

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1997, том 39, № 3, с. 389–395

СИНТЕЗ И
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547(313.2+65)

СИНТЕЗ ЭЛАСТОМЕРНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В МАССЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗатора $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2^1$

© 1997 г. В. И. Цветкова, П. М. Недорезова, Н. М. Бравая, Д. В. Савинов,
И. Л. Дубникова, В. А. Оптов

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 29.05.96 г.

Принята в печать 09.07.96 г.

Исследовано влияние условий полимеризации пропилена в среде жидкого мономера с использованием нового гомогенного металлоценового катализатора $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ на скорость полимеризации, ММ, стереоизомерный состав и эластические свойства ПП. Показано, что синтезированный полимер обладает стереоблочной структурой, высокой ММ и высокими эластическими свойствами. После растяжения на 300% и снятия нагрузки остаточная деформация составляет 31–68%.

В последние годы открыты высокоэффективные гомогенные металлоценовые катализаторы полимеризации пропилена [1–4]. Многочисленные исследования большого класса стереоспецифических металлокомплексных катализаторов дали возможность установить взаимосвязь между структурой катализатора и структурой образующегося ПП. С использованием таких катализаторов получены изотактический, синдиотактический, атактический, семиизотактический и стереоблочный ПП, которые сильно отличаются по свойствам и возможным областям применения [5–9].

Большой интерес вызывает ПП, состоящий из изотактических и атактических или синдиотактических блоков. Такие материалы, содержащие стереорегулярные, способные кристаллизоваться, и нерегулярные аморфные блоки, проявляют упругие свойства. Впервые это было показано еще в работах Natta [10, 11]. Из ПП, полученного с классическими катализаторами, путем экстракции была выделена стереоблочная фракция и исследованы ее эластические свойства. В дальнейшем были разработаны катализаторы, позволя-

ющие увеличить выход эластомерного ПП, при использовании модифицированных титан-магниевых катализаторов [12] и нанесенных катализаторов, содержащих алкильные соединения титана, циркония и гафния [13, 14]. Максимальное содержание в полученных полимерах эфир-расстворимой фракции, проявляющей эластомерные свойства, составляет 30–50%. В работах [15, 16] показано, что образование стереоблочных фракций в ПП при использовании гетерогенных катализаторов, характеризующихся неоднородностью активных центров, может быть обусловлено наличием активных центров, структура которых многократно меняется за время роста полимерной цепи. Повышение эластических свойств ПП наблюдалось также при использовании систем $\text{VCl}_3\text{-R}_3\text{Al}$, что связывали с наличием аномальных 2–1 и 1–3 присоединений пропилена [1, 17, 18]. В настоящее время исследования по синтезу эластомерных материалов на основе полиолефинов получили новое развитие в связи с созданием металлоценовых катализаторов, обеспечивающих образование в качестве основного продукта эластомерного ПП с достаточно высоким выходом [19]. С этой целью использован ряд несимметричных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-0594).

мостичных металлоценов Ti, Zr, Hf [20, 21], а также немостичный цирконоцен $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ [22].

Основными задачами при этом являются повышение ММ полимера и уменьшение расхода катализитических компонентов. Перспективен в этом плане синтез термоэластопласта путем полимеризации пропилена в массе. Применение металлоценов для синтеза стереообласточных полиолефинов не только открывает новые пути синтеза эластомерных полиолефинов, но также создает новые возможности для исследования механизма роста полимерной цепи при стереоспецифической полимеризации.

Цель настоящей работы – изучение влияния условий полимеризации пропилена в массе с использованием катализитической системы $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ –метилалюмоксан на скорость полимеризации, молекулярно-массовые характеристики, микроструктуру и свойства образующегося ПП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза катализатора и приготовления раствора цирконоцена для полимеризации пропилена использовали свежеперегнанные над LiAlH_4 толуол, гексан и тетрагидрофуран. Все операции проводили в атмосфере чистого, сухого аргона.

