

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2000, том 42, № 6, с. 901–908

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+49).546.83

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ОСЦИЛЛИРУЮЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ¹

© 2000 г. П. М. Недорезова*, В. И. Цветкова*, Н. М. Бравая**,
Д. В. Савинов*, В. А. Оптов*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

**Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 24.08.99 г.
Принята в печать 21.12.99 г.

Исследовано каталитическое поведение при полимеризации пропилена в массе ряда гомогенных 2-замещенных бисинденильных цирконоевых и гафниевых комплексов: $(2\text{-PhInd})_2\text{HfCl}_2$, $(2\text{-}n\text{-TolInd})_2\text{ZrCl}_2$, $(2\text{-}n\text{-TolInd})_2\text{HfCl}_2$, активированных метилалюмоксаном. Проведено сравнение с данными, полученными для каталитической системы на основе $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$.

Немостичные бисинденильные цирконоцены с фенильным заместителем в 2-положении в комбинации с полиметилалюминоксном являются эффективными катализаторами для синтеза эластомерного ПП [1–6]. Рентгеноструктурное исследование показало, что комплексы такого типа существуют в виде двух изомеров вращения относительно связи металл–галто–связанный лиганда (две независимые молекулы в элементарной ячейке кристалла); это свидетельствует о том, что обе формы энергетически эквивалентны. Вероятно, катионные комплексы, образующиеся под действием сокатализаторов, сохраняют способность к осциллирующей изомеризации в ходе полимеризации, однако этот процесс происходит гораздо медленнее, чем для нейтрального цирконоцена².

В ходе роста полимерной цепи происходит многократная изомеризация комплекса из изоспецифической *рац*-формы в аспецифическую *мезо*-форму.

Внедрение пропилена за время существования *рац*-формы активного центра приводит к образованию изотактической последовательности, однако, допускающей наличие стерео ошибок из-за возможной изомеризации активного центра. Статистическая ориентация и внедрение пропилена на *мезо*-форме активного центра приводят к образованию атактического блока. Таким образом, полимерная цепь, растущая на осциллирующем активном центре, имеет стереоблоочное строение. При этом длина изотактических последовательностей невелика и стереоблоочный ПП, синтезируемый с использованием металлоценов такого типа, обладает низкой степенью кристалличности [4]. Такое строение макромолекулы при достаточно высокой ММ определяет эластомерные свойства ПП. Изотактические последовательности выполняют функцию физических сшивок между макромолекулами под действием нагрузки.

Структура прекатализатора значительно влияет на свойства образующегося эластомерного ПП [7–12]. Так, в работе [9] исследован эффект замещения одного из 2-фенил-инденильных лигандов на лиганды циклопентадиенильного типа. Только при использовании комплекса $(\text{Me}_5\text{Cp})(2\text{-PhInd})\text{ZrCl}_2$ был получен эластомерный полимер. Комплекс по своему строению подобен титаноцену $\text{MeHCC}(\text{CpMe}_4)(\text{Ind})\text{TiCl}_2$, на котором в условиях гомогенной полимеризации с использованием ме-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33445а и 99-03-32948а).

² Исследования обменных процессов [3] в растворах дибензильных производных $(2\text{-PhInd})_2\text{MtBz}_2$ ($\text{Mt} = \text{Zr}, \text{Hf}$) в условиях динамического ЯМР показали, что вращение инденильных лигандов происходит с частотой на несколько порядков выше (~7000 Гц), чем частота внедрения пропилена на активном центре, образующемся под действием полиметилалюминоксана в ходе роста полимерной цепи (~10 Гц).

тиалюмоксана (**МАО**) в качестве сокатализатора был впервые получен эластомерный ПП [13]. Сходными оказались и свойства полимеров. Хотя механические свойства полимеров подобны свойствам эластомерного ПП, полученного с использованием осциллирующего цирконоцена $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$, они имеют низкую температуру плавления (ниже 100°C) и полностью растворяются в горячем эфире. Эти данные указывают на то, что кристаллизующиеся изотактические последовательности в указанных полимерах значительно короче.

