

438
664

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

КИНЕТИКА
И
КАТАЛИЗ

Том III

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

№ 6

МОСКВА · 1962

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ

Джс. НАТТА, И. ПАСКУОН

Стереоспецифическая полимеризация α -олефинов дала возможность приготовить два типа стерически упорядоченных, по крайней мере частично, кристаллических полимеров: изотактические, а в случае пропилена также и синдиотактические полимеры (рис. 1, 2). Первые из них уже производятся в промышленном масштабе, вторые только еще изучаются. Вплоть до настоящего времени большая часть исследований была направлена на изучение реакций полимеризации, дающих изотактические полимеры. Полученные результаты показывают, что с кинетической и каталитической точек зрения эти процессы значительно отличаются от обычных реакций полимеризации, в особенности от реакций, идущих по радикальному механизму.

А. Стереоспецифическая полимеризация α -олефинов
в изотактические полимеры

Изотактическая полимеризация α -олефинов может быть осуществлена при низком давлении (даже при атмосферном) и довольно низких температурах (обычно ниже 100°).

1. Каталитические системы

Предложено большое число каталитических систем, пригодных для полимеризации α -олефинов в изотактические полимеры (1, 2). Из них следует отметить следующие: фиолетовый $TiCl_3$ с металлоорганическим соединением алюминия или бериллия; $TiCl_3$, VCl_3 , $CrCl_3$ с металлоорганическими соединениями алюминия или бериллия; $TiCl_4$ (или же VCl_4 , $VOCl_3$) с металлоорганическим соединением алюминия, лития, бериллия или цинка; коричневый $TiCl_3$ с металлоорганическим соединением алюминия или бериллия; $TiCl_3CH_3$ (3) и т. д.

Из этих систем высокой стереоспецифической активностью при полимеризации α -олефинов в изотактические полимеры обладают, однако, только системы, приготовленные из фиолетового $TiCl_3$ (или одной его модификаций α -, γ - или δ -) и триэтилалюминия, диалкилмоноксида алюминия или же диалкилбериллия (4, 5).

Эти системы являются одними из первых, предложенных начиная с 54 г. для реакции полимеризации α -олефинов (6, 7). В настоящем обзоре будут рассмотрены только эти перечисленные сокостереоспецифические системы.

Все системы, применяющиеся для полимеризации α -олефинов в изотактические продукты, гетерогенны. Гомогенные каталитические системы, активные в реакции стереоспецифической полимеризации α -олефинов, до настоящего времени неизвестны.

Гетерогенная природа каталитических систем сильно затрудняет их исследование. Это связано, в частности, с трудностью приготовления растворов $TiCl_3$ с определенными кристаллическими свойствами, с из-

вестным размером частиц, свободных от соединений двухвалентного и четырехвалентного титана и следов влаги. В связи с этим приведенные ниже результаты в некоторых случаях имеют лишь качественный характер.

2. Механизм полимеризации α -олефинов

Стереоспецифическая полимеризация олефинов, осуществляющаяся под воздействием металлоорганических катализаторов, действующих по ионному механизму, сильно зависит от стерических факторов. Вот почему для этого типа полимеризации наиболее реакционно-

способным олефином является этилен. В случае катионной полимеризации наиболее реакционноспособными мономерами оказываются α -олефины, и, в первую очередь, винилдиеновые углеводороды.

Процессы полимеризации, координированные ионами, аналогично другим процессам полимеризации, включают в себя различные стадии: инициирование, развитие цепи и обрыв макромолекул путем передачи цепей или по другим механизмам. Каждая стадия по-разному зависит от стерических факторов и температуры. Например, этилен благодаря отсутствию стерических препятствий является единственным олефином, способным самопроизвольно полиприсоединяться к простым металлоорганическим соединениям с образованием линейных полимеров.

Как указал Циглер (8), процесс полимеризации происходит путем внедрения молекулы мономера по связи Al—C, так что длина алкильной группы, связанной с алюминием, увеличивается. Кинетические измерения, проведенные в Политехническом институте в Милане (9), показали, что такое внедрение этилена мс-

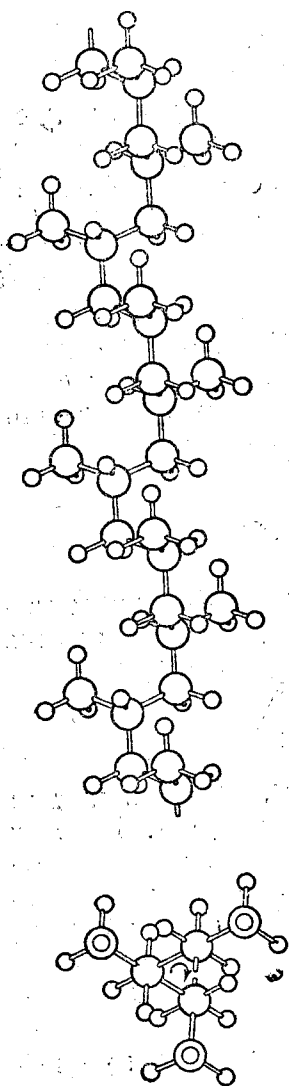


Рис. 1. Цепочка кристаллической конформации изотактического полипропилена

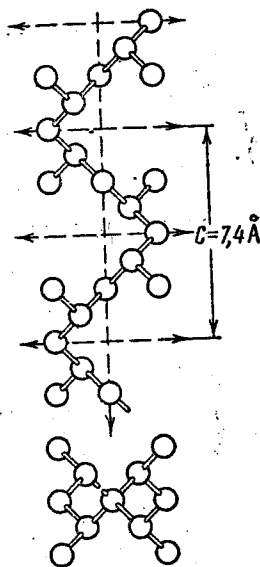


Рис. 2. Цепочка кристаллической конформации синдиотактического полипропилена

жет совершаться в равной мере по всем трем Al—C-связям алкилалюминия, со скоростью, почти не зависящей от длины алкильных групп до тех пор, пока система остается гомогенной. Таким образом, работа с инертными углеводородными растворителями, можно легко получить полимеры этилена с молекулярным весом в несколько сотен или несколько тысяч. Реакция присоединения останавливается, когда увеличение длины алкильных цепочек в триалкилалюминии приводит к тому что он перестает растворяться в растворителе (9). Попытка растворит-

полимерный триалкилалюминий путем повышения температуры и тем самым продолжить присоединение не приводит к повышению молекулярного веса. Выше 120—150° скорости процессов диссоциации алкилалюминия до гидрида алюминия и полимерных олефинов и передачи цепей через мономер с образованием триэтилалюминия и полимерных олефинов становятся слишком высокими (9).

Стерические препятствия влияют на различные стадии реакции по-разному; например, они уменьшают скорость полиприсоединения. В случае α -олефинов полимеризация идет только при температурах выше 150°; однако в этих условиях скорости процесса передачи цепей через мономер и диссоциация до гидрида очень высоки, и реакция полиприсоединения α -олефина (пропилена, бутена и т. д.) прекращается на стадии образования димера и небольшого количества тримера.

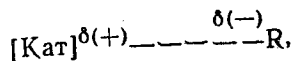
В 1953 г. Циглер обнаружил, что добавки соединений переходных металлов по-разному влияют на различные стадии реакции. Так, например, в случае этилена добавки соединений никеля ускоряют реакцию обмена алкильных групп с мономером (10). Соединения переходных металлов 4—7 групп Периодической системы позволяют заметно увеличить скорость реакции полиприсоединения этилена настолько, что полиприсоединение идет при низком давлении, даже при гораздо более низкой температуре (например, при комнатной). В этих условиях полимер не растворяется в используемом растворителе и образуются полимеры, имеющие молекулярный вес от сотен тысяч до миллионов. Типичный катализатор, описанный Циглером, для полимеризации этилена при низком давлении был получен при добавлении триалкилалюминия к небольшому количеству $TiCl_4$ в углеводородных растворителях (11). С помощью таких катализаторов получают полимеры этилена, значительно более линейные, чем получающиеся при высоком давлении и радикальном иницировании. Однако эти катализаторы очень мало специфичны в реакции стереоспецифической полимеризации α -олефинов, и, если они приготовлены с высоким отношением $AlR_3/TiCl_4$, то они, кроме этого, и малоактивны (12).

В начале 1954 г. мы нашли, что, если проводить реакцию полимеризации при обычных условиях на катализаторах, приготовленных из алкилалюминия и галогенида титана, можно получить смесь поли- α -олефинов, содержащую фракцию, растворимую в этиловом эфире, фракцию, растворимую в алифатических углеводородах, таких, как пентан, гексан, гептан, и, наконец, фракцию, нерастворимую в кипящем *n*-гептане (12—16). Как показал рентгеноструктурный анализ, последняя фракция была высококристаллической, и в случае полипропилена ее температура плавления была выше 165—170°. В противоположность этому фракция, растворимая в эфире, была аморфной, а промежуточная фракция — малокристаллической. Ее температура плавления лежала в интервале 110—160° (14, 16—18). В 1954 г. мы открыли также высокостереоспецифические каталитические системы, основанные на фиолетовом $TiCl_3$, с помощью которых можно было получить, в основном, кристаллические или кристаллизующиеся продукты реакции (6, 7), а также другие гетерогенные системы, дающие только аморфные полимеры. Мы установили, что кристаллическая структура связана со стерически регулярной структурой макромолекул, точнее — с их изотактической структурой. Сначала эти явления могли быть объяснены на основе гипотезы о каталитическом влиянии $TiCl_3$ на реакцию полиприсоединения α -олефинов по $Al-C$ связи алкилалюминия. Как мы видели выше, эта реакция идет в случае этилена даже при отсутствии соединений переходного металла, однако при более высокой температуре и с меньшей скоростью. Например, каталитический эффект при хемосорбции олефина и металлоорганического соединения может быть связан с образованием соединения переходного металла, имеющего валентность ниже максимальной. С этой точки зре-

ния полимеризация α -олефинов принадлежит к классу типичных гетерогенно-каталитических реакций.

Для того, чтобы установить причины стереоспецифичности одних катализаторов, открытых в последнее время, и отсутствие стереоспецифичности для некоторых других катализаторов, необходимо углубить наши знания о продуктах хемосорбции и их структуре.

Исследования, проведенные с металлоорганическими соединениями, содержащими C^{14} , показали наличие в каталитическом комплексе связей металл—углерод, по которым происходит присоединение мономеров. Такие комплексы могут быть представлены следующим образом:



где R — алкильная группа, которая обнаруживается в полимере в качестве конечной группы в конце полимеризации (19, 20). Связь металл—углерод поляризована так, что отрицательный заряд частично находится на углеродном атоме (15, 20, 21).

Полярность связи металл—углерод играет очень важную роль. Фактически только металлы, которые по шкале Полинга имеют электроотрицательность не выше 1,5, могут образовывать металлоорганические соединения, способные быть компонентами катализаторов для стереоспецифической полимеризации α -олефинов (табл. 1) (22, 23). Ме-

Таблица 1

Металл	Электроотрицательность (по Полингу)	Атомный радиус, Å	Ионный радиус, Å	Металл	Электроотрицательность (по Полингу)	Атомный радиус, Å	Ионный радиус, Å
Li*	1,0	1,33	0,68	Zn	1,5	1,31	0,74
Na	0,9	1,57	0,97	Ca	1,0	1,74	0,99
K	0,8	2,03	1,33	Ba	0,9	1,98	1,34
Rb	0,8	2,16	1,47	B	2,0	0,88	0,23
Cs	0,7	2,35	1,67	Al *	1,5	1,26	0,51
Be *	1,5	0,90	0,35	Ti *	1,5		0,68(Ti ⁴⁺)
Mg *	1,2	1,36	0,66				

* Металлоорганические соединения образуют с фиолетовым $TiCl_3$ катализаторы, стереоспецифичные в полимеризации α -олефинов.