$(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ синтезировали через литиевую соль с использованием 2-фенилиндена (1.146 г, 6 ммоль), $n\text{-BuLi}$ (3 мл, 6 ммоль, гексан), с последующим взаимодействием с ZrCl_4 (Aldrich, 0.67 г, 3 ммоль). Получено 1.4 г основного продукта с выходом 86%. Для проведения РСА кристалл размером 0.4 мм помещали в кварцевый капилляр диаметром 0.7 мм. Рентгенодифракционный эксперимент проводили при -85°C на автоматическом четырехкружном дифрактометре "Syntex P2".

Метилалюмоксан (МАО) фирмы "Vitco" использовали в виде 10%-ного раствора в толуоле.

Кинетику полимеризации пропилена исследовали в реакторе из нержавеющей стали объемом 0.25 л с интенсивным перемешиванием реакционной массы. Предварительно установку вакуумировали в течение 1 ч при 70°C и несколько раз заполняли газообразным пропиленом. Затем в заполненный жидким мономером реактор подавали МАО (концентрация в реакторе 1.5–1.8 г/л) и при температуре проведения полимеризации – раствор цирконоцена. Для проведения опытов готовили раствор катализатора $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ в толуоле с концентрацией 3.5×10^{-6} моль/мл. Полимеризацию вели при постоянном давлении мономера в режиме полного заполнения реактора сжиженным мономером.

Скорость полимеризации определяли по количеству пропилена, который вводили из градуированного шприца для поддержания постоянного давления в ходе полимеризации. Для характеристи-

стики активности исследуемых систем использовали величину эффективной константы скорости полимеризации

$$k_{\text{зф}} = \frac{w_n}{c_{\text{пр}} c_{\text{Zr}}},$$

где w_n – скорость полимеризации пропилена в данный момент времени в единице объема реакционной смеси (моль/л мин), $c_{\text{пр}}$ – концентрация мономера в жидкой фазе (моль/л), c_{Zr} – концентрация циркония в единице объема реакционной смеси (моль/л). Полимеризацию вели в диапазоне $-2 \dots +50^\circ\text{C}$. В исследуемом интервале температур концентрация мономера в жидкой фазе вследствие изменения плотности мономера лежит в пределах от 15 до 11 моль/л.

Микроструктуру образцов ПП определяли методами ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^{13}C . Параметры стереорегулярности находили из соотношения интенсивности полос поглощения D_{998}/D_{973} (макротактичности), согласно работам [23, 24]. Спектры ЯМР ^{13}C растворов полимеров в *o*-дихлорбензоле (0.1–0.06 г/л) получали на приборе "Bruker CXR-300" при 120°C . Для внутренней стабилизации магнитного поля в раствор полимера вводили гексадецитеродиметилсульфоксид.

Молекулярно-массовые характеристики ПП определяли на гель-хроматографе "Waters 150-C" при 145°C в *o*-дихлорбензоле с использованием линейной $HT-\mu\text{-styragel}$ колонки.

Температуру плавления и степень кристалличности ПП определяли методом ДСК на приборе "DuPont Instrument" при скорости нагревания 20 град/мин. В работе представлены результаты второго сканирования.

Образцы для проведения механических испытаний готовили прессованием (с использованием пресс-формы с прокладками из фторопласта) в следующем режиме: 3 мин – нагревание до 170°C , 3 мин – выдержка под давлением, 3 мин – охлаждение до комнатной температуры. В качестве стабилизатора термоокислительной деструкции в насcentный полимер вводили антиоксидант "Ирганокс" в количестве (0.8 ± 0.1) мас. %.

Испытания на растяжение проводили на машине "Instron-1122" на образцах в виде лопаток (сечение $1.5 \times 5 \text{ mm}^2$, длина базы 35 мм) по программе: растяжение со скоростью 500 мм/мин до трехкратного удлинения, обратный ход траверсы со скоростью 500 мм/мин до нулевой величины растягивающего усилия, повторное растяжение образца до разрыва. Показатели текучести расплавов измеряли при температуре 190°C и нагрузке 2.16 кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время показано, что изотактические и стереоблочные полимеры могут быть получены как с металлоценами с C_2 -симметрией, так и в некоторых случаях с катализаторами с C_1 - и C_s -симметрией. Для понимания роли альтернативных механизмов роста (координационного [3], одноактного (самосогласованного) [25] и миграционного [26]) необходимо детальное исследование процесса синтеза полимеров с катализаторами разного типа.