Введение метильного заместителя в циклопентадиенильное кольцо [14], $(1\text{-Me-2-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ приводило к понижению активности катализатора, уменьшению содержания изотактических пентад и образованию аморфного ПП. Использование металлоценов с заместителями в положении 1 инденильного лиганда $(1\text{-TolInd})_2\text{ZrCl}_2$ ($\text{Tol} = n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), не привело к образованию эластомерного ПП с необходимым балансом между ММ и регулярностью образующихся полимерных цепей [15].

Таким образом, для получения эластомерного ПП с необходимым сочетанием свойств при использовании осциллирующих катализаторов должны быть сбалансированы несколько факторов: две формы катализатора должны иметь близкие энергии; скорость изомеризации должна быть ниже, чем скорость внедрения олефина; при этом время превращения каталитического центра должно быть много меньше, чем среднее время роста полимерной цепи. Только 2-арилинденилы имеют необходимый баланс между скоростью изомеризации и скоростью внедрения мономера и делают возможным рост макромолекулы эластомерного ПП. Относительно маленькие изменения в структуре достаточны, чтобы изменить либо процесс стереоизомеризации, либо баланс скоростей реакций, необходимых для получения стереоблочного ПП [8].

Цель настоящей работы – исследование влияния природы заместителей в инденильном лиганде и типа металла для ряда гомогенных 2-замещенных бисинденильных циркониевых и гафниевых комплексов – $(2\text{-n-TolInd})_2\text{ZrCl}_2$ (**МЦ-2**), $(2\text{-PhInd})_2\text{HfCl}_2$ (**МЦ-3**) и $(2\text{-n-TolInd})_2\text{HfCl}_2$ (**МЦ-4**), активированных **МАО**. Исследовали также влияние способов формирования каталитических систем и условий полимеризации пропилена в среде жидкого мономера на каталитическую активность, микроструктуру, теплофизические и механические свойства образующегося ПП. Проведено сравнение с данными, полученными для каталитической системы на основе $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ (**МЦ-1**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза металлоценов и приготовления растворов катализатора для полимеризации пропилена использовали свежеперегнанные толуол, гексан и ТГФ. Все операции проводили в атмосфере чистого, сухого аргона.

Металлоцены **МЦ-1–МЦ-4** синтезировали по методикам, представленным в работах [5, 16].

МАО фирмы “*Witco*” использовали в виде 10%-ного раствора в толуоле.

Приготовление растворов металлоценов проводили двумя способами: путем растворения металлоцена в толуоле (способ 1) или растворением МЦ в 10%-ном толуольном растворе **МАО** (способ 2). Подготовленные по одному из способов прекатализаторы подавали в реактор, заполненный жидким пропиленом, в который предварительно вводили раствор **МАО** (концентрация в пропилене 0.7 – 1.5 г/л).

Кинетику полимеризации пропилена исследовали на установке с реактором автоклавного типа объемом 0.2 л, снабженным быстродействующей мешалкой, в режиме полного заполнения системы жидким мономером. Предварительно установку вакуумировали в течение 1 ч при 60–70°C и несколько раз промывали газообразным пропиленом. Затем в заполненный жидким мономером реактор подавали **МАО** и при температуре проведения полимеризации – соответствующий раствор металлоцена. Полимеризацию вели при постоянном давлении мономера в режиме полного заполнения реактора сжиженным мономером. Скорость полимеризации рассчитывали по количеству образующегося ПП, определяемому с помощью градуированного шприца. Для характеристики активности исследуемых систем использовали величину эффективной константы скорости полимеризации $k_{\text{эф}}$:

$$k_{\text{эф}} = w/c_{\text{мон}}c_{\text{Ме}},$$

где w – скорость полимеризации пропилена в данный момент времени в единице объема реакционной смеси, моль/л мин; $c_{\text{мон}}$ – концентрация мономера в жидкой фазе, моль/л; $c_{\text{Ме}}$ – концентрация МЦ в единице объема реакционной смеси, моль/л. Полимеризацию вели в интервале 8–50°C.