таллоорганические соединения могут быть заменены другими соединениями, содержащими тот же металл и другие элементы, кроме углерода, образующие с этим металлом связь, мало отличающуюся по полярности от соответствующей связи металл—углерод. Действительно, гидриды или амиды алюминия и бериллия также могут быть инициаторами в стереоспецифической полимеризации α -олефинов (4, 24). Полярность связей Al—N, Al—H, Be—N и Be—H очень близка к полярности связей Al—C и Be—C соответственно. В этих случаях только самая первая стадия полиприсоединения отличается от тех случаев, когда в качестве инициаторов используются металлоорганические соединения. В самом деле, как только молекула олефина внедряется по связи металл—водород или металл—азот, происходит образование связи металл—углерод.

Для того, чтобы лучше охарактеризовать природу продуктов, образующихся в реакции между титаном и металлоорганическими соединениями, мы выделили несколько типов кристаллических металлоорганических комплексов, содержащих как алюминий, так и титан, активных даже при гомогенной полимеризации этилена (25—28). В противоположность алкилам алюминия, на которых образуются только олигомеры, они дают линейные высокополимеры. Эти растворимые комп-

лексы содержат атом титана и атом алюминия и характерны наличием мостиковой связи (рис. 3, 4) аналогично тому, как это имеет место в случае димеров алкилалюминия (4, 26, 29). Структура этих комплексов установлена с помощью рентгеноструктурного анализа (30, 31).

Можно показать также, что металлоорганические соединения алюминия и бериллия оказывают алкилирующее действие на галоиды переходных металлов (главным образом на те, которые находятся в состоянии высшей валентности). Вследствие низкой электроотрицательности ионов некоторых переходных металлов алкилирование часто сопровождается восстановлением из-за гомолитической диссоциации связи металл — углерод. Образующиеся свободные радикалы димеризуются, давая углеводород, или же диспропорционируют с об-

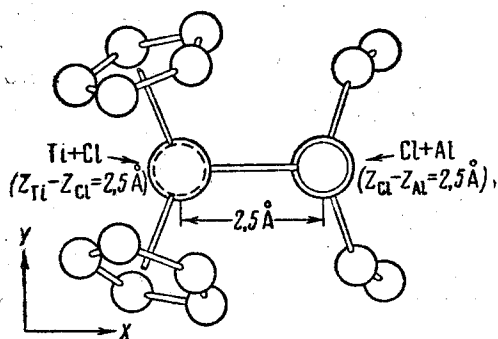


Рис. 3. Структура комплекса $\pi(C_2H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$. Между атомами Al и Ti имеется мост, образованный атомами хлора

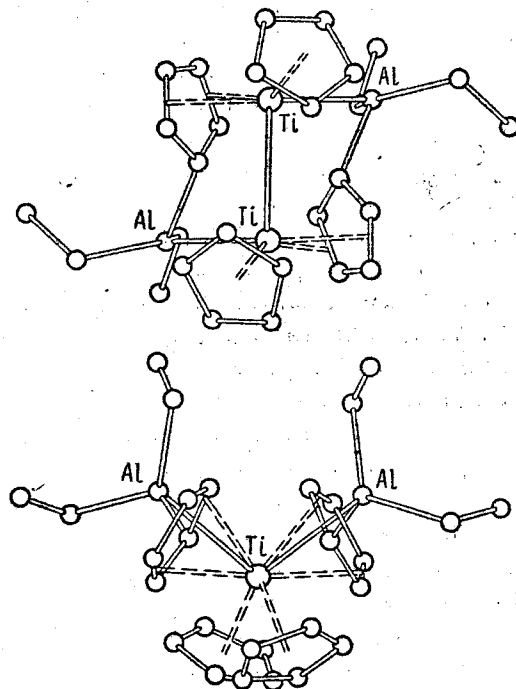


Рис. 4. Структура комплекса $[(C_2H_5)_2TiAl(C_2H_5)_2]_2$. Две циклопентадиенильные группы связаны с Ti посредством π -связей; две другие связаны с Ti посредством π -связей и с Al посредством σ -связей

разованием парафина и олефина, последний может полимеризоваться в тех же условиях в присутствии каталитического комплекса, полученного в реакции между металлоорганическим соединением и соединением, содержащим переходный металл (22). Однако, так как олефины малоспособны к радикальной полимеризации при низком давлении, как будет показано ниже, следует исключить возможность того, что свободные радикалы могут вызывать как стереоспецифическую, так и нестереоспецифическую полимеризацию алифатических олефиновых углеводородов с образованием изотактических полимеров. Вероятно продукты, образующиеся при хемосорбции металлоорганических соединений на нерастворимых кристаллических галоидах переходных металлов, т. е. каталитические комплексы, имеют структуру, подобную той, которая была обнаружена в случае описанных нами кристаллизующихся комплексов. Действительно, они должны состоять из биметаллических комплексов, содержащих в качестве координационных металлов титан и алюминий, а также атом галогена или CH_2 -группу (принадлежащую алкильной группе), привязанную в виде мостика к переходному металлу (22, 23). Эти комплексы имеют электронную недостаточность, что может быть причиной хемосорбции олефинов на атомах переходных металлов за счет π -электронов двойной связи; этим может объясняться их каталитическая активность.

Высказанные гипотезы согласуются с поведением некоторых металлоорганических соединений в реакциях образования катализатора. Было замечено, что способность металлоорганических соединений к образованию с $TiCl_3$ активных и высокостереоспецифических катализаторов полимеризации α -олефинов тесно связана с их способностью к образованию комплексов. Это вытекает из следующих экспериментальных данных: диэтилцинк обладает высокой алкилирующей способностью, но его тенденция к образованию комплексов очень слаба, и он практически неактивен.

Ни тетраэтилалюминат натрия, ни комплексы, образованные в отношении 1:1 AlR_3 (или AlR_2X) и достаточно сильными льюисовскими основаниями (например, пиридином) или щелочными галоидами, неактивны. В этих комплексах атом алюминия имеет координационное число 4 и сильно закомплексован. То же относится и к моноалкоголятам диалкилалюминия, молекулы которых в углеводородных растворах сильно ассоциированы и также неактивны⁽³²⁾.

Высокая комплексность или ассоциация этих веществ подтверждается тем, что ни одно из них не присоединяет диэтиловый эфир. Хотя такие металлоорганические соединения, как триэтилалюминий, диалкилмоногалюиды алюминия, комплексы этих соединений со слабыми льюисовскими кислотами в отношении 1:1 (например, анизолом), полимеризующие α -олефины в присутствии $TiCl_3$, также частично ассоциированы или закомплексованы, все они способны к комплексообразованию с такими льюисовскими основаниями, как этиловый эфир.

Изложенные выше результаты находятся, таким образом, в согласии с гипотезой, что высокостереоспецифические катализаторы полимеризации α -олефинов в изотактические полимеры содержат биметаллические комплексы. Однако это не является обязательным для активности в реакции полимеризации; некоторые из катализаторов содержат только один металл (титан). Вероятно, в этих случаях каталитические комплексы состоят из двух атомов одного металла, находящихся в различных валентных состояниях.

Мы наблюдали, что все катализаторы, приготовленные из фиолетового $TiCl_3$ в любой из его модификаций (α -, γ - или δ -), имеющей сложную решетку, обладают одинаковой стереоспецифичностью при полимеризации в присутствии некоторых металлоорганических соединений^(4, 5) (табл. 2, 3).

Напротив, каталитические системы, приготовленные на основе β - $TiCl_3$ (коричневая модификация), значительно менее стереоспецифичны.

Таблица 2

Индекс стереоспецифичности (процент изотактического полимера, не экстрагирующегося кипящим *n*-гептаном) для каталитических систем, приготовленных на основе (α -, γ - и δ -) кристаллических модификаций фиолетового $TiCl_3$ с добавлением или без добавления $AlCl_3$ в твердом растворе

Металло- органическое соединение	α - $TiCl_3$		γ - $TiCl_3$	δ - $TiCl_3$	
	без добавки	с добавкой 4,5% $AlCl_3$	с добавкой 1% $AlCl_3$	без добавки	с добавкой 1% $AlCl_3$
$Al(C_2H_5)_2Cl$	92	91	93	93	94
$Al(C_2H_5)_2Br$	95	95	96	96	96
$Al(C_2H_5)_2J$	96	96	98	97	97
$Al(C_2H_5)_3$	84	82	80	83	81

Примечание: Реакция полимеризации пропилена проводилась при 70° и $p_{C_3H_6} = 2000$ мм рт. ст. Приведенные данные являются средними значениями двух опытов.

Таблица 3

Индекс стереоспецифичности (процент изотактического полимера, не растворяющегося в кипящем *n*-гептане) для каталитических систем, приготовленных на основе (α -, γ - или δ -) кристаллических модификаций фиолетового TiCl_3 для полимеризации пропилена

Металлоорганическое соединение	Полимеризация		Металлоорганическое соединение	Полимеризация	
	при 15°	при 70°		при 15°	при 70°
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$	99—100	96—98	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	80—85	80—85
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$	97—98	94—96	$\text{Ve}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	94—96	93—95
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	96—98	91—94			

Примечание. Опыты проводились при различных давлениях и различных концентрациях реагентов (TiCl_3 , 5—30 ммоль/л; металлоорганическое соединение 10—30 ммоль/л).

Это различие может быть связано с разницей конформаций кристаллических решеток различных типов треххлористого титана.

Все решетки фиолетового TiCl_3 построены из чередующихся слоев, каждый из которых содержит атомы титана, заключенные между двумя слоями атомов хлора (рис. 5).

Эти слои могут находиться в различном относительном расположении, так что образуются различные кристаллические модификации фиолетового TiCl_3 (рис. 6) (4, 33).

Напротив, коричневый TiCl_3 (рис. 7) не образует слоистой структуры и может быть представлен как линейный полимер TiCl_3 (4, 33).

