

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ*

Д. Натта

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	292
Изотактичность и кристалличность	293
Полиморфизм в стереорегулярных полимерах	296
Синдиотактические поли- α -олефины	299
Изотактические и синдиотактические полимеры из винильных неуглеводородных мономеров	301
Диизотактические полимеры	302
Явления изоморфизма в области линейных макромолекул	304
1. Изоморфизм макромолекул	304
2. Явления изоморфизма у мономерных единиц	306
Стереорегулярные полимеры с высокой пространственной однородностью	308

1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы стереоспецифической полимеризации, происходящие в присутствии катализаторов Циглера и других каталитических систем, впервые нашедшие применение в синтезе поли- α -олефинов и полидиенов, были распространены также на ряд других мономеров. Результаты, которые несколько лет назад произвели переворот в науке о макромолекулах, были еще более дополнены. Например, нам удалось получить полидиены с высокой стереоспецифичностью и открыть совершенно новые типы кристаллических полимеров, весьма интересных как с практической, так и с научной точки зрения.

В этом сообщении будут рассмотрены некоторые исследования, выполненные в Миланском политехникуме, особенно те, которые относятся к новым типам кристаллических полимеров, а также соотношения между их пространственной структурой и кристалличностью. Нами открыты новые полимеры, имеющие регулярную пространственную структуру — синдиотактические поли- α -олефины и совсем новая группа кристаллических макромолекул, получающихся при полимеризации мономеров с двойной связью не в α -положении.

Открытие этих новых полимеров, для которых мы предложили название «ди-изотактические полимеры», требует не только нового в области терминологии, но также служит толчком к новым исследованиям, которые приведут к лучшему пониманию механизма стереоспецифической полимеризации.

За недостатком времени здесь не будут затронуты другие работы, выполненные в нашем Институте в области стереоспецифических катализаторов. О связи между молекулярной структурой и каталитической активностью некоторых металлоорганических комплексов титана, выделенных в чистом состоянии кристаллизацией, мною недавно сообщалось на Лондонском Конгрессе по химии координационных соединений¹ и на Конгрессе по чистой и прикладной химии в Мюнхене^{2,3}.

* Доклад на Симпозиуме по макромолекулам, Висбаден, 1959, перевод М. В. Лазаревой под ред. А. П. Супрун из Makromol. Chem., 35, 94 (1960).

ИЗОТАКТИЧНОСТЬ И КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ

Прежде всего необходимо обратить внимание на взаимосвязь, существующую между структурой цепи и кристалличностью в стереорегулярных полимерах.

На основе систематических работ по стереоспецифической полимеризации и структуре полученных полимеров мы смогли показать, что регулярность конфигурации цепи во многих классах полимеров является необходимым, но не достаточным условием для получения кристаллических полимеров.

Различные формы и стерические препятствия R-заместителей в изотактических полимерах из мономеров типа $\text{CH}_2=\text{CHR}$ являются причиной различных конформаций, приписываемых изотактическим спиральям в кристаллах ^{4, 5}.

Некоторые рентгенографические данные, относящиеся к изотактическим полимерам с различными конформациями цепи, приводятся в табл. 1.

Все эти данные, за исключением относящихся к элементарной ячейке поли-4-метилпентена-1 ⁶, являются результатом работ, выполненных в нашем Институте ⁷⁻¹¹.

На рис. 1 показаны модели с тройной симметрией цепей полипропилена и полистирола $[(\text{AB})_3]$, согласно Банну ^{12, 13}, с периодами, соответственно в 6,50 и 6,65 Å; на рис. 2 представлены модели с четверной симметрией цепей поли-*o*-метилстирола $[(\text{AB}')_4]$, с периодом в 8,10 Å ¹³ и поливинилциклогексана $[(\text{A}'\text{B}')_4]$, с периодом в 6,50 Å; рис. 3 представляет модели цепей с более сложной симметрией поли-4-метилпентена-1 $[(\text{A}'\text{B}')_{1/2}]$ с периодом в 13,85 Å и поли-*m*-метилстирола $[(\text{A}'\text{B}')_{1/4}]$ с периодом 21,74 Å.

Форма и стерические препятствия боковых R-групп в некоторых частных случаях могут также вызывать отсутствие кристалличности.

Мы подробно изучали ряды полимеров, полученных из замещенных ароматических мономеров; полимеры были получены в присутствии стереоспецифических катализаторов (содержащих галоидные соединения титана и металлоорганические соединения) ¹⁴. В результате этих опытов оказалось, что при полимеризации подобных мономеров на стереоспецифическом катализаторе можно получить также полностью аморфные продукты. Некоторые из таких продуктов могут кристаллизоваться после особой термической обработки, произведенной в присутствии малых количеств растворителей или агентов набухания; в других случаях продукты не удалось получить в кристаллическом состоянии никакими способами. В то время как, например, изотактические полимеры *o*- и *m*-метилстирола были кристаллическими, полимеры *p*-метилстирола оказались аморфными. Полимеры *o*- и *p*-фторстиролов были кристаллическими, а полимеры *m*-изомеров — нет. Полимеры *m*- и *p*-хлорстиролов были аморфны. Изотактический полимер 1-винилнафталина кристаллический, а полимер его изомера — 2-винилнафталина — аморфен ¹⁴.

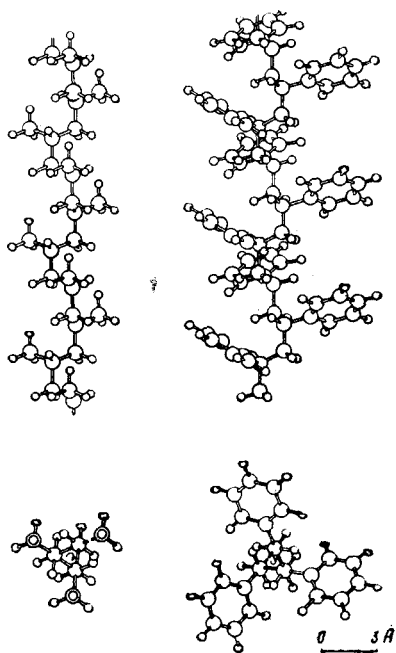


Рис. 1. Полимерная цепь с тройной симметрией (31-полипропилен, 31-полистирол; изображены также атомы водорода)