Микроструктуру образцов ПП определяли методами спектроскопии ИК и ЯМР ^{13}C . Параметры стереорегулярности находили из соотношения интенсивности полос поглощения D_{998}/D_{973} (макротактичность), согласно работам [17, 18]. Спектры ЯМР ^{13}C растворов полимеров в тетрахлордайтеро-

Таблица 1. Влияние условий полимеризации на активность и свойства ПП, полученного на катализитических системах $(2-(4-RPh)Ind)_2ZrCl_2/MAO$, где R = H для МЦ-1 и R = CH₃ для МЦ-2 (полимеризация в жидким пропилене, объем реактора 0.2 л)

Опыт, №	Металлоцен	[МЦ] × 10 ⁶ , моли	Al : Zr	T _{пол} , °C	Время опыта, мин	Выход ПП, г	Активность, кг ПП/(моль кат ч)	D ₉₉₈ /D ₉₇₃ , %	M _w × 10 ⁻³	M _w /M _n
1*	МЦ-1	1.8	4800	30	120	8	2222	24	160	3.0
2**	МЦ-1	1.8	3000	30	120	13.5	3750	30	145	3.1
3*	МЦ-1	3.5	2200	8	120	6	1000	—	410	4
4**	МЦ-2	3.1	1550	50	90	20	4520	52	37	2.6
5*	МЦ-2	3.8	1000	30	120	18	2560	64	210	3.1
6**	МЦ-2	4.0	1840	30	120	17	2250	41	360	4.5

* МЦ растворены в толуоле и ** в 10%-ном толуольном растворе MAO.

этане (5–10 мас. %) снимали на приборе “Varian-400” при 130°C.

Молекулярно-массовые характеристики ПП получали на гель-хроматографе “Waters 150-C” при 145°C в *o*-дихлорбензоле с использованием линейной НТ- μ -styrigel 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 физико-механических испытаний готовили прессованием (с использованием пресс-формы с прокладками из фторопласта). В качестве стабилизатора термоокислительной деструкции в насцентный 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 × 5 мм, длина базы 35 мм). Режим испытаний: 1) растяжение со скоростью 500 мм/мин до трехкратного удлинения; 2) обратный ход траверсы со скоростью 500 мм/мин до нулевой величины растягивающего усилия; 3) повторное растяжение образца со скоростью 10 мм/мин до разрыва. Как меру эластичности использовали величину остаточного удлинения ε_{300} (выраженную в процентах), определяемую из уравнения

$$\varepsilon_{300} = (L_1 - L_0)/L_0 \times 100,$$

где L_1 – конечная длина образца после снятия нагрузки при удлинении на 300%, L_0 – исходная длина образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия формирования катализитической системы оказывают значительное влияние на катализическое поведение в реакции полимеризации. В табл. 1 и на рис. 1 представлены данные по влиянию на катализическую активность и молекулярно-массовые характеристики образующегося ПП, условий формирования катализитических систем и условий полимеризации пропилена в среде жидкого мономера с использованием металлоценов МЦ-1 и МЦ-2, активированных MAO.

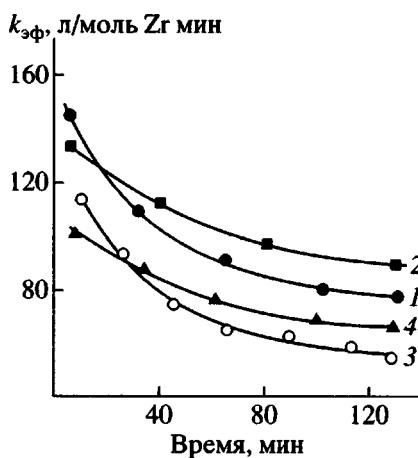


Рис. 1. Изменение эффективных констант скорости полимеризации пропилена в среде жидкого мономера при 30°C. Катализитические системы: 1 – $(2-PhInd)_2ZrCl_2/толуол + MAO$, 2 – $(2-PhInd)_2ZrCl_2/MAO + MAO$, 3 – $(2-n-TolInd)_2ZrCl_2/толуол + MAO$, 4 – $(2-n-TolInd)_2ZrCl_2/MAO + MAO$.