Эти результаты указывают, что стереоспецифичность каталитических систем в полимеризации α -олефинов тесно связана с природой элементарных слоев, образующих кристаллы фиолетового TiCl_3 . Можно предположить, что металлоорганическое соединение, взаимодействуя с треххлористым титаном,

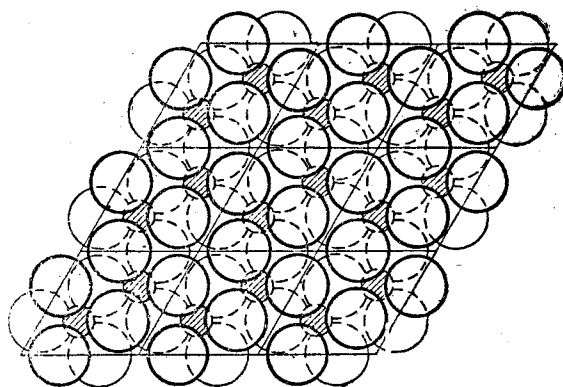


Рис. 5. Проекция на плоскость 001 монослоя кристалла фиолетового TiCl_3 . Большие кружки соответствуют атомам хлора, малые — атомам Ti

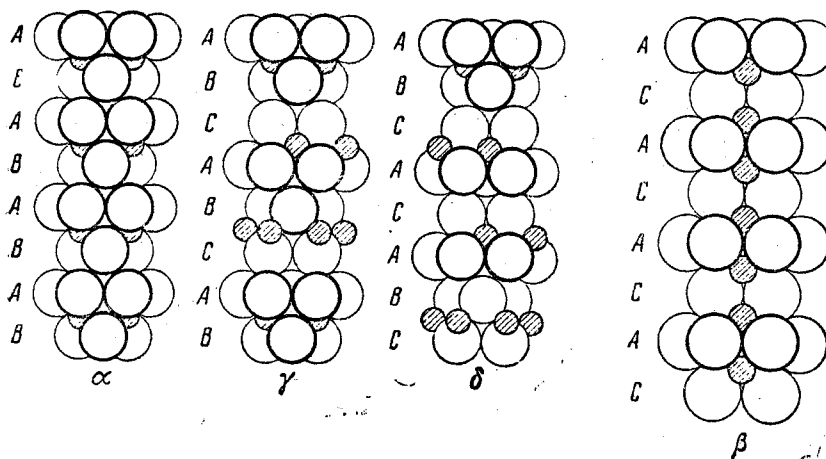


Рис. 6. Последовательные слои различных кристаллических модификаций фиолетового TiCl_3

Рис. 7. Структура β - TiCl_3

адсорбируется на той части поверхности кристалла фиолетового $TiCl_3$ (на тех его гранях), где атомы титана доступны для образования активных центров полимеризации (рис. 8).

Интересно заметить, что если адсорбированные атомы алюминия в металлоорганических соединениях имеют координационное число 6 (как титан в $TiCl_3$), то активные центры, образующиеся на поверхно-

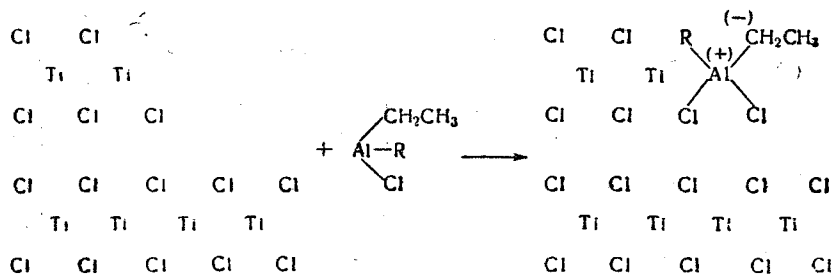


Рис. 8. Изображение эпитактической адсорбции монохлорида диалкилалюминия на граничном слое $TiCl_3$

сти $TiCl_3$, могут иметь асимметричные энантиоморфные конфигурации (рис. 9) (22, 23). Поэтому каждый из этих активных центров может начать реакцию асимметричной полимеризации. Эта гипотеза согласуется с данными, полученными при изучении полимеризации 1- или 1,4-замещенных бутадиенов-1,3. В

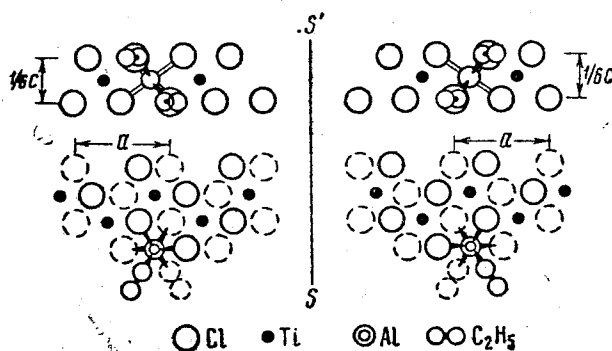


Рис. 9. Энантиоморфные активные центры, образовавшиеся за счет адсорбции $AlCl(C_2H_5)_2$ на границе кристалла фиолетового $TiCl_3$ (a — 6,12 Å; c — 17,50 Å)

этом случае при использовании оптически активных асимметричных каталитических комплексов возможен синтез оптически активных полимеров из мономеров, не содержащих ранее никаких оптически активных изомеров (34-36). Например, оптически активный изотактический *транс*-1,4-полипентадиен был получен полимеризацией *транс*-1,3-пентадиена при помощи каталитической системы, приготовленной на основе VCl_3 и эфира (+) *tris* [(S)-2-метилбутил]-алюминия.

Синтез изотактического полимера можно было бы объяснить следующим образом: на каждом активном центре должно проходить присоединение мономеров только с одной и той же стерической конфигурацией. Это привело бы к образованию макромолекулы, содержащей последовательные мономерные единицы, имеющие одинаковые конфигурации. Отсутствие оптической активности в образовавшемся полимере было бы связано в этом случае с внешней компенсацией, так как неочищенный полимер является рацемической смесью энантиоморфных макромолекул. Это было подтверждено разделением полимеров, полученных из мономеров, содержащих асимметричные атомы углерода (37). При полимеризации оптически активного мономера был получен оптически активный полимер с активностью много выше, чем можно было ожидать только за счет наличия асимметричного атома углерода в мономере (38, 39). Это может происходить потому, что атомы углерода боковой цепи могут приводить к «спирализации» макромолекулы. Существование спиральных форм в растворе было теоретически

предсказано Волькенштейном и сотрудниками. Данные об оптической активности полимеров в растворе дают первое ясное экспериментальное доказательство этого теоретического предсказания.

Когда оптически неактивный мономер, состоящий из рацемической смеси двух энантиоморфных модификаций, полимеризуется на стереоспецифическом катализаторе, то образуется оптически неактивный полимер. Он содержит смесь энантиоморфных макромолекул. Действительно, с помощью хроматографии на носителе, содержащем оптически активный кристаллический полимер, оказалось возможным выделить оптически активную кристаллическую фракцию (37). Это было бы невозможно, если бы отсутствие оптической активности в неочищенном полимере объяснялось внутренней компенсацией, возникшей за счет наличия энантиоморфных мономерных единиц в каждой макромолекуле.

В случае полимеризации α -олефинов, не содержащих асимметричных углеродных атомов на тех же каталитических системах, следует предположить, что стереоселективность связана не с молекулами мономера, а с мономерными единицами, образующимися из них.

Согласно нашей гипотезе, стереоспецифичность изученных нами гетерогенных каталитических систем связана со стабильностью каталитических комплексов, которые образуются на поверхности твердого компонента (22, 23). Действительно, наибольшей стереоспецифичностью обладают системы, приготовленные из фиолетового $TiCl_3$ и металлоорганического соединения, в которых металл в металлоорганическом соединении имеет электроотрицательность ниже 1,5 по шкале Полинга и достаточно малый атомный (или ионный) радиус (табл. 1, 4). Оба эти фактора, в особенности малый радиус иона, являются необходимыми условиями для возможности образования металлоорганических комплексных соединений на поверхности $TiCl_3$ (22, 23).

Гипотезы о том, что стереоспецифичность связана со стабильностью наивыгоднейшего комплекса, согласуются с кинетикой инверсии конфигурации мономерных единиц в ходе полимеризации. Из этих данных можно сделать вывод, что инверсия конфигурации мономеров, по крайней мере частично, происходит за счет процесса диссоциации с последующей ассоциацией металлоорганической части каталитического комплекса (40, 41).

В работе Минскера и Быковского (42) каталитическая активность гетерогенных систем, описанных в этом разделе, объясняется наличием загрязнений в кристаллах, создающих поверхностные электронные дефекты типа «центров окраски». Эти электронные дефекты могут быть местами адсорбции металлоорганических соединений на поверхности галоида переходного металла.

Нам хочется отметить, что известно большое число гетерогенных систем, активных для полимеризации α -олефинов, но только некоторые из них действительно стереоспецифичны для образования изотактических полимеров. С другой стороны, гомогенные системы в особых условиях приводят к образованию синдиотактического полипропилена (43); те же гомогенные системы в других условиях дают атактические полимеры пропилена (43).

Таблица 4

Зависимость стереоспецифичности при полимеризации пропилена от ионного радиуса металла металлоорганического соединения, добавленного к фиолетовому $TiCl_3$

(Температура полимеризации 75°)

Металл	Ионный радиус металла, А	Процент полипропилена, не экстрагирующегося кипящим н.-гептаном
Be	0,35	93—95
Al	0,51	80—85
Mg	0,66	78—85

Поэтому следует считать, что стереоспецифичность в полимеризации α -олефинов обусловлена наличием специфических кристаллических субстратов.

Данные, рассмотренные в этом разделе, касающиеся асимметричной полимеризации, идущей при помощи оптически активных катализаторов, и полимеризации мономеров, содержащих асимметричный углеродный атом, приводят к выводу, что причина стереоспецифичности каталитических систем должна преимущественно заключаться в стерическом факторе.

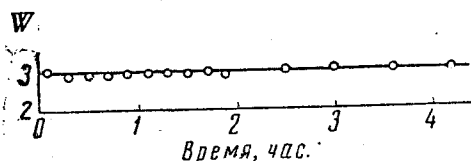


Рис. 10. Зависимость скорости $W \left(\frac{gC_3H_6/час}{gTiCl_3} \right)$ полимеризации пропилена в изотактический полимер от времени

система: измельченный α - $TiCl_3$ —
 $Al(C_2H_5)_2Cl$ — н.-гептан; $T=70^\circ$; $\rho_{C_3H_6} =$
 —450 мм рт. ст.

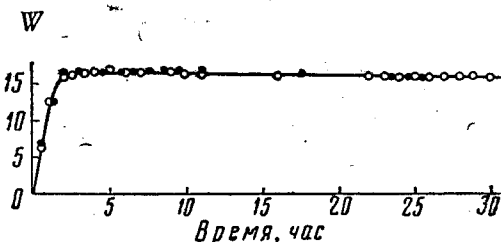


Рис. 11. Зависимость скорости W полимеризации пропилена в изотактический полимер от времени

система: α — $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$ — н.-гептан;
 $T=70^\circ$; $\rho_{C_3H_6} = 1450$ мм рт. ст.

Следует помнить, что другие мономеры (например, виниловые эфиры, альдегиды, высшие, чем муравьиный, метакрилаты, акрилаты, винилпиридин, бутадиев) могут образовывать изотактические полимеры и при отсутствии кристаллических слоев в каталитической системе (4). В этих случаях стереоспецифичность также обусловлена стерическими факторами (4).

Относительно кинетики реакции образования катализатора было сделано наблюдение, что комплексы практически образуются в момент соприкосновения двух компонентов каталитической системы. Этот вывод основан на том, что при использовании подходящих образцов $TiCl_3$ реакция полимеризации начинается практически сразу же после контакта с металлоорганическим соединением, и скорость полимеризации остается равной начальной в течение длительного времени (20, 44) (рис. 10, 11). Этот результат указывает на истинно каталитическую роль центров полимеризации.

При использовании алкилов алюминия, содержащих радиоактивный углерод, можно грубо оценить число активных центров полимеризации. Для образцов $TiCl_3$, применяемых на практике, это число порядка нескольких единиц на тысячу молекул $TiCl_3$ (19, 20, 24).

Число центров полимеризации и соответственно скорость полимеризации зависят от природы металлоорганического соединения и от размера кристаллов $TiCl_3$. Относительная каталитическая активность понижается в ряду следующих металлоорганических соединений (5): $Be(C_2H_5)_2 > Al(C_2H_5)_3 > Al(C_2H_5)_2Cl > Al(C_2H_5)_2Br > Al(C_2H_5)_2J$.