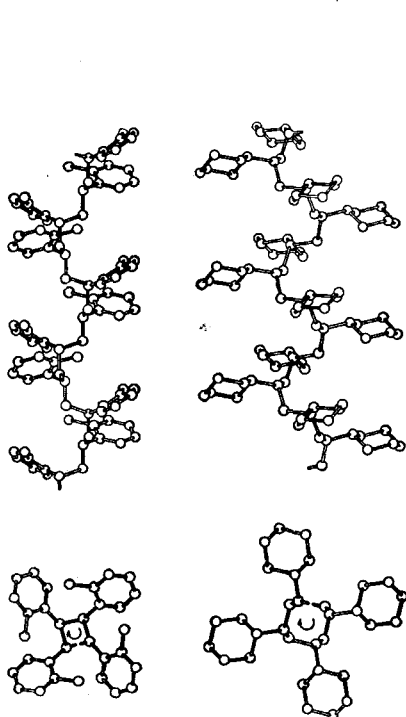


Рис. 2. Полимерная цепь с четверной симметрией (4₁-поли-*о*-метилстирол, 4₁-поливинилциклогексан)

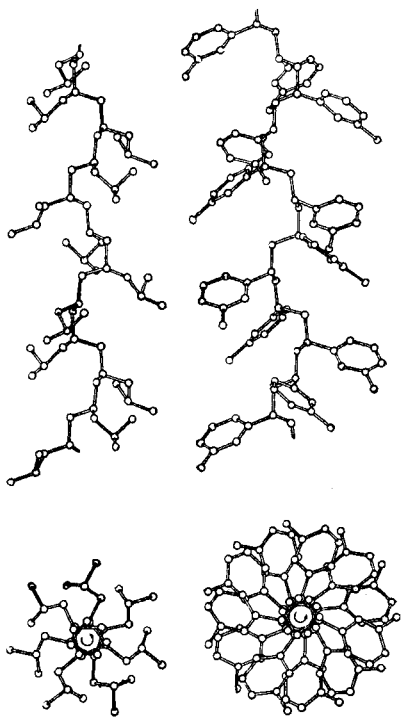


Рис. 3. Полимерная цепь с 7₂-симметрией (поли-метилпентен-1) и с 11₃-симметрией (поли-*т*-метилстирол)

ТАБЛИЦА 1

Рентгенографические данные некоторых типичных изотактических полимеров с различными конформациями цепи

Полимер	Тип спирали *	Ось цепи, Å	Элементарная ячейка	Пространств. группа
Полипропилен	3 ₁	6,50	Моноклинная $a=6,65\text{Å}$; $b=20,96\text{Å}$ $\beta=99^\circ 20'$	C2/c
Поли- α -бутен **	3 ₁	6,50	Ромбоэдрич. $a=17,60\text{Å}$	R3c или $\bar{R}3c$
Полистирол	3 ₁	6,63	Ромбоэдрич. $a=21,90\text{Å}$	R3c или $\bar{R}3c$
Поли-5-метилгексен-1	3 ₁	6,50		
Поли-5-метилгептен-1	3 ₁	6,40		
Поли-3-фенилпропен-1	3 ₁	~6,40		
Поли-4-фенилбутен	3 ₁	6,55		
Поли- α -метилстирол	4 ₁	8,10	Тетрагональн. $a=19,01\text{Å}$	14 ₁ cd
Поли- α -винилнафталин	4 ₁	8,10	Тетрагональн. $a=21,20\text{Å}$	14 ₁ cd
Поливинилциклогексан	4 ₁	6,50	Тетрагональн. $a=21,76\text{Å}$	14 ₁ a
Поли-3-метилбутен-1	4 ₁	6,84		
Поли-4-метилпентен-1	7 ₂	13,85	Тетрагональн. $a=18,60\text{Å}$	$P\bar{4}$
Поли-4-метилгексен-1	7 ₂	14,00	Тетрагональн. $a=19,64\text{Å}$	
Поли- <i>т</i> -метилстирол	11 ₃	21,74	Тетрагональн. $a=19,8\text{Å}$	

* Понятно, что наряду с правой спиралью X_n, существует также и левая X_{x-n}-спираль.

** Модификация-1.

Однако мы смогли показать, что некоторые полимеры изотактичны, если даже они некристаллически. Этот факт мы уже предвидели на основании некоторых аналогий, в ходе полимеризации, распределения молекулярных весов и химической природы полимеров.

Теперь мы продемонстрируем это надежным путем, пользуясь двумя различными методами, которые вкратце сводятся к следующему:

А. Один из этих методов состоит в том, что аморфные полимеры (полученные со стереоспецифическими катализаторами) подвергаются химической обработке, видоизменяющей стерические препятствия боковых групп, но не изменяющей структуру главной цепи. Например, среди полимеров галоидозамещенных стиролов полихлорстиролы аморфны, даже если они полимеризованы в тех же условиях, в которых стирол и *p*-фторстирол дают кристаллические полимеры. Полное каталитическое гидрирование бензольного кольца в присутствии Ni Ренея, при 200° сопровождается дегалоидированием. При этом аморфные полимеры *p*-хлор, *m*-хлор, *p*-бром- и *m*-фторстирола превращаются в кристаллические полимеры¹⁵.

На рис. 4 показаны для сравнения спектры аморфного поли-*p*-хлорстирола, гидрированного поли-*p*-хлорстирола и изотактического поливинилциклогексана; из ИК-спектров следует, что последний имеет ту же кристаллическую структуру, что и второй (см. рис. 5).

Так как нельзя считать, что гидрирование кольца изменяет конформацию цепи на изотактическую, мы должны сделать вывод, что основная цепь изучаемых полихлорстиролов уже была изотактической, даже если полимер и не был кристаллическим.

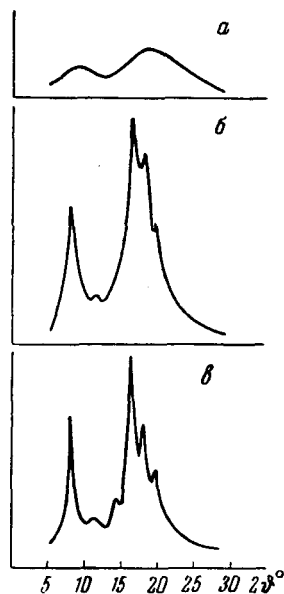


Рис. 4. Рентгеновские спектры порошков (Cu K α): а — изотактического аморфного поли-*p*-стирола, б — гидрированного и дегалоидированного поли-*p*-хлорстирола, в — изотактического поливинилциклогексана