Активность систем на основе МЦ-1 и МЦ-2 достаточно высока и достигает при полимеризации в среде жидкого мономера 3750 и 4520 кг ПП/моль кат. ч соответственно. При одинаковом способе формирования и одинаковых условиях полимеризации выход полимеров, образующихся с использованием МЦ-2, несколько ниже, чем для катализатора МЦ-1 (табл. 1). Как видно из рис. 1, при использовании исследуемых катализитических систем, максимальная активность наблюдается в начальный момент реакции. Скорость полимеризации уменьшается в 1.5–2 раза в течение 1 ч, причем характер понижения скорости реакции зависит от способа приготовления катализатора. Катализитические системы, подготовленные по второму способу, более стабильны. Эти наблюдения дают основание полагать, что в условиях высокой концентрации металлоцена и небольшом отношении Al : Zr (способ 2) формируются комплексы, которые под действием дополнительного количества МАО и в присутствии мономера трансформируются в активные центры, менее склонные к дезактивации в ходе полимеризации.

Анализ ММ образцов ПП, полученных на комплексах МЦ-1 и МЦ-2, показывает, что на втором катализаторе формируется полимер более высокой ММ (табл. 1). Можно полагать, что активные центры, образующиеся при различных способах приготовления катализатора, различны, поскольку способ подготовки катализитических систем МЦ-1 и МЦ-2 заметно влияет и на свойства полимерных продуктов. Для систем на основе МЦ-1 заметно увеличивается кристалличность полимера, а для систем на основе МЦ-2 наблюдается рост ММ полимерных образцов (табл. 1). Увеличение температуры синтеза при обоих способах формирования приводит к заметному понижению ММ. Интересно отметить, что для анса-циркоценов как C_2 , так и C_5 симметрии, формирование катализитической системы по способу 2 приводит к 2–10-кратному увеличению активности, но при этом свойства образующихся полимеров практически не меняются [19, 20]. Полученные данные были объяснены с точки зрения увеличения числа активных центров в случае предварительной активации металлоценов МАО.

Результаты, полученные в настоящей работе, указывают на то, что способ формирования активного центра при использовании немостичных циркоценов исследуемого типа влияет на природу активного центра. Вероятно, эти различия проявляются во внешней координационной сфере активного центра, а не в его непосредственном окружении, поскольку отличия в катализитических свойствах обусловлены большей стабильностью

и существенным, но не кардинальным, изменением свойств ПП. Вместе с тем, как отмечено выше, осциллирующие катализаторы чрезвычайно чувствительны к лигандному окружению активного центра. Можно полагать, что в условиях формирования активного центра по способу 2 образуются активные центры, стабилизированные взаимодействием с каким-либо компонентом реакционной среды. С одной стороны, такие взаимодействия могут способствовать стабильности катализитического действия и росту ММ полимерного продукта, а с другой, – могут быть причиной возникновения стерических препятствий для вращения лигандов по сравнению с системой, в которой активный центр образуется в условиях низкой концентрации комплекса и больших отношениях Al : Zr.