Используемый в настоящей работе катализатор $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ – немостичный с C_2 -симметрией в отличие от мостичных стерически затрудненных катализаторов за счет аксиального вращения легко изомеризуется в хиральную и ахиральную структуры. За время роста полимерной цепи данный процесс может проходить многократно.

Рентгенографическое исследование монокристалла $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ показало, что это соединение существует в виде двух изомеров вращения относительно связи Zr–лиганд (две независимые молекулы в элементарной ячейке). Молекулы указанного соединения – скошенный в металлоцен с “псевдоковалентными” углами X(1)–Zr(1)–X(2) и X(3)–Zr(2)–X(4) $131.2(7)^\circ$ и $131.6(6)^\circ$ в двух независимых молекулах, где X(1)–X(4) – центры пятичленных колец PhInd лигандов. Двугранные углы между плоскостями PhInd лигандов составляют $55.9(7)^\circ$ и $49.5(9)^\circ$.

Следует отметить, что в *син-* и *анти-*изомерах взаимный разворот фенилинденовых лигандов различен. Это различие в ориентации лигандов, вероятно, обусловлено отталкиванием сближенных атомов фенильных колец в *син*-изомере. Расстояние Zr–C в обеих молекулах варьирует в пределах 2.467(7)–2.464(7) Å. Наличие двух стереоизомеров в одной кристаллической ячейке свидетельствует об их энергетической равноценности, что согласуется с данными работы [22].

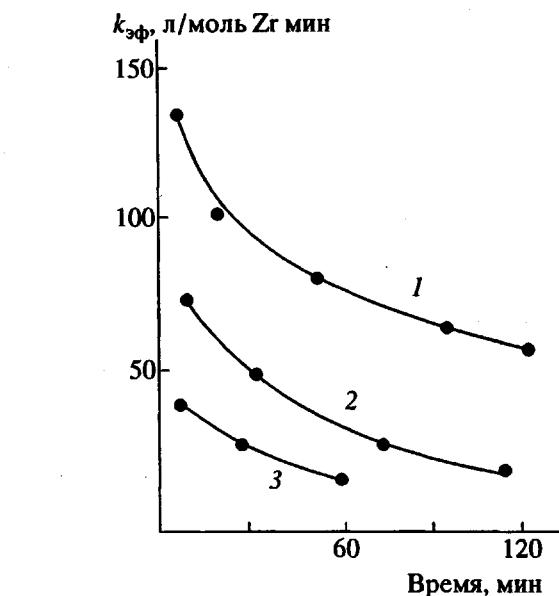


Рис. 1. Влияние условий полимеризации на изменение катализитической активности системы $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$ во времени. $T = 30$ (1), 8 (2) и -2°C (3).

Результаты, полученные при исследовании влияния условий на скорость полимеризации пропилена в среде жидкого мономера с использованием катализитической системы $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$, представлены на рис. 1 и в табл. 1. Как видно из кинетических кривых, максимальная активность наблюдается в начальный момент. За время полимеризации 1 ч в зависимости от условий синтеза активность катализитической системы уменьшается в 1.5–2 раза. Максимальный выход полимера наблюдается при 30°C и составляет $5.6 \times 10^6 \text{ г}/\text{моль Zr}$. Нужно отметить, что в процессе полимеризации при 50°C наряду с твердым полимером образуется значительное количество низкомолекулярного продукта. Выход твердого продукта при этих условиях составляет около 30% от общей массы израсходованного мономера, т.е. $2.9 \times 10^6 \text{ г}/\text{моль Zr}$.