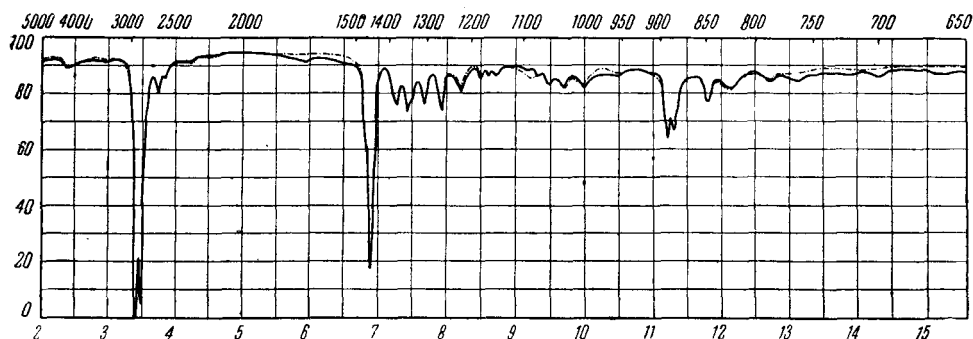


Рис. 5. ИК-спектры изотактического поливинилциклогексана (сплошная линия) и гидрированного и дегалоидированного изотактического не кристаллического поли-*p*-хлорстирола (пунктир)

Б. Другое подтверждение отсутствия кристаллическости в некоторых изотактических полимерах состоит в том, что при сополимеризации мономера, дающего аморфные полимеры, с другим мономером, со слегка

отличающейся химической природой, видом и размером, в тех же условиях полимеризации образуются кристаллические изотактические полимеры. Например, *p*-метилстирол, образующий аморфные полимеры, сополимеризованный со стиролом, дает кристаллические полимеры, с элементарной ячейкой того же типа изотактического полистирола и величинами постоянных решетки (в направлении, перпендикулярном к оси цепи), слегка отличающимся от тех же значений для изотактического полистирола и возрастающими при увеличении процентного содержания *p*-метилстирола. Период идентичности вдоль оси цепи, соответствующий трем мономерным единицам (6,65 Å) остается неизменным.

Экстраполируя рентгенографические данные, полученные для сополимеров стирола, содержащих от 0 до 50% *p*-метилстирола, на чистый гомополимер *p*-метилстирола, мы рассчитали следующие постоянные решетки:

$$a=b>25 \text{ Å}, \quad c=6,65 \text{ Å}, \quad d<1,00 \text{ г/см}^3,$$

тогда как эти постоянные для изотактического полистирола равны:

$$a=b=21,9 \text{ Å}, \quad c=6,65 \text{ Å}, \quad d=1,12 \text{ г/см}^3.$$

Плотность аморфного поли-*p*-метилстирола = 1,04, т. е. имеет более высокое значение, чем можно было предвидеть¹³ для кристаллического поли-*p*-метилстирола, изоморфного с изотактическим кристаллическим полистиролом.

Сополимеры стирола, содержащие больше 50% *p*-метилстирола, обычно аморфны, но после гидрирования — кристаллизуются.

Ясно, что гидрирование увеличивает размеры цикла; отношение длины к ширине меньше для метилциклогексисиловой группы, чем для метилфенильной, что обуславливает лучшую упаковку цепей (изотактических спиралей) в кристаллах. Таким образом, показано, что не все винильные полимеры с изотактической структурой кристалличны.

Независимо от кинетических факторов, влияющих на скорости кристаллизации, кристалличность обычно достигается только при наилучшей из возможных упаковок цепей. В изотактических полимерах она должна допускать спиральную конформацию, при которой все мономерные звенья эквивалентны, что приводит к образованию кристаллов, плотность которых не намного меньше плотности аморфного полимера.

ПОЛИМОРФИЗМ В СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРАХ

В области полимеров со стереорегулярной структурой наблюдалось много случаев полиморфизма. Это может объясняться рядом причин, к числу которых могут быть отнесены:

1. Явления истинного полиморфизма, обусловленного существованием различных модификаций, имеющих различные кристаллические структуры; каждая структура стабильна при особых, частных условиях, т. е. температуре, давлении, механическом напряжении. Например, *транс*-1,4-полибутадиен при температуре ~60° превращается в другую кристаллическую модификацию (рис. 6), с более коротким периодом идентичности вдоль оси цепи (4,68 Å), тогда как период идентичности модификации, устойчивой при низкой температуре, равен 4,92 Å. Это превращение в ориентированных волокнах сопровождается сжатием кристаллов (остающихся ориентированными) в направлении оси цепи, параллельно оси волокна, если волокно продолжает оставаться под напряжением.

Поэтому можно рассмотреть термодинамический цикл (теоретически обратимый, если избежать вязкого течения) превращения тепла в

механическую работу, нагреванием вытянутого волокна до высокой температуры и охлаждения до более низкой.

2. Полиморфизм, обусловленный существованием неустойчивых кристаллических модификаций. Например, цепь поли- α -бутена может иметь различные конформации, в зависимости от условий, в которых кристаллизуется полимер¹⁶. Если кристаллизация проведена из раство-

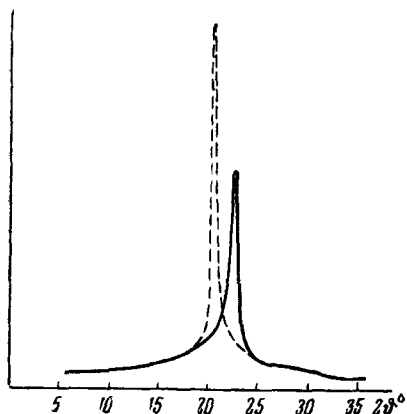


Рис. 6. Сравнение рентгеновских спектров (Cu K α) порошков двух модификаций *транс*-1,4-полибутадиена (спектр модификации, устойчивой при комнатной температуре, нанесен сплошной кривой)

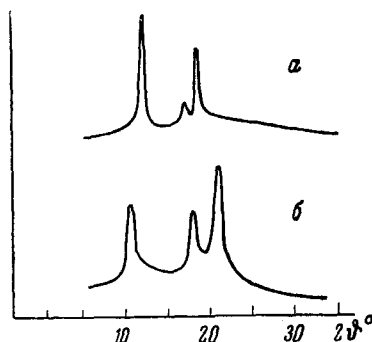


Рис. 7. Рентгеновские спектры (Cu K α) двух модификаций поли- α -бутена; а — модификация-2, б — модификация-1