Стереорегулярность полимеров, полученных с использованием МЦ-2, заметно выше, чем для образцов ПП, синтезированных с участием комплекса МЦ-1. Из табл. 1 видно, что индекс изотактичности, определенный из отношения интенсивностей поглощения полос 998 и 973 см⁻¹, ниже для полимеров, полученных на первой системе (20–30%), чем для образцов ПП, синтезированных с участием МЦ-2 (40–60%). Полученные данные можно объяснить следующим образом. Увеличение момента инерции лиганда (более объемный заместитель) в МЦ-2 затрудняет вращение, вследствие чего катализитический комплекс находится большее время в виде более активной изо-специфической *rac*-формы. Это приводит к формированию полимера с более высокой ММ и с большим индексом изотактичности. Стереоблокчная макромолекула ПП содержит изотактические последовательности большей длины, что проявляется в большем содержании изотактических пентад и большей степени кристалличности. Полученные результаты согласуются с данными работы [21], в которой было исследовано катализитическое поведение большого ряда комплексов типа (2-(4-RPh)Ind₂)ZrCl₂ при синтезе эластомерного ПП.

В табл. 2 представлены данные о полимеризации пропилена с использованием Hf-аналогов исследуемых металлоценов. Во всех опытах металлоцены вследствие плохой растворимости в толуоле растворяли в 10%-ном растворе МАО в толуоле (способ 2). Видно, что активность гафниевого комплекса МЦ-4 намного ниже, чем соответствующего циркоценового аналога МЦ-2. Более низкая активность гафноценов как правило наблюдается и для мостичных комплексов. Однако уменьшение активности гафноценов обычно сопровождается значительным повышением ММ полимеров [22]. Меньший размер атома Hf и увеличение за-

Таблица 2. Влияние условий полимеризации на активность и свойства ПП, полученного на катализитических системах $(2-(4-RPh)Ind)_2HfCl_2/MAO$, где R = H для МЦ-3 и CH_3 для МЦ-4 (полимеризация в жидким пропилене, объем реактора 0.2 л, температура полимеризации 30°C; МЦ растворены в 10%-ном толуольном растворе MAO)

Опыт, №	Металлоцен	$[MЦ] \times 10^6$, моли	Al : Hf	Время опыта, мин	Выход ПП, г	Активность, кг ПП/моль кат ч	$\frac{D_{998}}{D_{973}}, \%$	$M_w \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$
7	МЦ-3	4.5	2500	120	16	1700	15	190	2.8
8	МЦ-4	2.8	2500	60	1.5	535	15	60	2.1

Таблица 3. Пентадный состав эластомерного ПП, полученного в среде жидкого мономера

Опыт*, №	mmmm	mmmr	rmmr	mmrt	mmrm + rmmr	rrrm	rrtr	mrrt	mirrm	n_{iso}
1	30.6	14.6	6.0	12.6	16.3	8.0	3.0	5.0	4.0	8.2
2	32.8	14.7	4.2	10.1	17.2	8.4	2.2	5.0	5.3	8.5
3	25.7	14.9	5.0	10.3	20.2	9.9	2.4	6.2	5.4	7.5
4	29.9	14.1	4.9	14.6	16.8	6.9	3.2	6.8	3.7	8.2
5	36	13.7	5.6	10.0	15.8	7.6	2.4	5.2	3.3	9.3
7	12.1	15.2	6.5	11.6	24.7	12.8	3.2	7.5	6.2	5.6

* По табл. 1 и 2.

ряда на нем приводит к упрочнению связи металл-углерод, следствием чего является уменьшение скорости внедрения мономера и уменьшение скорости реакций ограничения роста полимерной цепи в результате β -элиминирования. В настоящей работе при использовании гафноцена МЦ-4 наблюдается уменьшение активности с одновременным уменьшением ММ. Следует отметить, что гафноцен МЦ-4 проявил аналогичные свойства и в полимеризации этилена [23].