Таблица 1. Влияние условий полимеризации на свойства ПП, полученного с системой $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$

Опыт, №	$T, ^\circ\text{C}$	$\frac{\text{Al}}{\text{Zr}}$	$\text{Zr} \times 10^{-7}, \text{моль}$	Время опыта, мин	Выход, $\frac{\text{г}}{\text{моль Zr ч}} \times 10^6$	$\frac{D_{998}}{D_{973}}$	M_w	γ	$T_{\text{пл}}$
1	50	8800	8	90	10.1	–	–	–	–
2	30	4800	18	120	5.6	26	145300	3	–
3	8	2230	35	120	1.5	31	410580	4	141
4	-2	840	90	60	0.55	30	340000	3.6	138
5*	50	8800	7	105	58	84	37080	1.7	140
6*	30	4800	13	60	10	89	102360	3	141

* Полимеризация в среде жидкого мономера с использованием системы $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$.

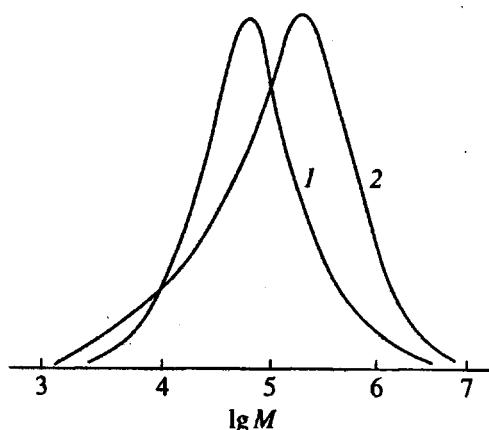


Рис. 2. Кривые ММР полипропилена, синтезированного с использованием системы $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$ при 30°C (1) и 8°C (2).

Понижение температуры полимеризации до -2°C приводит к уменьшению выхода полимера.

Как видно из табл. 1, понижение температуры синтеза приводит к заметному увеличению ММ, при этом полидисперсность γ полученных полимеров имеет значения 3–4 и практически не зависит от температуры. На рис. 2 приведены кривые ММР полипропилена, полученного при 30°C , видно наличие высокомолекулярного плеча. Этот продукт является основным при более низкой температуре. Понижение ММ полипропилена с ростом температуры может быть связано с тем, что увеличение температуры для данной катализитической системы приводит к резкому уменьшению соотношения между константами скоростей реакций роста и обрыва цепи на мономере. Как показывает анализ полученных нами и литературных данных [27], именно это соотношение определяет ММ образующегося полимера при исследованных условиях.

Молекулярная структура ПП была исследована методами ИК-спектроскопии (табл. 1) и спектроскопии ЯМР ^{13}C (табл. 2). Как видно из таблиц, полученные полимеры обладают низкой стереорегулярностью. Так, макротактичность полимеров, определенная из соотношения полос D_{998}/D_{973} и характеризующая долю изотактических последовательностей длиной больше 11–13 единиц для исследованных образцов составляет 26–30%. Для

сравнения в табл. 1 приведены значения макротактичности для ПП, полученного при полимеризации пропилена при 30 и 50°C с использованием катализитической системы $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, составляющие соответственно 89 и 84% . Видно, что и для системы с жестко связанными лигандами, уменьшение температуры синтеза приводит к повышению ММ и стереорегулярности полипропилена. Сложная зависимость параметров стереорегулярности от температуры в некоторых случаях наблюдалась для гетерогенных катализитических систем [24, 28].

Как следует из табл. 2, содержание изотактических пентад в полученных полимерах достигает 30% . Изменение температуры синтеза незначительно влияет на пентадный состав ПП. Средняя длина изотактических последовательностей для синтезированных нами полимеров, определенная по формуле $n_{iso} = 4 + 2 \frac{mmmm}{mmmr} = 8$ [21].

Таким образом, при всех исследованных условиях образуется стереоблочный полимер, что определяется многократной изомеризацией за время роста полимерной цепи двух стереоизомеров, которые, очевидно, существуют в растворе исследуемого катализатора. Как показали данные РСА, для исследуемого катализатора мезо- и рацемическая формы энергетически равнозначны. В связи с этим можно предположить, что время существования катализатора в этих формах, по-видимому, близко, и вследствие высокой активности рацемата изотактические блоки в стереоблочном полимере, полученном на исследуемой системе, должны иметь большую длину, чем атактические. Для ряда стерически затрудненных мостичных инденильных цирконоценов с C_2 -симметрией установлено, что мезо-форма этих соединений в зависимости от природы заместителя обладает значительно меньшей (в 8–28 раз) активностью, чем рацемическая форма тех же соединений [29].