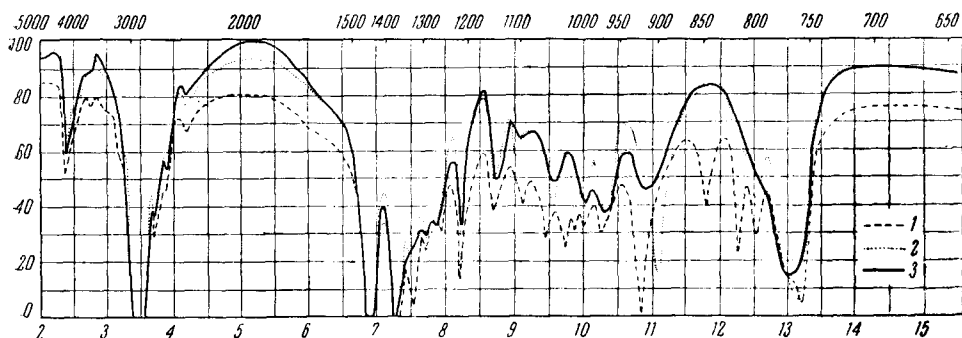


Рис. 8. ИК-спектры изотактического поли- α -бутена: 1 — кристаллическое состояние, модификация-1; 2 — кристаллическое состояние, модификация-2; 3 — расплавленное состояние

ра, то обычно он не представляет собой тройную спираль, стремящуюся превратиться в более устойчивую модификацию тройной спирали. На рис. 7 и 8 сравниваются рентгеновские и ИК-спектры этих модификаций.

3. Особое явление полиморфизма, могущее существовать, когда цепи способны упаковываться различными путями, даже если они сохраняют одну и ту же симметрию спирали (и, следовательно, тот же самый период идентичности вдоль оси цепи).

В случае изотактического полипропилена могут существовать правые и левые цепи; следует думать, что обычно они присутствуют в эквивалентных пропорциях. Как показано на рис. 9, в кристаллической модификации с моноклинной элементарной ячейкой ($d=0,94$) правые и

левые спирали расположены регулярно, парами, одна против другой. При быстром охлаждении расплавленных полимеров мы получили паракристаллическую смектическую модификацию, в которой вероятно, правые и левые спирали расположены беспорядочно¹⁷. Значение плотности последней модификации (0,88) ниже, чем у моноклинной. Полимерные цепи этой смектической формы могут быть ориентированы путем холодной вытяжки ($<70^\circ$) без превращения в устойчивую модификацию.

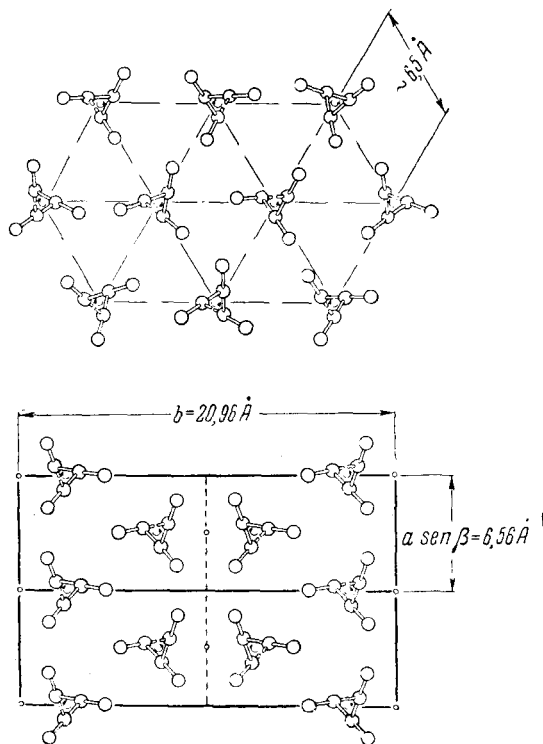


Рис. 9. Проекция на (001) — плоскость структуры изотактического полипропилена в его паракристаллической и кристаллической модификациях

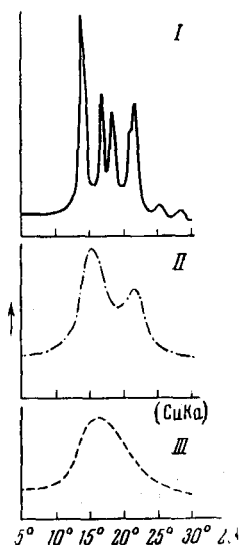


Рис. 10. Рентгеновские спектры (Cu Kα) порошков изотактического полипропилена: I — моноклинного, II — смектического (псевдо - гексагонального), III — аморфного

Рентгеновские спектры (рис. 10) показывают, что обе модификации имеют различные структуры, тогда как ИК-спектры в области 7 и 14 μ практически идентичны. Это обусловлено тем, что структуры каждой цепи в обеих модификациях идентичны [и оба ИК-спектра (рис. 11) идентичны, так как практически они являются спектром изолированной тройной системы, почти независимым от упаковки спиралей].

4. В последующей главе явления полиморфизма неустойчивых модификаций, существующих только в особых условиях (т. е. в сополимерах), будут связаны с изоморфизмом и изо-диморфизмом мономерных единиц в полимерах.

5. Наряду с типичными вышеописанными случаями полиморфизма, мы наблюдали для некоторых изотактических полимеров образование энантиоморфных кристаллов, образованных полностью правыми или полностью левыми спиралями. Например, энантиоморфные цепи политрет-бутилакрилата (рис. 12) и поли-5-метилгексена, — в противоположность тому, что имеет место для других изотактических полимеров (например, полипропилена), образуют кристаллы, где могут присутствовать лишь изоморфные спирали. Только если сама правая спираль может превратиться в левую посредством физического процесса (т. е.,

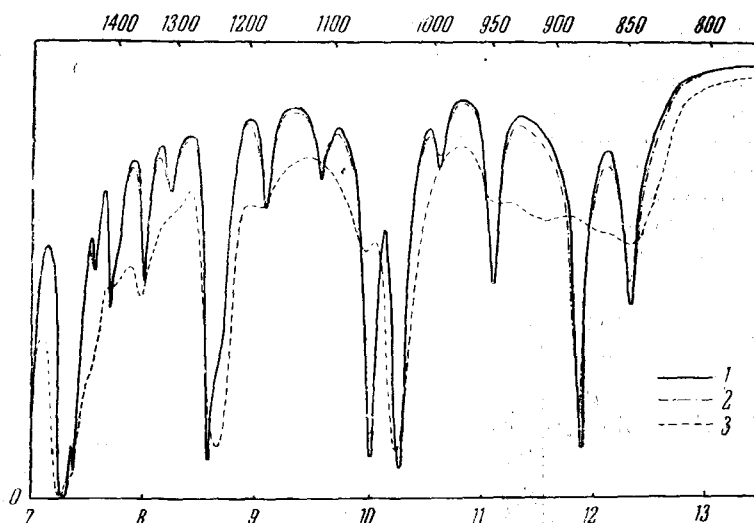


Рис. 11. ИК-спектры изотактического полипропилена: 1 — моноклинного, 2 — смектического (псевдо-гексагонального), 3 — расплавленного состояния