В отличие от комплекса МЦ-4, активность гафноцена МЦ-3 сравнима с активностью соответствующего циркониевого аналога МЦ-1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных с использованием циркониевых и гафниевых систем, очень близки. Интересно отметить, что в работе [3] наблюдали аналогичное каталитическое поведение этого комплекса. Высокую активность гафноценовых систем такого типа авторы [3] объясняли увеличением эффективности образования активных центров под действием MAO, по сравнению с цирконоценовым аналогом. На наш взгляд, возможно другое объяснение этому эффекту. Исследования окислительно-восстановительных свойств раствора комплекса в ТГФ в условиях циклической вольтамперометрии

[16] позволило авторам сделать вывод, что в отличие от соответствующего цирконоцена [5], гафноцен неустойчив в среде ТГФ и легко восстанавливается до Hf(III) с образованием биядерного комплекса $\{[2-Ph]Ind\}_2HfCl\}_2$. Восстановление Hf(IV) —> —> Hf(III) должно приводить к образованию соединений с металл-углеродной связью, обладающей меньшей энергией, следствием чего и может быть более высокая активность катализитических систем. Именно подобные соединения, вероятно, образуются при использовании гафноцена МЦ-3. Как видно из табл. 2, действительно наблюдается более высокая скорость образования ПП при использовании катализитической системы МЦ-3/МАО по сравнению с МЦ-4/МАО. Величина активности для этой системы близка к таковой для соответствующего цирконоцена (МЦ-1) в аналогичных условиях.

В табл. 3 приведен пентадный состав полученных полимеров. Видно, что при использовании всех исследованных нами металлоценов образуется стереоблочный полипропилен. ПП с наибольшим содержанием изотактических пентад был получен на катализитической системе МЦ-2/МАО. Наименьшее содержание изотактических пентад показал об-

Таблица 4. Зависимость механических свойств эластомерного ПП от его молекулярно-массовых характеристик (скорость растяжения 10 мм/мин)

Опыт, №	$T_{пл}$, °C	Степень кристалличности, %	E , МПа	ε_{300} , %	σ_p , МПа	ε_p , %
1	140	4	90	68.5	4.75	1070
2	150	12	287	101	6.8	1015
3	141	2.5	122	31	7.9	1170
4	151	11	165	175	2.0	790
5	157	14	435	100	11.4	750
6	151	10	610	100	14.3	854
7	—	—	23	47	1.5	1930

разец эластомерного ПП, полученный с использованием гафниевой каталитической системы МЦ-3/МАО. Можно отметить, что обычно при полимеризации в присутствии *анса*-гафноценов наблюдается небольшое увеличение стереорегулярности ПП [22, 25]. Максимальная длина изотактических последовательностей для синтезированных нами полимеров, определенная по формуле [26]

$$n_{iso} = 4 + 2 \text{ mm/mmrr},$$

равна 9 для полимера, полученного на каталитической системе МЦ-2/МАО; минимальная длина

изотактических последовательностей равна 5–6 для полимера, полученного на каталитической системе МЦ-3/МАО.

В табл. 4 приведены деформационно-прочностные и теплофизические свойства изучаемых полимеров. Как видно, увеличение ММ при одинаковой стереорегулярности и степени кристалличности полимеров, приводит к росту модуля упругости, разрывной прочности и уменьшению остаточного удлинения (ср. образцы 1 и 3 и образцы 4, 2, 5 и 6). Уменьшение стереорегулярности при близких значениях ММ и степени кристалличности уменьшает модуль упругости, прочность при разрыве и остаточное удлинение (образцы 1 и 7). Увеличение степени кристалличности образца при одинаковых ММ и стереорегулярности приводит к росту модуля упругости, прочностных свойств и остаточного удлинения (образцы 1 и 2). Из полученных данных видно, что прочностные свойства эластомеров определяются рядом характеристик: величиной ММ, степенью кристалличности и стереорегулярности полученного полимера.