Если использовать крупные кристаллы $TiCl_3$ (по величине порядка десяти микрон), то вначале скорость полимеризации очень низка; в процессе реакции скорость увеличивается (рис. 11), так как кристаллы измельчаются из-за механического воздействия полимерных цепей, и скорость достигает некоторого постоянного значения (45). При использовании измельченных кристаллов $TiCl_3$ скорость полимеризации с самого начала достигает наивысшего значения (рис. 10) (20, 45).

Измельчение кристаллов $TiCl_3$ может привести к изменению кристаллической решетки. Например, δ - $TiCl_3$ можно получить измельчением γ - $TiCl_3$. Первый более активен, чем последний, но имеет ту же степень стереоспецифичности (4, 5).

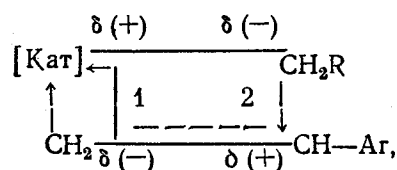
3. Образование полимерных цепей

Весь процесс образования полимерных цепей до их отрыва от центров полимеризации может быть разделен на следующие стадии: 1) диффузия олефина к поверхности катализатора; 2) адсорбция олефина на поверхности катализатора и образование промежуточного комплекса; 3) присоединение мономера по связи углерод — металл каталитического комплекса.

1) **Процессы диффузии.** Важная роль процессов физической диффузии с кинетической точки зрения была обнаружена при изучении полимеризации пропилена на нестереоспецифическом катализаторе, приготовленном из VOCl_3 и триизобутила алюминия (6). Слабоизотактический полипропилен, образующийся в этой каталитической системе, покрывает поверхность катализатора, и по этой причине процесс диффузии олефина определяет кинетику реакции. В случае полимеризации α -олефинов на высокостереоспецифических каталитических системах это явление не наблюдалось. Действительно, в этих случаях скорость полимеризации зависит от первой степени концентрации мономера и активных центров и не зависит от количества образовавшегося полимера (20, 47).

2) **Образование переходного комплекса.** При изучении стереоспецифической полимеризации винилароматических мономеров, имеющих одинаковые стерические затруднения на рассматриваемых каталитических системах, было обнаружено, что скорость полимеризации увеличивается с повышением электронной плотности на двойной связи (48). Это указывает на то, что мономер, прежде чем внедриться в полимерную цепь, адсорбируется или ориентируется на положительно заряженных участках поверхности катализатора.

В случае винилароматических мономеров, например, была высказана гипотеза, согласно которой молекула мономера перед присоединением к отрицательной конечной группе растущей цепи адсорбируется или координируется на положительном участке каталитического комплекса с последующей поляризацией двойной связи. В этом случае должно образоваться следующее переходное состояние (49):

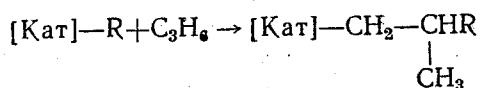


в котором стадия 2 (образование ковалентной связи) следует за стадией 1 (поляризация двойной связи и образование координационной связи с $[\text{Кат}]^{\delta+}$).

Подобная гипотеза уже была высказана несколько лет назад одним из нас для того, чтобы объяснить механизм полимеризации пропилена (50). Другие авторы также предполагали, что при полимеризации пропилена перед внедрением мономера в полимерную цепь образуется промежуточный комплекс с положительно заряженным адсорбционным центром (51).

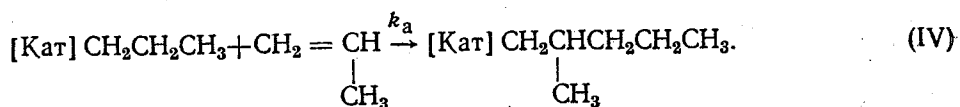
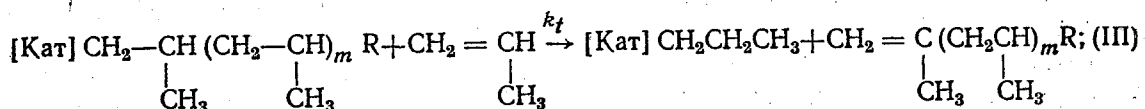
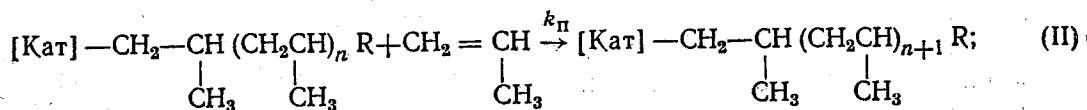
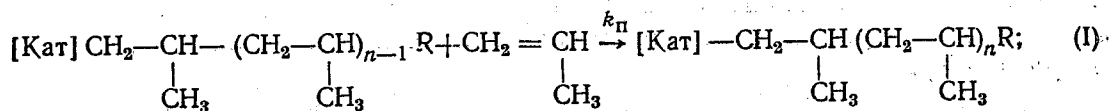
Следует, однако, отметить, что полученные в настоящее время экспериментальные данные не исключают полностью объяснения, согласно которому влияние на скорость реакции электронной плотности на двойной связи связано с адсорбцией олефина на поверхности катализатора.

3) Присоединение мономерных единиц. Молекулы мономера вносятся в полимерную цепь по связи металл — углерод:



Метиленовая группа непосредственно связана с каталитическим комплексом. Это согласуется с поляризацией связи $[\text{Kat}]-\text{R}$ и двойной связи олефина.

Экспериментальные доказательства приведенной схемы были получены, как будет сказано ниже, с помощью инфракрасной спектроскопии конечных групп полимерных цепей ⁽²¹⁾. Все элементарные стадии присоединения молекул мономера по связи металл — углерод химически идентичны между собой. Кинетически же процесс присоединения первой молекулы мономера к комплексу $[\text{Kat}]-\text{R}$ должен отличаться от процесса присоединения последующих частиц. Например, пусть идут следующие стадии процесса полимеризации пропилена:



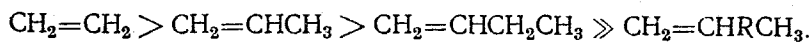
Две первые реакции представляют собой элементарные реакции продолжения цепи; третья — обрыв полимерной цепи и четвертая — присоединение мономера к комплексу, образовавшемуся по реакции (III).

В реакции (II) каталитический комплекс, на котором растет полимерная цепь, возникает за счет экзотермической реакции присоединения предшествующей мономерной частицы; в отличие от этого комплекс $[\text{Kat}]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, который реагирует в реакции (IV), возникает за счет термически почти нейтрального процесса. На этом основании можно предположить, что рассмотренные здесь комплексы находятся в различных состояниях возбуждения, с чем связана повышенная реакционная способность комплекса, образующегося в результате реакции (I) и способного реагировать в реакции (II). Предложенное объяснение согласуется с данными, полученными при исследовании реакции полиприсоединения окиси этилена. Действительно, скорость присоединения первой мономерной частицы в этой реакции ниже, чем последующих ⁽⁵²⁾.

4. Влияние пространственных эффектов на скорость полимеризации

Вследствие гетерогенности каталитических систем и различной растворимости полиолефинов в применяющихся растворителях на основании одних лишь опытов по гомополимеризации невозможно а priori

установить, какова относительная реакционная способность полиолефинов. Это сравнение легче провести, если исследовать отношения реакционных способностей различных мономеров при их сополимеризации. Из этих данных (⁵³⁻⁵⁵), а также из данных по гомополимеризации можно сделать заключение, что для каждой данной каталитической системы, приготовленной из фиолетового $TiCl_3$ и металлоорганического соединения алюминия (или бериллия), реакционная способность мономеров понижается в ряду:



Видно, что скорость понижается как с повышением стерических затруднений, при введении заместителей, так и с полярностью двойной связи и увеличением ее электронной плотности.

Это заметно отличает полимеризацию такого типа от полимеризации, идущей по катионному механизму, при которой, как было отмечено выше, α -олефины и, в первую очередь, винилдиеновые олефины наиболее реакционноспособны.

Как уже отмечалось, в случае стереоспецифической полимеризации винилароматических мономеров, имеющих почти одинаковые стерические затруднения, обнаружено, что скорость реакции повышается с повышением электронной плотности на двойной связи. Это указывает на то, что в случае олефинов на скорость реакции определяющим образом влияют стерические факторы.

Поэтому бутен-2 не полимеризуется при применении рассмотренных здесь каталитических систем. Однако, как было показано, α -олефины могут сополимеризоваться с этиленом, давая сополимеры, не содержащие последовательных мономерных единиц β -олефина (^{34, 56}). В реакциях такой сополимеризации влияние стерических факторов с точки зрения кинетики реакции более существенно, чем влияние полярности двойной связи. Действительно, скорость сополимеризации *цис*- или *транс*-бутена-2 и этилена выше, чем для пентена-2 и этилена (⁵⁶).

5. Основные кинетические данные полимеризации пропилена

Кинетика реакции полимеризации α -олефинов в изотактические полимеры больше всего изучалась на примере пропилена. Некоторые данные, полученные для этого олефина, могут быть распространены и

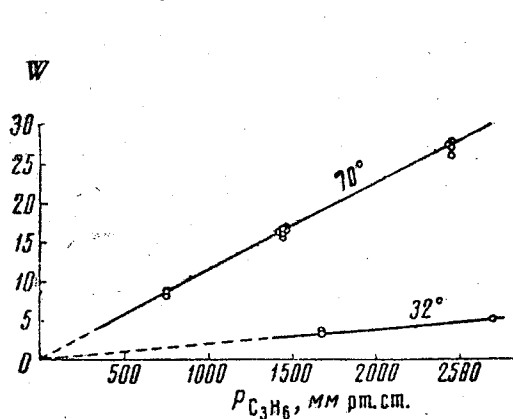


Рис. 12. Зависимость скорости W полимеризации пропилена от парциального давления пропилена

Количество $\alpha-TiCl_3$ менялось от опыта к опыту от 5,2 до 130 μ моль/л и $Al(C_2H_5)_3$ — от $1,5 \cdot 10^{-2}$ до $20 \cdot 10^{-2}$ моль/л; растворитель: 250 cm^3 н.-гептана

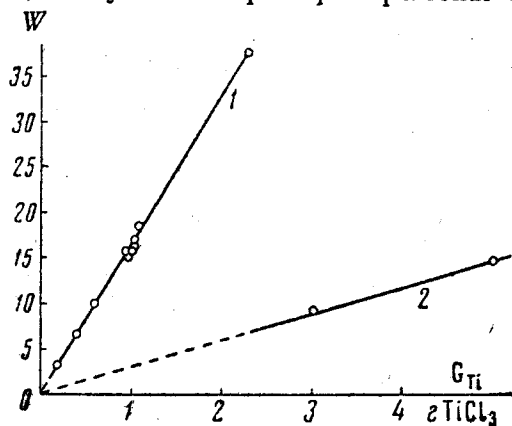


Рис. 13. Скорость W полимеризации пропилена в зависимости от количества $\alpha-TiCl_3 \cdot Al(C_2H_5)_3$, концентрация которого менялась от $1,5 \cdot 10^{-2}$ до $20 \cdot 10^{-2}$ моль/л; растворитель: 250 cm^3 н.-гептана

на другие α -олефины. Для системы фиолетовый $TiCl_3$ — металлоорганическое соединение алюминия или бериллия скорость полимеризации пропилена имеет первый порядок по олефину и $TiCl_3$ (рис. 12, 13) (20, 47). Следует отметить, что первый порядок по концентрации олефина не позволяет установить, какая из стадий процесса определяет скорость образования полимерных цепей: скорость диффузии, адсорбция, образование промежуточного комплекса или же прямое присоединение олефина к каталитическому комплексу. Высокое значение общей энергии активации полимеризации пропилена, и влияние, оказываемое электронными факторами на скорость полимеризации винилароматических мономеров, исключает, однако, то, что скорость полимеризации контролируется только процессом диффузии. Другими словами, один из процессов, следующих за процессом диффузии, также является весьма медленным.