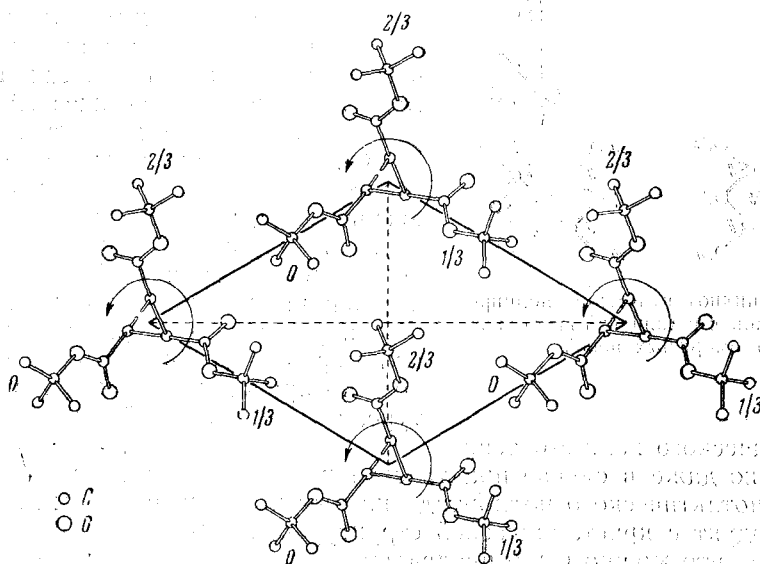


Рис. 12. Вид упаковки изотактического поли-трет-бутилакрилата

плавления с последующим охлаждением), можно говорить об истинном полиморфизме.

СИНДИОТАКТИЧЕСКИЕ ПОЛИ- α -ОЛЕФИНЫ

В 1955 г. мы описали¹⁸ первый синдиотактический, высококристаллический полимер. Это один из двух полибутадиенов, со структурой-1,2, который мы получили при помощи стереоспецифической полимеризации бутадиена, в присутствии металлоорганических катализаторов, полученных при взаимодействии некоторых кислород- или азотсодержащих

соединений переходных металлов с алкилами металлов¹⁹. В зависимости от типа катализатора и, в особенности, от соотношения между алкилом металла и соединением переходного металла, а также — от условий процесса, мы получали атактические, синдиотактические или изотактические полимеры со структурой-1,2²⁰⁻²². Поливинилхлорид и полиакрилонитрил также проявляют очень ограниченную степень упорядоченности синдиотактического типа.

Полимеры, которым была приписана синдиотактическая структура, были затем получены из других винильных, кислородсодержащих мономеров (метилметакрилатов и др.)²³. Однако, в литературе нет данных о том, что синдиотактические полимеры α -олефинов в настоящее время уже получены.

Много лет назад мы пытались получить синдиотактические поли- α -олефины различными путями, но если для некоторых полимеров, полученных в особых условиях мы тогда и наблюдали некоторые признаки существования кристаллических модификаций, отличающихся от стабильной, изотактической модификации, то кристаллические полимеры α -олефинов синдиотактической структуры, полностью свободные от кристаллической модификации с изотактической структурой, мы получили лишь недавно.

К числу наших первых попыток относится гидрирование полидиенов со звеньями-1,2, имеющих синдиотактическую структуру²⁴. Гидрирование в условиях, в которых не наблюдалась изомеризация главной цепи других стереоупорядоченных (изотактических) полимеров (температура $< 200^\circ$), должно привести к полимерной структуре, соответствующей структуре син-

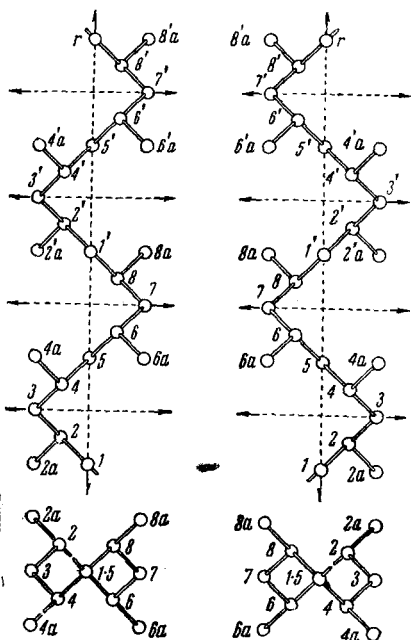


Рис. 13. Синдиотактический полипропилен. Боковой и концевой виды энантиоморфных цепей

диотактического поли- α -бутена.

Однако даже в случае практически полного гидрирования ($> 95\%$) 1,2-синдиотактического полибутадиена был получен аморфный продукт, а не продукт с кристаллической структурой, подобный ненасыщенному полимеру, что можно было предвидеть, если предположить изоморфизм винильной группы с этильной, в соответствующих макромолекулах.

Вероятно, это обусловлено стерическим препятствием этильной группы, большим, чем у винильной группы, которая уже вследствие своих размеров заставляет главную цепь принять конформацию, деформированную по сравнению с плоской, а также тем фактом, что такая структура не будет удовлетворять принципу трансoidной конфигурации связей (Staggered bonds).

Недавно нам удалось приготовить синдиотактический кристаллический полипропилен²⁵ прямым синтезом из пропилена и получить его свободным от изотактической кристалличности. В кристаллическом состоянии он имеет конформацию главной цепи, очень отличающуюся от известной для синдиотактических полимеров (т. е., синдиотактических полибутадиена и поливинилхлорида), с плоскими или почти плоскими структурами цепей. Кристаллическая структура синдиотактического полипропилена интересна²⁶ потому, что его главная цепь имеет особую

конформацию спирали (рис. 13). Период идентичности вдоль оси цепи $= 7,3 \text{ \AA}$, соответствующий 4 мономерным единицам. Это не противоречит тому, что все мономерные единицы структурно эквивалентны. Главная цепь, наряду с дважды перекрученной осью, параллельной оси цепи, имеет две двойных симметричных оси, перпендикулярных оси цепи.

В случае синдиотактического полипропилена такая конформация цепи дает хорошую упаковку; этот факт объясняет, почему точка плавления синдиотактического полимера высока, по аналогии с тем, что имеет место в случае изотактического полипропилена. На рис. 13 приведены две энантиоморфные спирали синдиотактического полипропилена. Характер упаковки этих цепей показан на рис. 14. Что касается других поли- α -олефинов, мы можем предвидеть, что по аналогии с тем, что происходит с изотактическими полимерами, не все синдиотактические полимеры кристалличны.