Изучение влияния концентрации мономера на содержание изотактических последовательностей является одним из эффективных путей изучения механизма роста полимерной цепи по связи металл–углерод. Повышение стереорегулярности макромолекул полимера, полученного на использованной нами катализитической системе, при увеличении концентрации мономера подтвержда-

Таблица 2. Состав пентад ПП, полученного с системой $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$

Опыт, № *	mmmm	mmmr	mmrr	mmrt	mmrm + mrrt	mrrm	mpt	mrrt	mrtm	m
2	30.6	14.6	6.0	12.6	16.3	8.0	3.0	5.0	4.0	69.6
3	28.5	14.6	5.2	13.8	16.3	7.5	2.7	6.7	2.7	67.1

* По табл. 1.

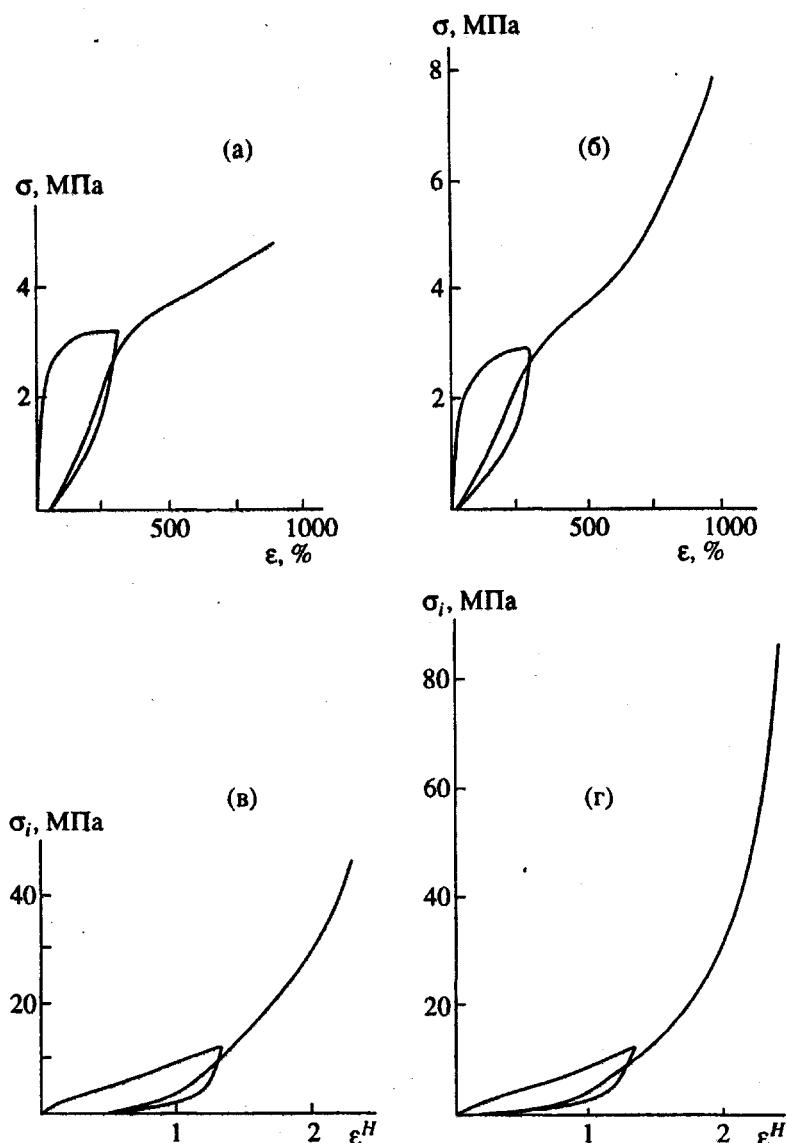


Рис. 3. Инженерные (а, б) и истинные (в, г) диаграммы растяжения образцов ПП, полученного при 30 (а, в) и -2°C (б, г).