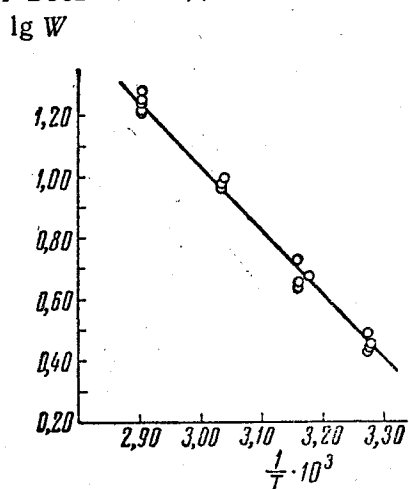


Рис. 14. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации пропилена в изотактический полимер от обратной температуры

система: измельченный α - $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$ —н.-гептан

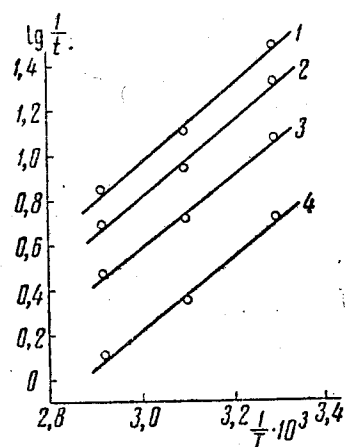


Рис. 15. Логарифмическая зависимость обратного времени, необходимого для полимеризации количества пропилена q , от обратной температуры

система: измельченный α - $TiCl_3$ (6,5 моль/л) — $Al(C_2H_5)_3$ —н.-гептан;
 $P_{C_3H_6} = 1000$ мм рт. ст. 1 — $q = 80$ г;
 2 — $q = 60$ г; 3 — $q = 40$ г; 4 — $q = 20$ г

Для различных образцов фиолетового $TiCl_3$ скорость полимеризации не зависит ни от концентрации металлоорганического соединения, ни от отношения Al/Ti , если полимеризация проводится при концентрации металлоорганического соединения выше некоторого значения и выше некоторого минимума этого отношения (20, 47). Эти минимальные значения зависят от типа применяющегося $TiCl_3$ и его чистоты; в некоторых случаях минимальное отношение Al/Ti равняется нескольким процентам.

Кажущееся значение энергии активации для всего процесса полимеризации, определенное для различных образцов треххлористого титана, равно 11—14 ккал/моль (20, 45, 47). (рис. 14, 15). Расчет кажущейся энергии активации при постоянной концентрации олефина проводился при учете, что теплота растворения пропилена в н.-гептане приблизительно равна 4 ккал/моль. Интересно отметить, что практически такие же значения получены для полимеризации других олефинов, таких, как стирол (57) и изопрен (58) на каталитических системах, приготовленных из $TiCl_3$ или из $TiCl_4$.

После рассмотрения процессов обрыва полимерных цепей мы обсудим значения кажущейся энергии активации и сравним ее со значениями, полученными для процессов радикальной полимеризации.

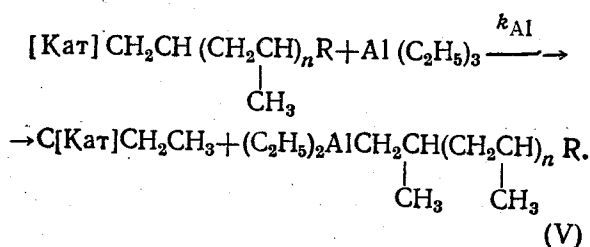
6. Процессы обрыва полимерных цепей

Рост молекул полимера прекращается из-за следующих процессов, которые, однако, как это будет показано ниже, не вызывают обрыва реакционных цепей: 1) процесс обмена с избытком присутствующего в растворе алкила алюминия (20); 2) процесс, который можно сравнить с процессом передачи цепи через мономер; 3) процесс спонтанного обрыва.

Рост полимерных цепей может быть прекращен также агентами, не связанными с каталитической системой; среди них следует упомянуть водород (59) и диэтилцинк (60). Эти вещества не влияют на катализатор дезактивирующим образом.

1) Обмен с алкилом алюминия.

В случае работы с триэтилалюминием этот процесс можно представить следующим образом:



Комплекс $[\text{Кат}]\text{CH}_2\text{CH}_3$ может начать образование новой полимерной цепи.

Существование рассмотренного здесь процесса обрыва подтверждается следующими экспериментальными данными.

Молекулярный вес полимера понижается с повышением концентрации триэтилалюминия (рис. 16) (20, 51, 62).

При проведении полимеризации с триэтилалюминием, содержащим радиоактивный углерод, этот последний находят в полимерных цепях (рис. 17) (20, 63).

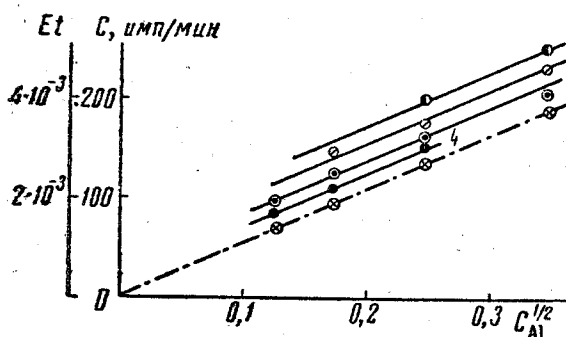


Рис. 17. Удельная радиоактивность (и соответствующее значение молярного отношения C_2H_5 на 1 моль заподимеризованного C_3H_6 (Et) неатактической полипропиленовой фракции в зависимости от $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^{1/2}$.

Опыты проводились с меченым C^{14} $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при 70° ; $\rho_{\text{C}_3\text{H}_6} = 450$ мм рт. ст., система — измельченный $\alpha\text{-TiCl}_3$. Количество молей TiCl_3 , отнесенное к 1 молю н.-гептана (C_Ti): 1 — $6 \cdot 10^{-2}$; 2 — $3 \cdot 10^{-2}$; 3 — $1,5 \cdot 10^{-2}$; 4 — $0,75 \cdot 10^{-2}$. 5 — лим $\text{C}_\text{Ti} = 0$

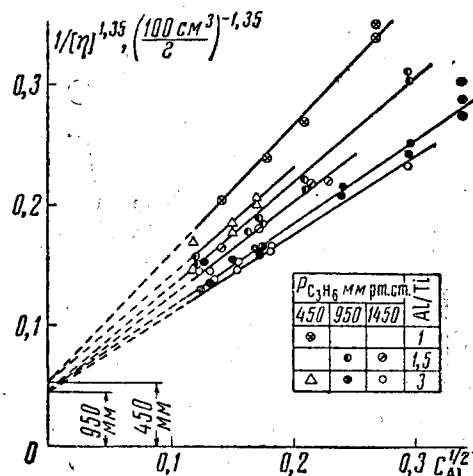


Рис. 16. Зависимость обратной степени полимеризации (пропорциональной $1/[\eta]^{1,35}$) неатактической полипропиленовой фракции от $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^{1/2}$ система — измельченный $\alpha\text{-TiCl}_3$; $T = 70^\circ$

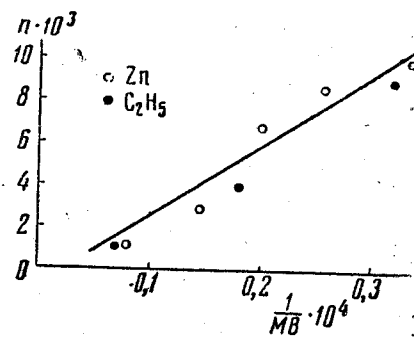


Рис. 18. Соотношение между обратной величиной вязкозиметрически измеренного молекулярного веса и числом концевых групп ($-\text{Zn}$ и $-\text{C}_2\text{H}_5$) на 1 моль изотактического полипропилена (n)

система: измельченный $\alpha\text{-TiCl}_3$, 8 ммоль/л н.-гептана; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 12,5 ммоль/л н.-гептана, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, содержащего C^{14} , 3,8—26,5 ммоль/л н.-гептана. $T = 70^\circ$, $\rho_{\text{C}_3\text{H}_6} = 450$ мм рт. ст.

Таблица 5

Распределение концевых групп в изотактическом полипропилене
(Система: $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{н.гептан}$; $t = 70^\circ$)

Условия полимеризации			А	Б	В
$\alpha\text{-TiCl}_3$, г	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $10^3 \cdot \text{моль}$	Растворитель 250 см^3			
0,11	9,9	Гептан	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
0,15	9,9	Гептан	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
0,50	9,9	Гептан	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
0,50	39,6	Гептан	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
0,50	9,9	Ксилол	$2,2 \cdot 10^{-3}$	—	—

А — отношение количества атомов Al к количеству молей C_3H_6 в полимерной фракции, растворенной в кислоте при 100° ; Б — отношение количества концевых групп C_2H_5 к количеству молей C_3H_6 в полимерной фракции, не растворяющейся в н.-гептане при комнатной температуре; эта фракция содержит изотактический и стереоблочный полимеры; В — отношение количества концевых групп C_2H_5 к количеству молей C_3H_6 в изотактической фракции, не экстрагирующейся кипящим н.-гептаном; эти значения вычислены на основании предыдущих данных по процентному составу и молекулярному весу стереоблочного полимера, содержавшегося во фракции, экстрагирующейся кипящим н.-гептаном.

В конце полимеризации многие полимерные цепи остаются связанными с атомами алюминия (64).

Количество алюминия и концевых групп C_2H_5 , найденных по окончании полимеризации на единицу веса полимера, не зависят от времени полимеризации.

Результаты, полученные при различных измерениях, согласуются между собой также и количественно.

Число концевых групп C_2H_5 равно или примерно совпадает с количеством концевых атомов металла, что вытекает из схемы (V) (рис. 18, табл. 5) (20, 64, 65).

Скорость процесса обрыва зависит от концентрации триэтилалюминия в степени $1/2$ (см. рис. 16, 17) (20, 63). Этот результат можно объяснить тем, что триэтилалюминий

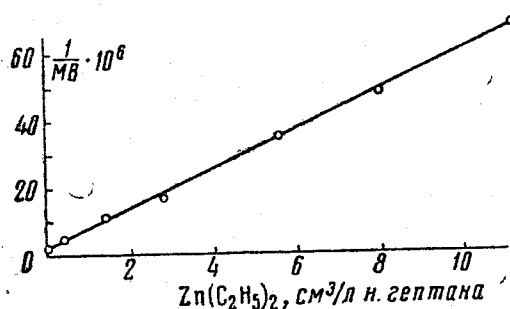
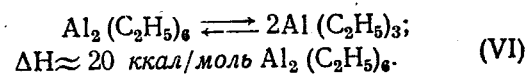


Рис. 19. Зависимость обратной величины вискозиметрически измеренного молекулярного веса полипропиленового остатка после эфирной экстракции от начальной концентрации $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

система: измельченный $\alpha\text{-TiCl}_3$, 8 ммоль/л н.-гептана; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 12,5 ммоль/л н.-гептана; $T = 70^\circ$; $\rho_{\text{C}_3\text{H}_6} = 950$ мм рт. ст., время полимеризации 1 час

в углеводородном растворе ассоциирован и что в растворе имеется следующее равновесие



Для температур ниже 100° степень диссоциации очень мала, в результате чего получаем:

$$[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = K^{\frac{1}{2}} [\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{VII})$$

где K — константа равновесия реакции (VI).