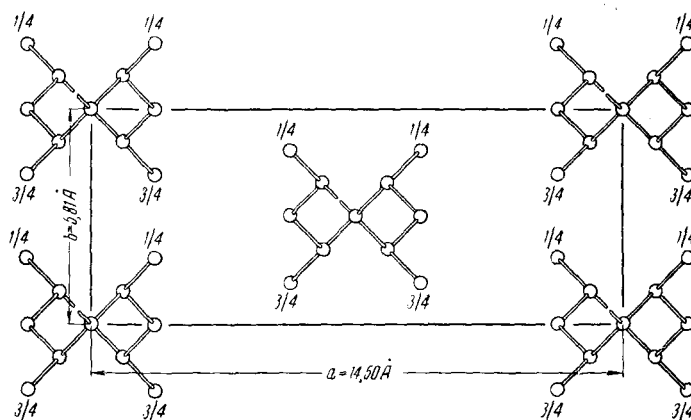


Рис. 14. Вид упаковки синдиотактического полипропилена

Получение синдиотактических кристаллических поли- α -олефинов еще больше расширяет область, которая уже сейчас является комплексом конфигурационных изомеров поли- α -олефинов. Физические свойства изотактических полимеров, особенно термические и механические свойства синдиотактических полимеров, зависят от их пространственной однородности. Различные продукты, заметно отличающиеся друг от друга по физическим свойствам и, вследствие этого также по своему техническому применению, могут быть получены и выделены соответственно их пространственной структуре и однородности. Возможное сосуществование в одной и той же цепи изотактических и синдиотактических кристаллизуемых частей еще более усложняет проблему взаимосвязи между свойствами и пространственной структурой поли- α -олефинов.

ИЗОТАКТИЧЕСКИЕ И СИНДИОТАКТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ ИЗ ВИНИЛЬНЫХ НЕУГЛЕВОДОРОДНЫХ МОНОМЕРОВ

Открытие изотактических и синдиотактических винильных полимеров возбудило во многих исследовательских лабораториях большой интерес к поискам новых стереорегулярных полимеров, происходящих от других типов мономеров.

Предварительные исследования, проведенные Шильдкнехтом с поливиниловыми эфирами^{27, 28}, Прайсом с поли-1,2-эпоксидами²⁹, Гарреттом и Миллером с акрилатами^{30, 31}, Фоксом и Гарреттом с метакрилатами²³,

привели к описанию новых кристаллических полимеров. Мы сами приготовили ряд кристаллических полимеров из винильных мономеров, содержащих кислород, азот, кремний, галогены и т. д. Все они имеют изотактическую структуру и некоторые из них обладали высокой пространственной однородностью³²⁻³⁴.

ТАБЛИЦА 2

*Рентгенографические данные
для некоторых кристаллических изотактических
неуглеводородных полимеров*

Полимер	Ось цепи, Å	Тип спирали *
Поли(алил)-силан	6,45	3 ₁
Поли(аллилтриметилсилан)	6,50	3 ₁
Поли-5-(триметилсилил)пентен-1	6,55	3 ₁
Поливинилметилловый эфир	6,30	3 ₁
Поливинил-изобутилов. эфир	6,50	3 ₁
Поливинил-неопентилловый эфир	6,40	3 ₁
Полиизопропилакрилат	6,50	3 ₁
Поли-трет.-бутилакрилат	6,45	3 ₁
Поли-о-фторстирол	6,63	3 ₁
Поли-р-фторстирол	8,30	4 ₁
Поли-о-метил-р-фторстирол	8,05	4 ₁
Полиметилизобутоксипэтилен	13,77	7 ₂

* Понятно, что наряду с правой спиралью X_n существует также и левая X_{-n} -спираль.

В табл. 2 мы приводим периоды идентичности и типы спиралей, полученные из измерений, для некоторых из таких полимеров³⁵.

Мономеры виниловых эфиров дают кристаллические полимеры с катализаторами различных типов (предпочтительно катионного типа), если они полимеризуются при очень низкой температуре. Обычно стереоспецифичность при применении растворимых ионных катализаторов, ограничена интервалом низких температур от -100° до -35° . Полимеризуя разветвленные алкилакрилаты с гетерогенными катализаторами, мы получили кристаллические полимеры, имеющие высокие температуры плавления и высокую кристалличность, даже при работе при комнатной и несколько более высокой температуре³⁶.

Процессы анионного координационного катализа вообще не позволяют полимеризовать мономеры, содержащие такие атомы как O, N и т. д. с неподеленной электронной парой, вследствие того, что они при ассоциации с катализатором образуют стабильные комплексы. Ряд координационных катализаторов с катионным или промежуточным (между анионным и катионным) характером, действует стереоспецифически на виниловые эфиры или на другие мономеры, которые не полимеризуются с большинством из известных катализаторов Циглера.

ДИИЗОТАКТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

В 1958 г. мы уже описывали^{37, 38} первые диизотактические углеводородные полимеры, полученные полимеризацией дейтеропропенов, точнее, полимеры *цис*- и *транс*-пропена-1d₁ со стереоспецифическими катализаторами, типичными для α -олефинов (α -TiCl₃ — AlR₃). При работе с такими катализаторами в тех же условиях, при которых может наблюдаться хорошая стереоспецифичность α -олефинов, изомеризация двух геометрических изомеров в ходе полимеризации не происходит (по крайней мере в таких размерах, чтобы исказить результаты).

Оба полимера, полученные с *цис*- и *транс*-изомерами, кристаллически, но их ИК-спектры отличаются друг от друга и от ИК-спектра кристаллического полимера, полученного полимеризацией смеси *цис*- и *транс*-1-дейтеропропена-1. Хотя такие полимеры, по данным рентгеновских исследований, имеют одну и ту же кристаллическую решетку и поэтому не могут быть различаемы этим методом, все же отличия, наблюдаемые в ИК-спектрах, позволяют нам установить, что некоторые стереоспецифические катализаторы [такие как $\alpha\text{-TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$] определяют в ходе полимеризации конфигурацию не только третичного атома С в HCCCH_3 -группе, но также и в HCD -группе.

Действительно, различия в ИК-спектрах двух типов кристаллических полимеров, полученных соответственно из *цис*- и *транс*-изомеров, могут быть приписаны только отличающемуся, но пространственно регулярному, расположению атомов дейтерия по отношению к метильной группе.

Как следует из рис. 15, при идентичности структур, определяемой рентгенографически, и при допущении, что оба полимера изотактичны в отношении β -атома углерода в CHCH_3 , возможны две различные регулярные энантиоморфные конформации для CHD -групп.