ет модель осциллирующего роста полимерной цепи [22]. Интересно, что для систем с жестко связанным мостиком и с несимметричными лигандами [20] повышение концентрации мономера приводит к уменьшению содержания изотактических пентад.

Нами были исследованы механические свойства полученных материалов. На рис. 3а и 3б диаграммы растяжения представлены в общепринятых координатах σ - ϵ , где $\sigma = F_i/S_0$ и $\epsilon = \Delta l/l_0$ (σ – условное напряжение, F_i – усилие, растягивающее образец, S_0 – площадь поперечного сечения исходного образца, ϵ – относительная деформация). Диаграммы растяжения образцов эластомерного ПП на рис. 3в и 3г приведены в координатах σ_i - ϵ^H ,

где $\sigma_i = F_i/S_i$ и $\epsilon^H = \ln \frac{l}{l_0}$, σ_i – истинное напряжение, S_i – истинная площадь поперечного сечения образца, ϵ^H – мера относительной деформации по Генки [30]. Такое представление результатов является более строгим, если режим нагружения образцов ступенчатый, а величины деформаций большие.

Как видно из рис. 3, диаграммы растяжения имеют вид, характерный для эластомеров (низкие напряжения, отсутствие предела текучести, S-образный характер кривых). Видно, что оба образца обладают высокой обратимой деформируемостью. Как показали гистерезис-тесты, после растяжения на 300% и снятия нагрузки остаточная деформация составляет 31–68%.

Таблица 3. Механические свойства синтезированного полипропилена*

Опыт, №	ПТР, г/10 мин	Кристалличность, % (ДСК)	E , МПа	ϵ_{f300} , %	σ_{300} , МПа	ϵ_p , %	σ_p	σ_i	ϵ_f/ϵ_{f6} , %
							МПа	МПа	
2	6.2	5.6	9.2	68.5	3.2	880	4.8	47	190/190
4	0.12	3.8	12.2	31.0	2.9	995	7.9	87	41/28

* ϵ_{f300} – остаточное удлинение после снятия нагрузки образца, растянутого на 300%, σ_{300} – напряжение при растяжении образца на 300%, ϵ_f – остаточное удлинение через 1 мин после разрыва, ϵ_{f6} – через 6 суток после разрыва. Степень кристалличности определяли для образцов, используемых при механических испытаниях.

Механические характеристики исследованных полимеров приведены в табл. 3. Видно, что большей эластичностью и большей разрывной прочностью обладают образцы с большей ММ (полученные при более низкой температуре). Из сравнения величин остаточных деформаций образцов сразу после разрушения и через несколько суток очевидно также существенное различие в релаксационном поведении исследуемых образцов полимеров. Величины показателя текучести расплата исследованных образцов эластомерного ПП соответствуют экструзионным маркам термопластов. Все исследованные образцы были реологически термостабильны в течение всего времени проведения измерений, что важно при изучении вязкоупругих свойств полимеров и переработке их в изделия.

Представляло интерес сравнить свойства полученных нами материалов и других эластомеров, например сополимеров этилена с пропиленом. С этой целью использованы данные, приведенные в работе [31]. В указанной работе исследовали механические свойства и проводили гистерезис-тесты этилен-пропиленовых сополимеров, полученных с катализитическими системами на основе соединений Ti, Zr, V. Содержание этилена в исследованных образцах сополимеров составляло 60 мас. %. Условия испытаний и гистерезис-тестов такие же, как в нашей работе. Для цирконоценового сополимера остаточное удлинение после растяжения на 300% составляло 70%, разрывное напряжение 2.1 МПа, удлинение при разрыве 800%; для сополимера, полученного с титановым катализатором, соответствующие значения равны 120%, 3.7 МПа и 700%. Из сравнения видно, что синтезированный нами эластомерный ПП по своим свойствам не уступает сополимерам этилена с пропиленом.

Таким образом, использование осциллирующих катализаторов на основе $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ позволяет получать (в качестве основного продукта синтеза) стереобlockный ПП с высокой ММ. При полимеризации пропилена в среде жидкого мономера можно увеличить выход ММ и степень изотактичности эластомерного ПП.