Мы полагаем, что алкилалюминий в реакции (V) участвует в форме мономера. В этом случае скорость

обрыва (V_{Al}) может быть представлена соотношением

$$V_{\text{Al}} = k_{\text{Al}} K^{\frac{1}{2}} [\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6]^{\frac{1}{2}} C^*, \quad (\text{I})$$

где k_{Al} — константа скорости реакции (V); C^* — концентрация растущих полимерных цепей.

Таблица 6

Влияние температуры на молекулярный вес полипропилена
(Система: α -TiCl₃—Al(C₂H₅)₃—н.гептан)

Температура полимеризации, град	$\rho_{C_3H_6}$, мм рт. ст.	[C ₃ H ₆], моль/л	[Al(C ₂ H ₅) ₃], $\cdot 10^2$, моль/л	TiCl ₃ , г/л	Характеристическая вязкость $[\eta]$ неатактического полимера, 100 см ³ /г
70	1450	0,62	2,94	3,0	3,57
70	1450	0,62	2,94	1,5	3,83
51	1110	0,63	2,36	0,6	4,00
51	1110	0,63	2,94	1,5	4,16
30	700	0,57	2,94	1,5	4,34
30	700	0,57	2,94	1,5	4,40

Напротив, при проведении полимеризации в присутствии диэтилцинка, который не ассоциирован, скорость обрыва зависит от первой степени его концентрации (рис. 19) (60). Было обнаружено, что при полимеризации в присутствии весьма высоких концентраций триэтилалюминия молекулярный вес полипропилена, полученного при помощи катали-

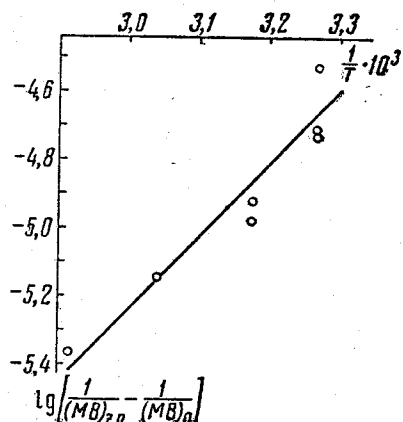


Рис. 20. Зависимость логарифма разности обратных величин вискозиметрически измеренных молекулярных весов полипропиленов, полученных соответственно в присутствии и в отсутствие Zn(C₂H₅)₂ от обратной температуры. Полимеризация проводилась при постоянной концентрации C₃H₆ = 0,49 моль/л система: α -TiCl₃, 5,2 ммоль/л; Al(C₂H₅)₃, 14 ммоль/л; Zn(C₂H₅)₂, 13,5 ммоль/л; время полимеризации 1 час

тической системы α -TiCl₃—Al(C₂H₅)₃, несколько повышается с понижением температуры (табл. 6) (22, 61, 66). Поэтому температурный коэффициент изучаемого процесса, скорость которого представлена соотношением (1), должен быть несколько выше температурного коэффициента процесса продолжения полимерных цепей. Принимая во внимание, что, согласно уравнению (1), температурный коэффициент должен состоять из двух членов соответственно для каждой из констант k_{Al} и $K^{1/2}$, причем второй из них равен приблизительно 10 ккал/моль, энергия активации процесса продолжения цепи весьма высока. По этой причине мы полагаем, что энергия активации всего процесса продолжения цепи (от стадии адсорбции олефина до присоединения его по связи металл—углерод) равна примерно 11—14 ккал/моль, что совпадает с кинетическими измерениями.

Такое высокое значение температурного коэффициента константы скорости продолжения цепи подтверждается опытами по полимеризации пропилена в присутствии диэтилцинка.

Скорость обрыва роста полимерных цепей (V_n) диэтилцинком дается следующим уравнением:

$$V_{Zn} = k_{Zn} [Zn(C_2H_5)_2] C^* \quad (2)$$

Известно также следующее соотношение:

$$\frac{1}{(MB)_{Zn}} - \frac{1}{(MB)_0} = \frac{V_{Zn}}{V_p} = \frac{k_{Zn} [Zn(C_2H_5)_2]}{k_p [C_3H_6]} \quad (3)$$

где $(\overline{M})_{Zn}$ и $(\overline{M})_0$ — молекулярные веса полимеров, полученные в присутствии или в отсутствие диэтилцинка соответственно; k_p — константа скорости роста полимерной цепи.

Если исходить из гипотезы, что температурный коэффициент константы k_p меньше температурного коэффициента константы k_p , то молекулярный вес полимера должен увеличиваться с понижением температуры. Это было показано нами экспериментально⁽⁶⁷⁾; мы нашли, что $E_p - E_{Zn} \approx 10$ ккал/моль

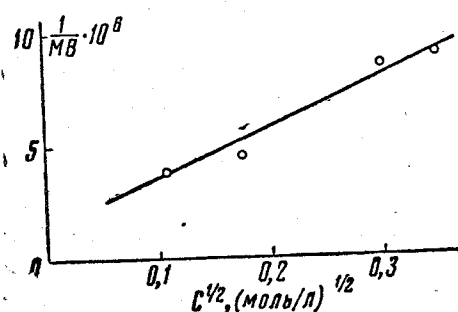
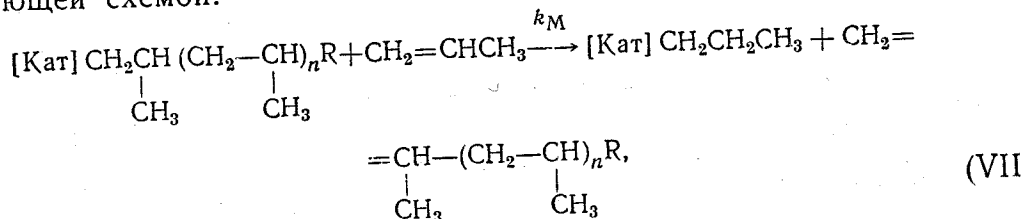


Рис. 21. Зависимость обратной величины молекулярного веса изотактического полипропилена от $[Al(C_2H_5)_2]^{1/2}$

система: $\gamma-TiCl_3$, 13 ммоль/л; $T=86^\circ$;
 $P_{C_2H_6}=2,5$ атм. растворитель — толуол;
время полимеризации 2 часа

подтверждают, что $Al(C_2H_5)_2J$ участвует в процессе обрыва полимерных цепей; скорость процесса обмена пропорциональна квадратному корню из концентрации $[Al(C_2H_5)_2J]$ (рис. 21); температурный коэффициент этого процесса обрыва очень велик: он на 25 ккал/моль превышает температурный коэффициент процесса продолжения.

2) Передача цепи через мономер. Этот процесс может быть описан следующей схемой:



а его скорость дается следующим выражением:

$$V_M = k_M [C_3H_6] C^*, \quad (VIII)$$

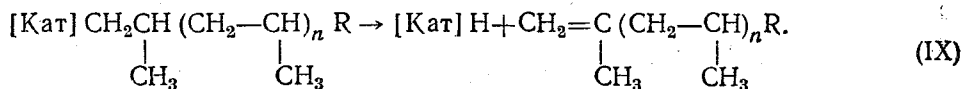
где k_M — константа скорости передачи цепи через мономер. Существование такого процесса было показано кинетическими исследованиями.

Наличие винилиденовых концевых групп в полимерных цепях было доказано с помощью инфракрасной спектроскопии⁽²¹⁾. Это подтверждает также ориентацию мономерных частиц в момент их присоединения по связи $[Cat]-R$.

Процесс (VIII) обнаружен и в других реакциях. Например, упомянуть реакции обмена между олефинами и алкилами алюминия⁽⁶⁹⁾. Исследования, предпринятые с помощью каталитической системы $\alpha-TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$, позволяют сделать заключение, что энергия активации реакции (VIII) мало отличается от энергии активации, соответствующей процессу продолжения полимерной цепи.

Для каталитической системы $\gamma-TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2J$ значение энергии активации этого процесса примерно на 2 ккал/моль выше, чем значение, соответствующее процессу продолжения цепи.

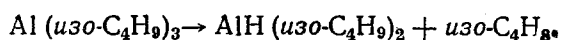
3) **Спонтанный обрыв.** Процесс самопроизвольного разрыва связи между катализатором и цепью полимера совершается посредством перехода гидридного иона от третичного углеродного атома к каталитическому комплексу с образованием гидроида:



Комплекс $[\text{Кат}]\text{H}$ может присоединять мономерные единицы с последующим образованием комплекса $[\text{Кат}]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, на котором может развиваться новая полимерная цепь.

Существование этого процесса было доказано с помощью кинетических исследований⁽²⁰⁾. Его энергия активации для каталитической системы $\gamma\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$ оказалась примерно на 3 ккал/моль выше энергии активации процесса продолжения цепи.

Процесс обрыва с образованием гидроида можно сравнить с известными реакциями, такими, как реакция^(68, 69):



Первые исследования показали, что молекулярный вес полимера, полученного с помощью каталитической системы $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ зависит от количества TiCl_3 ⁽⁶²⁾. Напротив, в недавних исследованиях, проведенных в тех же условиях на системе $\gamma\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$, молекулярный вес полимера не зависел от количества катализатора. Поскольку использованный нами $\gamma\text{-TiCl}_3$ был чище, чем $\alpha\text{-TiCl}_3$, применявшийся в первой работе, мы полагаем, что обнаруженное явление не имеет большого значения для механизма полимеризации.

В заключение, различные процессы обрыва, связанные с металлоорганическими соединениями, можно характеризовать следующим выражением для молекулярного веса полимера:

$$\frac{1}{\text{МВ}} = \frac{k_3 + k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} + k_1 C_{\text{Al}}^{\frac{1}{2}}}{K_p p_{\text{C}_3\text{H}_6}}, \quad (5)$$

где $p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ — парциальное давление олефина; C_{Al} — концентрация алкила алюминия, М. В. — молекулярный вес полимера; k_1, k_2, k_3 — константы скоростей реакций обрывов по трем рассмотренным выше механизмам.

Относительная важность процессов обрыва зависит от множества факторов, таких, как свойства образцов TiCl_3 , природа и концентрация металлоорганического соединения, давление олефина.

В случае системы $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при температурах 70–80° и давлении олефина, равном нескольким атмосферам, скорости процес-

Таблица 7

Концевые группы небольшой атактической фракции, экстрагирующей кипящим эфиром при 70°
(Система: $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-н.-гептан}$)

Условия полимеризации			А	Б	В
$\alpha\text{-TiCl}_3 \cdot 10^2$, моль/л	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 10^2$, моль/л	$p_{\text{C}_3\text{H}_6}$, мм рт. ст.			
1,5	3	450	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$10,3 \cdot 10^{-3}$	4,15
1,5	3	950	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	2,05
1,8	3	1450	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	2,10

А — отношение количества концевых групп $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$ к количеству молей C_3H_6 в атактическом полимере; Б — отношение количества концевых групп $-\text{C}_2\text{H}_5$ к количеству молей C_3H_6 в атактическом полимере; В — отношение количества концевых групп $-\text{C}_2\text{H}_5$ к количеству концевых групп $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$.

