 2000, **100**, 1435. [83] Chan M. S. W., Vanka K., Pye C. C., Ziegler T.: *Organometallics* 1999, **18**, 4624. [84] Flisak Z., Szczegot K.: *Polimery* 2001, **46**, 368. [85] Flisak Z., Szczegot K.: *Polimery* 2001, **46**, 390.