На рис. 16 схематически представлены два типа цепи способом, принятым ранее для просто изотактических полимеров при предположении, что главная цепь вытянута на плоскости. В одном случае все атомы D расположены по одну и ту же сторону метильных групп, а в другом случае — на противоположной стороне.

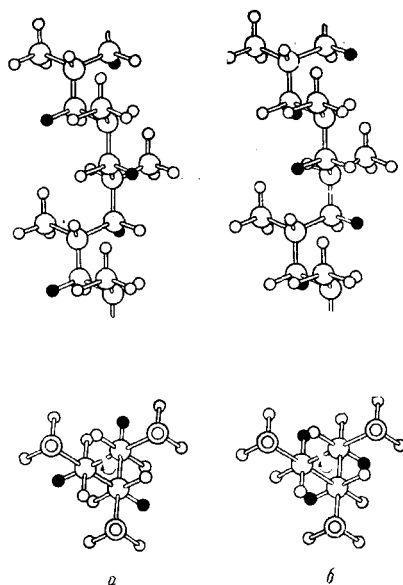


Рис. 15. Боковой и концевой виды цепи диизотактического полипропилена-1d₁: а — трео-поли-1-дейтеропропилен; б — эритро-поли-1-дейтеропропилен

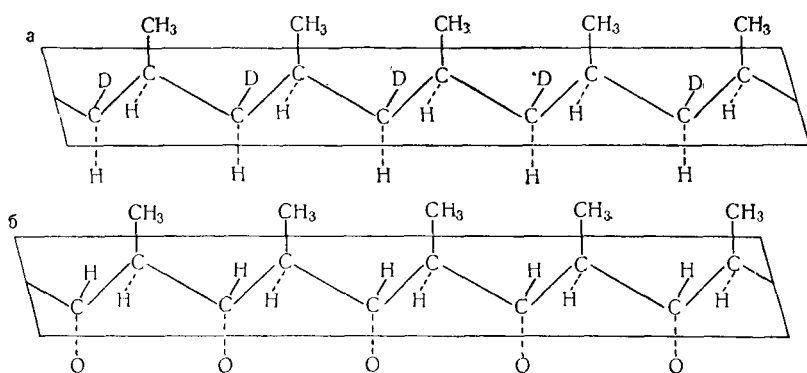


Рис. 16. Схематическое представление диизотактического полипропилена-1d₁: а — трео-поли-1-дейтеропропилен, б — эритро-поли-1-дейтеропропилен

В обоих случаях имеется изотактическая структура для CHD -групп. Поэтому цепь образована из чередований CHD -групп, изотактических между собой, и из CHCH_3 -групп, также изотактических между собой; такие полимеры мы называем «диизотактическими», как имеющие двойную изотактичность в главной цепи.

Для двух различных типов структур мы применили приставки «трео»- и «эритро»-, чтобы различать полимеры, в которых заместитель находится (рис. 16) на той же стороне (а), или на противоположной (в), что и другой заместитель.

В нашем Институте были получены и другие диизотактические полимеры $\text{CHR-CHR}'$ -типа, где R и R' — различные группы³⁹. Для этих полимеров мы смогли показать, что из *транс*-изомера можно получить трео-

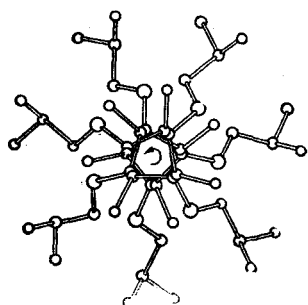
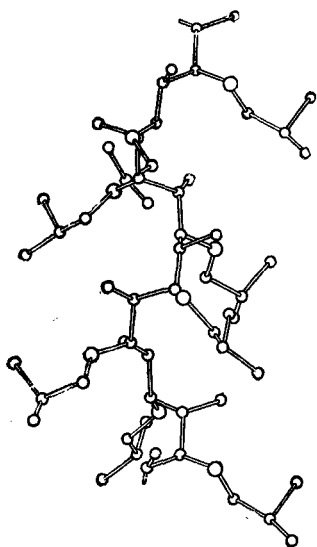


Рис. 17. Боковой и концевой виды цепи кристаллического трео-диизотактического полиметилизобутоксипропилена (тип спирали — 7_2)

диизотактический полимер. На рис. 17 показана конформация цепи с 7_2 -симметрией трео-диизотактического 1-метил-2-изобутоксипропилена, полученного прямым синтезом, со стереоспецифическими катализаторами, действующими на внутреннюю двойную связь. Это соединение является не только первым диизотактическим полимером, обладающим заметным химическим различием у заместителей обоих трет.-атомов углерода, но также первым примером кристаллического изотактического полимера, полученного из мономера, содержащего внутреннюю двойную связь. Действительно, все известные до сих пор изотактические полимеры, главная цепь которых образована исключительно атомами углерода, являлись полимерами из винильных мономеров.

ЯВЛЕНИЯ ИЗОМОРФИЗМА В ОБЛАСТИ ЛИНЕЙНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

В то время как явления изоморфизма в области минеральных и органических (низкомолекулярных) веществ изучались глубоко, те же явления в области макромолекул не исследовались, поскольку число известных кристаллических полимеров, пригодных для систематического изучения, еще очень ограничено.

Открытие новых, важных рядов кристаллических полимеров, которые могут быть получены стереоспецифической полимеризацией, позволило наблюдать различные типы изоморфизма в области макромолекул. Эти явления изоморфизма вызывают непрерывные изменения, в зависимости от состава, и некоторых параметров кристаллической решетки, — подобно тому, как это имеет место в твердых растворах веществ с низким молекулярным весом (рис. 18).

Можно предсказать различные типы изоморфных замещений в решетках кристаллических линейных макромолекул. Здесь мы отметили несколько типичных случаев:

1. ИЗОМОРФИЗМ МАКРОМОЛЕКУЛ

Этот изоморфизм наблюдался в тех случаях, когда макромолекулярные цепи с мало отличающейся химической природой или структурой, имеющие почти один и тот же период идентичности вдоль цепи и не отличающиеся (или отличающиеся очень мало) в своих поперечных размерах, сами упаковываются в той же самой кристаллической решетке, образуя твердые растворы. Например, мы наблюдали изоморфизм в следующих случаях:

а. Изоморфное замещение среди спиральных цепей, имеющих одно и то же направление спирали, но различную ориентацию (вверху или внизу) боковых групп, что имеет место, например в α -олефиновых полимерах (но не во всех). Когда имеется такое замещение, то оно не изменяет боковых размеров решетки⁴.