сов обрыва, связанные с алкилом алюминия и с мономером, примерно одного порядка. Это можно видеть из данных, представленных в табл. 7. Отношение количества конечных групп — C_2H_5 к количеству конечных винилиденовых групп, приведенное в этой таблице, пропорционально отношению скорости обрыва на алкиле алюминия к скорости обрыва на мономере ⁽²⁰⁾.

Для обсуждаемых каталитических систем, при работе их в обычных условиях, скорость процесса самопроизвольного обрыва, по сравнению с другими процессами обрыва, очень низка ⁽²⁰⁾. Напротив, для систем, содержащих фиолетовый $TiCl_3$, как это было показано Биром и др. ⁽⁷⁰⁾, процессы спонтанного обрыва доминируют.

Недавние исследования, проведенные на каталитической системе $\gamma-TiCl_3-Al(C_2H_5)_2J$, которая высоко стереоспецифична в реакции полимеризации пропилена, показали, что при температурах выше $80-90^\circ$ скорость процесса обрыва с участием $Al(C_2H_5)_2J$ много выше всех других рассмотренных процессов.

6. Обсуждение кинетических данных процесса полимеризации пропилена

Полученные результаты прежде всего позволяют выяснить поведение центров полимеризации. Эти центры, образованные при взаимодействии $TiCl_3$ с металлоорганическим соединением, не разрушаются сколько-нибудь заметно в ходе реакции (если не считать вторичных явлений, т. е. яды и т. д.).

Каждый процесс прекращения роста молекулы — если только он не является процессом обрыва реакционной цепи — вызывает новый центр полимеризации.

Что касается компонентов каталитической системы, то процесс полимеризации является строго каталитическим только по отношению к $TiCl_3$; алкилалюминий (низкого молекулярного веса) изменяется с ростом полимерной цепи с образованием полимерных алкилов алюминия. Однако, так как алкил алюминия, используемый для приготовления катализатора, всегда присутствует в избытке по отношению к концентрации активных центров на поверхности $TiCl_3$, скорость полимеризации поддерживается практически постоянной в течение нескольких часов с самого начала полимеризации (рис. 10, 11).

В этом отношении обсуждаемый процесс сильно отличается от других процессов полимеризации, таких, например, как цепные процессы полимеризации, идущие по свободно-радикальному механизму, в которых инициатор полимерных цепей не является катализатором и исчезает в процессе полимеризации.

Другое существенное отличие может быть отмечено при сравнении кажущихся энергий активации процессов полимеризации.

В свободно-радикальных процессах концентрация полимерных цепей (и скорость полимеризации) зависит от кинетики процессов иницирования и обрыва реакционных цепей. Поэтому кажущаяся энергия активации процесса полимеризации является линейной функцией энергии активации процессов иницирования, продолжения и обрыва цепей.

В случае стереоспецифической полимеризации пропилена не существует прямой стадии обрыва. В этом случае для каталитических систем, скорость полимеризации на которых не зависит от времени, можно записать:

$$\frac{dc}{dt} = k_i [C] [M] - \sum_j k_{t,j} [C^*] [X_j] = 0, \quad (6)$$

где $[C^*]$ — концентрация растущих полимерных цепей; $[M]$ — концентрация мономера; $[C]$ — концентрация каталитических комплексов, участвующих в первой стадии процесса продолжения, скорость которой равна $k_i[C][M]$; $\sum_i k_{t,j}[C^*][X_j]$ — сумма скоростей процессов обрыва полимерных цепей обрывающим агентом X_j (для процесса самопроизвольного обрыва $[X_j] = 1$)

Принимая во внимание, что сумма $[C] + [C^*]$ пропорциональна количеству $TiCl_3$, имеем:

$$[C] + [C^*] = H[TiCl_3], \quad (7)$$

где H — константа пропорциональности.

Из уравнений (6) и (7) следует

$$C^* = \frac{H[TiCl_3]}{1 + \sum_i k_{t,j}[X_j]/k_i[M]}. \quad (8)$$

Скорость полимеризации (V_p) может быть представлена поэтому соотношением

$$V_p = k_p[C^*][M] = \frac{k_p H [TiCl_3][M]}{1 + \sum_i k_{t,j}[X_j]/k_i[M]}. \quad (9)$$

Практически это означает, что при очень низкой концентрации $[M]$ или высокой концентрации $[AlR_3]$, V_p будет зависеть от первой степени $[M]$ и $[TiCl_3]$ и не зависеть от концентрации алкила алюминия, являющегося агентом обрыва цепей. Это означает, что при рассмотренных здесь условиях знаменатель уравнения (9) практически постоянен, и мы полагаем его равным 1. Если предположить, что коэффициент пропорциональности H не зависит от температуры, энергия активации процесса полимеризации должна быть равна температурному коэффициенту процесса прямого обрыва. Поэтому энергия активации общего процесса должна быть равна 11—14 ккал/моль. Это заключение находится в согласии с уже рассмотренными данными, полученными при изучении процессов обрыва полимерных цепей.

Высокое значение энергии активации указывает на относительное затруднение процесса образования полипропиленовых цепей. Это также подтверждается тем, что в соответствующих условиях молекулярный вес полипропилена повышается в процессе полимеризации (^{20, 70}). Более того, можно приготовить гетероблоксополимеры двух или более олефинов (например, этилена и пропилена (^{20, 70})). Эти сополимеры были получены попеременной подачей этилена, пропилена и т. д. в каталитическую систему с откачкой не запolyмеризованного полностью мономера в конце каждой стадии.

Нами рассчитано, что при 70° значение константы скорости роста полимерных цепей (k_p) будет порядка нескольких единиц (в л/моль·сек). Это значение значительно меньше найденного для радикальных процессов, для которых значение k_p — порядка сотен.

Мы обнаружили, что относительное понижение скорости процесса полимеризации пропилена имеет место для других мономеров в некоторых других стереоспецифических процессах полимеризации. Это можно объяснить, если учесть, что процесс полимеризации пропилена и других мономеров (до стереополимеров) является процессом истинного полиприсоединения, в то время как другие процессы являются цепной полимеризацией, как, например, радикальные процессы полимеризации.

Следует отметить, однако, что в случае каталитической системы $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, которая полимеризует пропилен с образованием малого количества изотактических полимеров, кажущаяся энергия активации процесса полимеризации равна примерно 2—2,5 ккал/моль⁽⁴⁶⁾.

7. Распределение молекулярных весов изотактического пропилена

Системы для полимеризации пропилена в изотактический полимер гетерогенны, поэтому не следует ожидать, что распределение молекулярных весов будет лежать в узком интервале. Это распределение нельзя рассчитать по обычно используемым для гомогенных систем соотношениям. Фактически мы не можем а priori сказать, что все активные центры на поверхности TiCl_3 кинетически эквивалентны⁽⁷¹⁾. Далее процессы диффузии полимерных цепей от поверхности катализатора также могут оказывать влияние на распределение молекулярных весов⁽⁷²⁾; оба эти фактора вносят свой вклад в кривую распределения молекулярных весов, что отсутствует в гомогенных процессах.

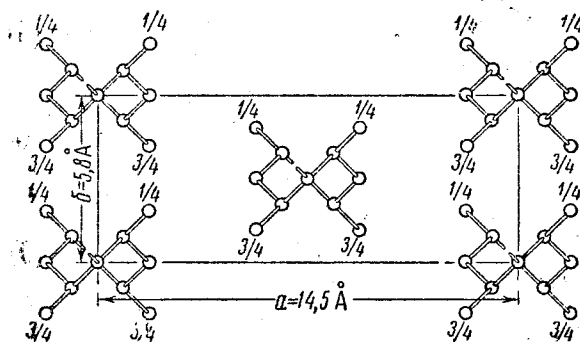


Рис. 22. Тип упаковки цепей синдиотактического полипропилена в кристалле

Проведенные недавно фракционированные измерения молекулярных весов полипропилена позволили показать^(73,74), что

отношение $r = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n}$ равно примерно 10, где \bar{x}_w и \bar{x}_n — средний молекулярный вес и средняя численная степень полимеризации соответственно.

Эти результаты находятся в согласии с данными, полученными при изучении кинетики процессов обрыва полимерных цепей этилатом цинка, в которых $r_v = \frac{\bar{x}_v}{\bar{x}_n} = 8$ (см. рис. 18)⁽⁶⁵⁾, здесь \bar{x}_v — средняя вискозиметрическая степень полимеризации. Следует помнить, что $\bar{x}_v < \bar{x}_w$.

Б. Некоторые проблемы стереоспецифической полимеризации пропилена в синдиотактический полимер

1) Структура синдиотактического полипропилена. Цепь синдиотактического полипропилена представляет собой двойную спираль, обладающую осью симметрии второго порядка, перпендикулярной оси спирали и проходящей через CH_2 -группы (см. рис. 2). Период цепи равен 7,4 Å, каждое звено содержит четыре мономерные единицы. Элементарная ячейка (пространственная группа C_{222}) представлена на рис. 22^(4,75,76). Для сравнения на рис. 23 представлена такая же группировка изотактического полипропилена⁽⁷⁷⁾.

2) Каталитические системы. Первые образцы синдиотактического полипропилена были выделены из сырого полипропилена, приготовленного при помощи каталитической системы, употребляемой для получения изотактического полимера⁽⁷⁵⁾. В настоящее время нами приготовлены системы, которые позволяют приготовить сырые полимеры, кристалличность которых связана только с присутствием синдиотактического про-

дукта (43). Некоторые из этих систем, приготовленные исходя из соединений ванадия и моногалогиддиалкилалюминия, перечислены в табл. 8.

Интересно отметить, что эти системы стереоспецифичны для полимеризации пропилена в синдиотактический полимер только если отношение Al/V меняется в некоторых пределах (см. табл. 8) и только при низких температурах. Если же эти специфические условия не соблюдаются, система или неактивна, или при полимеризации образуется аморфный полимер. Например, каталитические системы, приготовленные из триацетилацетоната и монохлордиалкилалюминия, стереоспецифичны для полимеризации пропилена в синдиотактический полимер

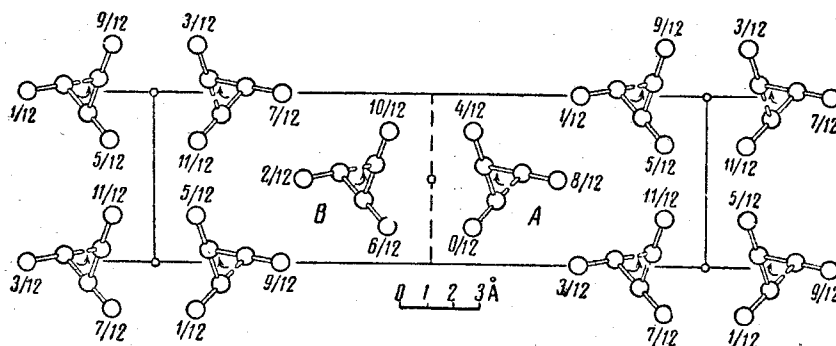


Рис. 23. Тип упаковки цепей изотактического полипропилена в кристалле

только при $Al/V=5$ и только при температурах ниже нуля (например, -78°). Другое интересное свойство приготовленных нами каталитических систем (исходя, например, из системы VCl_4 — анизол — AlR_2Cl) состоит в том что их стереоспецифичность заметно зависит от природы алкильных групп, содержащихся в моногалогиддиалкилалюминии. Например, степень стереоспецифичности повышается при переходе от $Al(C_2H_5)_2Cl$ к $Al(CH_2CH(CH_3)_2)_2Cl$ или $Al(CH_2C(CH_3)_3)_2Cl$.