Авторы выражают благодарность Т.А. Баженовой за синтез катализатора $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$,

М.Ю. Антипину и К.А. Лысенко за рентгеноструктурный анализ, А.В. Головину и Л.Г. Ечевской за анализ образцов полипропилена с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C , О.Б. Саламатиной за ДСК-измерения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ziegler Catalysts / Ed. by Fink G., Mulhaupt R., Brintzinger H.H. Berlin: Springer, 1995.
- Brintzinger H.H., Fisher D., Mulhaupt R., Rieger B., Waymouth R. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. P. 1143.
- Дьячковский Ф.С., Цветкова В.И. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 4. С. 534.
- Кренцель Б.А., Некаева Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1607.
- Ewen J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 21. P. 6355.
- Kaminsky W., Kulper K., Brintzinger H.H., Wild F.W. // Angew. Chem. Int. Ed. 1985. V. 24. № 6. P. 507.
- Ewen J.A., Jones R.L., Razavi A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 18. P. 6255.
- Ewen J.A., Elder M.J., Jones R.L. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. № 48/49. P. 253.
- Farina M. // Trends Polym. Sci. 1994. V. 2. № 3. P. 80.
- Natta G. // J. Polym. Sci. 1959. V. 34. P. 531.
- Natta G., Mazzanti G., Crespi G., Moraglio G. // Chim. Ind. (Milan). 1957. V. 39. P. 275.
- Job R.C. Int. Pat. WO 90/12816. 1990. Shell Oil Co. USA.
- Tullock C.W., Tebbe F.N., Mulhaupt F., Ovannall D.W., Setterquist R.A. // J. Polym. Sci. Chem. Ed. 1989. V. 27. P. 3063.
- Collette J.W., Ovannall D.W., Buck W.H., Ferguson R.C. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 10. P. 3858.
- Busico V., Corradini P., Martino L. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. S. 49.
- Doi Y. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 635.
- Новокшонова Л.А., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Карбоцепные высокомолек. соед. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 48.
- Новокшонова Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1625.
- Mallin D.T., Rausch M.D., Lin G.Y., Dong S., Chien J.C.W. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 5. P. 2030.

20. *Gautier W.J., Corrigan J.F., Taylor N.J., Collins S.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 11. P. 3771.
21. *Corrigan J.F., Collins S.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 11. P. 3779.
22. *Coates G.W., Waymouth R.M.* // *Science*. 1995. V. 267. № 5215. P. 217.
23. *Kissin Yu.V., Tsvetkova V.I., Chirkov N.M.* // *Eur. Polym. J.* 1976. № 12. P. 757.
24. *Kissin Yu.V. Isospecific Polymerization of Olefins*. New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
25. *Boor Ir.* // *J. Polym. Sci. A*. 1965. V. 3. P. 995.
26. *Arlman E.J., Cossee P.* // *J. Catalysis*. 1964. V. 3. P. 89.
27. *Hauptman E., Waymouth R.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 48. P. 11586.
28. *Аладышев А.М., Иsicченко О.Р., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Гаврилов Ю.А., Дьячковский Ф.С.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1703.
29. *Spaleck W., Aulbach M., Bachmann B., Kuber F., Winter A.* // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1995. V. 89. P. 237.
30. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров*. М.: Химия, 1977. С. 32.
31. *Galimberti M., Martini E., Piemontesi F., Sartori F., Gamurati J., Resconi L., Albizzati E.* // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1995. V. 89. P. 259.

Synthesis of Elastomeric Polypropylene in Bulk Using the (2-PhInd)₂ZrCl₂ Homogeneous Catalyst

V. I. Tsvetkova, P. M. Nedorezova, N. M. Bravaya, D. V. Savinov,
I. L. Dubnikova, and V. A. Optov

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—The effect of the conditions of propylene polymerization in a liquid monomer using a new homogeneous metallocene catalyst (2-PhInd)₂ZrCl₂ on the rate of polymerization, molecular mass, stereoisomer composition, and elastic properties of PP was studied. It was found that the prepared polymer shows a stereoblock structure, has high molecular mass, and exhibits rubber-like properties. After an elongation of 300%, the residual strain is 31–68%.