На рис. 2 представлены диаграммы растяжения для образцов с близкой ММ, но отличающиеся степенью изотактичности, а на рис. 3 – для образцов с близкой стереорегулярностью, кристалличностью, но отличающихся ММ. Видно, что диаграммы растяжения имеют вид, характерный для эластомеров (низкие напряжения, отсутствие предела текучести, S-образный характер криевых). Все образцы обладают высокой обратимой деформацией. Как показали гистерезис-тесты, после растяжения на 300% и снятия нагрузки минимальная остаточная деформация составляет ~30% (рис. 2). Наиболее жесткие образцы – это

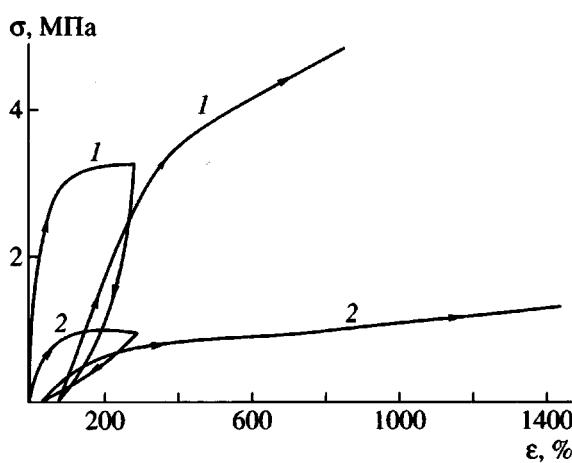


Рис. 2. Диаграммы растяжения образцов эластомерного ПП, полученных при использовании каталитических систем на основе $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (1) и $(2\text{-PhInd})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$ (2). 1 – полимер опыта 1 из табл. 1, 2 – опыт 7 из табл. 2.

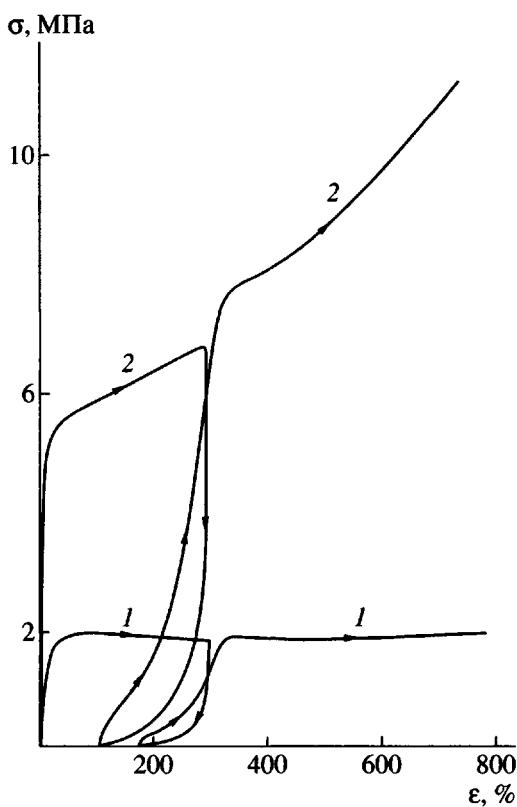


Рис. 3. Диаграммы растяжения образцов ПП, полученных при использовании катализитических систем на основе $(2-n\text{-TolInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. 1 и 2 – полимеры 4 и 6 из табл. 1.

полимеры, обладающие высокими ММ и степенью кристалличности (рис. 3).

Таким образом, варьируя условия полимеризации, а также металлоцены прекатализаторы, можно получать эластомерные образцы ПП с широким набором свойств.