Таблица 8

Полимеризация пропилена в синдиотактический полимер при -78°

Каталитические системы					Выход полимера, %	Относительный индекс кристалличности для синдиотактического полимера **	Характеристическая вязкость $[\eta]$ ***, 100 см ³ /г
катализатор, моль/л	металлоорганическое соединение	концентрация, 10 ³ ·моль/л	Al/V	растворитель (100 см ³)			
A_3^* $1,4 \cdot 10^{-3}$	$Al(C_2H_5)_2F$	7	5	Толуол	3	0,80	—
	$Al(C_2H_5)_2Cl$	2,8	2	То же	0	—	—
	$Al(C_2H_5)_2Cl$	7	5	»	1,2	0,65	0,39
	$Al(C_2H_5)_2Cl$	14	10	»	10,0	0	—
$A_4 \cdot An^*$ $\cdot 10^{-3}$	$Al(C_2H_5)_2Cl$	2	2	Толуол	0,1	>0	—
	$Al(C_2H_5)_2Cl$	5	5	То же	7,5	1	—
	$Al(C_2H_5)_2Cl$	10	10	»	10,0	0,9	1,04
	$Al(изо-C_4H_9)_2Cl$	5	5	»	10,0	1,3	0,99
	$Al(нео-C_5H_{11})_2Cl$	5	5	»	2,3	1,85	0,78
	$Al(изо-C_4H_9)_2Cl$	5	5	н.-Гептан	2,5	2,05	0,606
	$Al(нео-C_5H_{11})_2Cl$	5	5	То же	2,4	2,05	0,70

* A — остаток ацетилацетона; An — анизол.

** Индекс кристалличности для синдиотактического полимера, рассчитанный в предположении, что с кристалличности полимера, полученного при помощи системы $VCl_4 \cdot An - Al(C_2H_5)_2Cl (Al/V=5)$, единице.

* Измерено в тетралине при 130° ; исходный мономер 90 г; продолжительность опыта 20 час; температура приготовления катализатора и полимеризации (-78°).

Другое интересное свойство этих каталитических систем заключается в том, что при полимеризации пропилена в синдиотактический полимер их стереоспецифичность не определяется присутствием гетерогенной фазы в системе, в которой проводится полимеризация. Как уже было показано, это условие обязательно для полимеризации пропилена в изотактический полимер. Системы же, представленные в табл. 8, гомогенны. Их гомогенность подтверждается также тем, что практически невозможно отделить стерически регулярный полимер от грязного фракционированием (т. е. экстракцией растворителем). Мы напоминаем, что в случае бутадиена стереоспецифические для полимеризации его в синдиотактический полимер катализаторы также растворимы в среде полимеризации (4, 78).

Наконец отметим, что процессы полимеризации пропилена в синдиотактический полимер аналогично другим стереоспецифическим процессам полимеризации протекают довольно медленно по сравнению с наиболее хорошо известными процессами полимеризации, идущими по радикальному или катионному механизмам.

Италия

Поступила в редакцию
28 февраля 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gaylord, A. F. Mark, *Linear and Stereoregular Additions Polymers*, Intersc. Publ., N. Y., 1959.
2. S. Marshall, *Petr. Refiner*, **40**, 3, 125, 1961.
3. C. Beerman, H. Bastian, *Angew. Chemie*, **71**, 618, 1959.
4. G. Natta, Lecture held at the 2nd International Conference on Catalysis, Paris, July, 1960; Ed. Technip, Paris; *Chimica e Industria*, **42**, 1207, 1960.
5. G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, *J. Polymer Sci.*, **51**, 387, 1961.
6. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Ital. Pat.*, 526101, 3.XII.1954.
7. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, *Gazz. Chim. Ital.*, **87**, 570, 1957.
8. K. Ziegler, *Brennstoff. Chemie*, **33**, 193, 1952.
9. G. Natta, P. Pino, M. Farina, *Suppl. Ricerca Sci.*, **25**, 1955.
10. K. Ziegler, *Brennstoff. Chemie*, **35**, 321, 1954.
11. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chemie*, **67**, 426, 1955; **67**, 547, 1955.
12. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, *Gazz. Chimica Ital.*, **87**, 550, 1957.
13. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Ital. Pat.*, 535, 712, 8.VI.1954.
14. G. Natta, *Atti Accad. Naz. Lincei* (8) **4**, 61, 1955; *J. Polymer Sci.*, **16**, 143, 1955.
15. См. также G. Natta: Lecture held at the Symposium of Macromolecular Chemistry, Zurich, July, 1955; *Makromol. Chemie*, **16**, 213, 1955.
16. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Gazz. Chim. Ital.*, **87**, 529, 1957.
17. G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1708, 1955.
18. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Chimica e Industria*, **37**, 927, 1955.
19. G. Natta, G. Pajaro, I. Pasquon, V. Stellacci, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, (8) **24**, 478, 1958.
20. G. Natta, I. Pasquon, *Advances in Catalysis*, **11**, 1, 1959.
21. G. Natta, P. Pino, E. Mantica, F. Danusso, G. Mazzanti, M. Peraldo, *Chimica e Industria*, **38**, 124, 1956.
22. G. Natta, *Suppl. Ricerca Scientifica*, **28**, 1958.
23. G. Natta, *Gazz. Chimica Ital.*, **89**, 52, 1959.
24. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, *Chimica e Industria*, **42**, 457, 1960.
25. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2975, 1957.
26. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peraldo, *Chimica e Industria* **39**, 19, 1957.
27. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *Suppl. Ricerca Sci.*, **28**, 1958.
28. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, U. Giannini, S. Cesca, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, (8) **26**, 150, 1959.
29. G. Natta, G. Mazzanti, *Tetrahedron*, **8**, № 1—2, 86, 1960.
30. G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 755, 1958.
31. P. Corradini, I. W. Bassi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, (8) **24**, 43, 1958.
32. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, R. Lanzo, *Chimica e Industria*, **39**, 1032, 1957.

33. G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, J. Polymer Sci., **51**, 399, 1961.
34. G. Natta, Lecture held at the IUPAC Symposium on Macromolecular Chemistry Montreal, August, 1961.
35. G. Natta, M. Farina, M. Donati, M. Peraldo, *Chimica e Industria*, **42**, 1363, 1960.
36. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, G. Lugli, *Chimica e Industria*, **43**, 529, 1961.
37. P. Pino, F. Ciardelli, G. P. Lorenz, G. Natta, J. Amer. Chem. Soc. (в печати).
38. P. Pino, C. P. Lorenzi, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 474, 1960.
39. W. J. Bailey, E. T. Yates, J. Org. Chem., **25**, 1800, 1960.
40. G. Natta, I. Pasquon, Rend. Accad. Naz. Lincei, (8) **26**, 617, 1959.
41. G. Natta, I. Pasquon, Lecture held at the 2nd International Conference on Catalysis, Paris, July, 1960, Ed. Technip Paris.
42. К. С. Минский, В. К. Быковский, *Высокомолек. соед.*, **2**, 535, 1960; *Polymer Science USSR*, **2**, 363, 1961.
43. G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, J. Amer. Chem. Soc. (в печати).
44. G. Natta, I. Pasquon, G. Pajaro, E. Giachetti, *Chimica e Industria*, **40**, 556, 1958.
45. G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, *Chimica e Industria*, **39**, 1002, 1957.
46. I. Pasquon, M. Dente, F. Narduzzi, *Chimica e Industria*, **41**, 387, 1959.
47. G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, *Angew. Chemie*, **69**, 213, 1957; *Chimica e Industria*, **39**, 993, 1957.
48. G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, A. Macchi, *Chimica e Industria*, **41**, 968, 1959.
49. F. Danusso, (в печати).
50. G. Natta, Inaugural Lecture held at the 17th International Symposium of IUPAC, Paris, July, 1957.
51. A. Uelzmann, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5833, 1957; J. Polymer Sci., **32**, 457, 1958.
52. G. Natta, M. Simonetta, Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lettere, **78**, 336, 1945.
53. G. Natta, A. Valvassori, G. Mazzanti, G. Sartori, *Chimica e Industria*, **40**, 896, 1958.
54. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajaro, *Chimica e Industria*, **41**, 764, 1959.
55. G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, G. Pajaro, *Chimica e Industria*, **42**, 468, 1960.
56. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori, A. Zambelli, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 3343, 1961.
57. F. Danusso, B. Calcagno, D. Sianesi, *Chimica e Industria*, **41**, 13, 1959.
58. W. M. Saltman, W. E. Gibbs, J. Lal, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 5615, 1958.
59. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, *Chimica e Industria*, **41**, 519, 1959.
60. G. Natta, E. Giachetti, I. Pasquon, G. Pajaro, *Chimica e Industria*, **42**, 1091, 1960.
61. G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, *Makromol. Chemie*, **24**, 258, 1957.
62. G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, *Chimica e Industria*, **40**, 97, 1958.
63. G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, G. Pajaro, *Chimica e Industria*, **40**, 267, 1958.
64. G. Natta, L. Giuffrè, I. Pasquon, Rend. Accad. Naz. Lincei, (8) **25**, 417, 1958.
65. G. Natta, I. Pasquon, L. Giuffrè, *Chimica e Industria*, **43**, 871, 1961.
66. G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, F. Svalari, *Chimica e Industria*, **40**, 103, 1958.
67. G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, *Chimica e Industria* (в печати).
68. См. также K. Ziegler, W. R. Kroll, W. Larbig, O. W. Stendel, *Ann.*, **629**, 53, 1960; K. Ziegler, *Angew. Chemie*, **64**, 323, 1952.
69. J. E. Knapp, R. E. Leech, A. J. Reid, W. S. Templin, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 874, 1957.
70. G. Bier, A. Gumboldt, G. Lehmann, *Plastics Inst. Transaction*, **28**, № 75, 1960.
71. M. Pegoraro, Rend. Ist. Lomb. Sci. et Lettere, **93**, 695, 1959; **93**, 707, 1959.
72. M. Gordon, R. J. Roe, *Polymer*, **2**, № 1, 41, 1961.
73. E. Thomas, D. L. Tobias, R. L. Tobias, J. Polymer Sci., **50**, 227, 1961.
74. M. Pegoraro, *Chimica e Industria*, **44**, 18, 1962.
75. G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, A. Zambelli, Rend. Accad. Naz. Lincei, (8) **28**, 539, 1960.
76. G. Natta, *Makromol. Chemie*, **35**, 93, 1960.
77. G. Natta, P. Corradini, *Atti Accad. Naz. Lincei*, (8) **4**, 6, 1955; *Supl. Vol.*, **15**, *Nuovo Cimento*, **40**, 1960.
78. G. Natta, L. Porri, G. Zannini, L. Fiore, *Chimica e Industria*, **41**, 526, 1959.