Авторы выражают благодарность Т.А. Баженовой за синтез металлоценов МЦ-1 и МЦ-3, В.П. Марыну за синтез комплексов МЦ-2 и МЦ-4, И.Л. Дубниковой за гель-хроматографический анализ полученных полимеров, А.О. Баранову – за помощь в проведении механических испытаний образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coates G.W., Waymouth R.M. // Science. 1995. V. 267. № 5195. P. 217.
2. Pat. 5,594,080 USA, 1997.
3. Bruce M.D., Coates G.W., Hauptman E., Waymouth R.M., Ziller J.W. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 46. P. 11174.
4. Цветкова В.И., Недорезова П.М., Бравая Н.М., Савинов Д.В., Дубникова И.Л., Оптов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 389.
5. Babkina O.N., Bazhenova T.A., Bravaya N.M., Strelets V.V., Antipin M.Yu., Lysenko K.A. // Russ. Chem. Bull. 1996. V. 45. № 7. P. 1458.
6. Hu Y., Krejchi M.T., Shan C.D., Myers C.L., Waymouth R.M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 9. P. 6908.
7. Hauptman E., Waymouth R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 46. P. 11586.
8. Petoff J.L.M., Bruce M.D., Waymouth R.M., Masood A., Lal T.K., Quan R.W., Behrend S.J. // Organometallics. 1997. V. 16. P. 5909.
9. Kravchenko R., Masood A., Waymouth R.M., Myers C.I. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 9. P. 2039.
10. Kravchenko R., Waymouth R.M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 1. P. 1.
11. Lee G.Y., Xue M., Kang M.S., Kwon O.C., Yoon J.-S., Lee Y.-S., Kim H.S., Lee H., Lee I.-M. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 558. № 3. P. 11.
12. Yoon J.S., Kwon O.J., Lee H.K., Lee I.M., Lee G.Y., Kang M.S., Xue M. // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 8. P. 879.
13. Mallin D.T., Rausch M.D., Lin Y.G., Dong S., Chien J.C.W. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 9. P. 2030.
14. Kravchenko R., Masood A., Waymouth R.M. // Organometallics. 1997. V. 16. P. 3635.
15. Han T.K., Yoon S.C., Ko Y.S., Woo B.W., Park J.T., Woo S.I. // Polym. Bull. 1996. V. 37. № 1. P. 35.
16. Баженова Т.А., Антипин М.Ю., Бабкина О.Н., Бравая Н.М., Лысенко К.А., Стрелец В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 12. С. 2161.
17. Kissin Yu.V., Tsvetkova V.I., Chirkov N.M. // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. № 12. P. 757.
18. Kissin Yu.V. // Isospecific Polymerization of Olefins, New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
19. Aladyshev A.M., Tsvetkova V.I., Nedorezova P.M., Optov V.A., Ladygina T.A., Savinov D.V., Borzov M.V., Krutko D.P., Lemenovskii D.A. // Polimery. 1997. V. 42. № 10. P. 595.
20. Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Bravaya N.M., Savinov D.V., Dubnikova I.L., Borzov M.V., Krutko D.P., Lemenovskii D.A. // Polimery. 1997. V. 42. № 10. P. 599.

21. Lin S., Hauptman E., Lal T.K., Waymouth R.M., Quan R.W., Ernst A.B. // J. Mol. Catal., Chem. 1998. V. 136. P. 23.
22. Razavi A., Peters L., Nafpliotis L. // J. Mol. Catal., Chem. 1997. V. 115. P. 129.
23. Bravaya N.M., Dzhabieva Z.M., Maryin V.P., Strelets V.V. // Polimery. 1997. V. 42. № 10. P. 591.
24. Cam D., Sartori F., Maldotti A. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. № 9. P. 2817.
25. Gautier W.J., Corrigan J.P., Taylor N.J., Collins S. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 11. P. 3771.
26. Corrigan J.P., Collins S. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 11. P. 3779.

Polymerization of Propylene Initiated by Oscillating Catalysts

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

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

**Institute for Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—The catalytic behavior of a number of homogeneous 2-substituted bisindenyl zirconium and hafnium complexes, such as $(2\text{-PhInd})_2\text{HfCl}_2$, $(2\text{-}n\text{-TolInd})_2\text{ZrCl}_2$, and $(2\text{-}n\text{-TolInd})_2\text{HfCl}_2$, activated by methylaluminoxane, was studied in the bulk polymerization of propylene. The experimental data are compared with the results obtained for the catalytic system based on $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$.