б. Замещение право-спиральных цепей левоспиральными в противоположность неупорядоченному замещению вызывает образование паракристаллических нестабильных структур (смектическая форма полипропилена), более рыхлых, даже если они имеют тот же период идентичности, что и стабильная форма¹⁷.

в. Твердый раствор полимеров, образованных изотопными атомами,

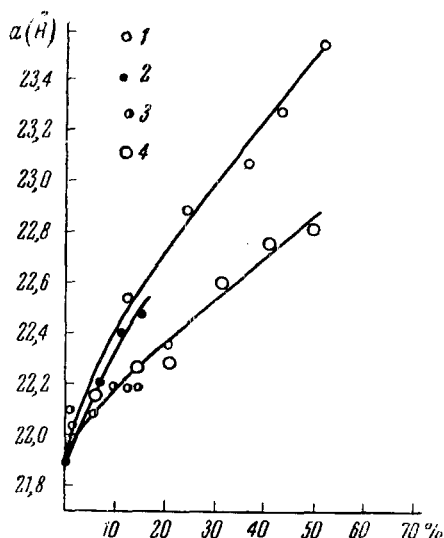


Рис. 18. Изменение константы a изотактического полистирола как функции процентного содержания сополимеризованных единиц различно замещенных стиролов. Кристаллические сополимеры стирола с: 1 — p -метилстиролом; 2 — p -хлорстиролом, 3 — p -фторстиролом, 4 — o -метилстиролом

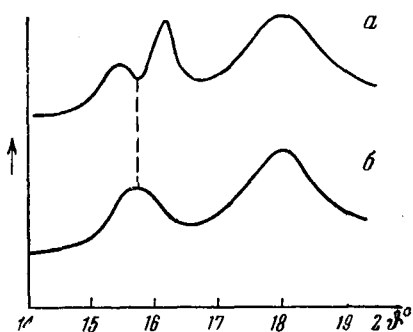


Рис. 19. Рентгеновские спектры (Cu $K\alpha$) порошков: а — механической смеси 50% изотактического полистирола, 50% стирол- p -метилстиролового сополимера (молярная фракция p -метилстирола — 30%); б — той же смеси после плавления и отжига при 180°

разумеется не изменяет постоянные решетки. ИК-спектры твердых растворов полипропилена и полидейтеропропилена представляют непрерывное линейное изменение интенсивности некоторых полос в зависимости от состава полимера.

В противоположность пропилену, дейтеро-пропиленовый сополимер имеет тот же рентгеновский спектр и те же постоянные решетки, но проявляет заметные изменения некоторых полос кристаллическости в ИК-спектрах в зависимости от состава; эти полосы исчезают, когда содержание одного из мономеров находится в интервале от 33 до 67%^{37, 38}.

г. Твердые растворы макромолекул могут быть предсказаны для различных мономеров, характеризующихся одним и тем же типом структуры решетки, тем самым периодом идентичности главной цепи и лишь небольшими различиями в форме и величине боковых групп. Твердые растворы этого типа могли бы быть легко приготовлены, если бы температуры плавления или растворимости обоих полимеров не очень отличались, так что возможно их одновременное выделение в твердом виде из их жидких смесей.

д. Изоморфизм цепей, дающий истинные твердые растворы, наблюдался нами при сокристаллизации цепей гомополимеров и кристаллических сополимеров (например, p -метилстирол), с тем же самым периодом идентичности⁴⁰. Твердые растворы имеют постоянные решетки,

промежуточные между их значениями для применяемого сополимера и для полистирола, в зависимости от их пропорций (рис. 19).

2. ЯВЛЕНИЯ ИЗОМОРФИЗМА У МОНОМЕРНЫХ ЕДИНИЦ

а. Этот очень своеобразный и новый случай *изоморфизма* наблюдается иногда в тех случаях, если сополимеризующиеся мономеры, имеющие слегка различающиеся химическую природу, вид и размеры, в то же время способны давать гомополимеры с аналогичной кристаллической структурой, тем же периодом идентичности и слегка различными постоянными решетками.

В этих случаях нами наблюдалось, что сополимеры также кристаллически и имеют физические свойства, изменяющиеся непрерывно, как функция состава сополимера; например, постоянные решетки являются промежуточными между значениями их для чистых гомополимеров.

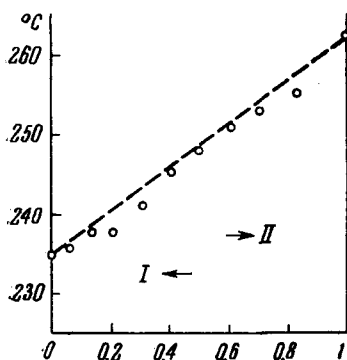


Рис. 20. Температура плавления кристаллических сополимеров стирола и *p*-фторстирола: I — кристаллиты с тройной спиралью, II — кристаллиты с четверной спиралью

В то время как, обычно, введение при сополимеризации неизоморфных мономерных единиц снижает точку плавления, по хорошо известной формуле Флори, до получения аморфных полимеров, здесь наблюдалось, что беспорядочное введение изоморфных единиц вызывает непрерывное изменение точки плавления, которая обычно принимает значения, промежуточные между таковыми для чистых гомополимеров (рис. 20). Регулярное изменение многих физических свойств протекает аналогично наблюдаемому в существующих явлениях изоморфизма, и уже изученных для молекул изоморфных ионов, даже если в описываемых здесь сополимерах мономерные единицы связаны химическими связями и не могут быть разделены физическими средствами, как например, в нормальном твердом растворе изоморфных продуктов. Явление,

которое мы назовем «изоморфизм у мономерных единиц», наблюдалось нами в различных системах, по крайней мере, для определенного интервала составов. В винильных полимерах, по нашему мнению, изоморфные мономерные единицы, присутствующие в одной и той же цепи, также должны иметь ту же самую конфигурацию. Применительно к сополимерам *o*-фторстирола и стирола, имеющим одну и ту же кристаллическую структуру и практически, те же самые постоянные решетки, изоморфизм наблюдается для всех составов. Рентгеновские спектры всегда показывают высокую кристалличность, тогда как ИК-спектры указывают на быстрое уменьшение кристалличности при возрастании содержания компонента, которого было меньше. Исчезновение некоторых ИК-полос, характерных для кристаллов, имеет место при содержании одного из компонентов в интервале между 30 и 70%. Сравнение изменений кристалличности, наблюдаемых ИК- и рентгеновскими методами, позволило нам пополнить наши сведения о соотношении, существующем между структурой и кристалличностью системы, образованной полимерами и различными сополимерами.

В то время как в ИК-спектрах полосы кристалличности обусловлены взаимодействием атомов, принадлежащих к одной и той же цепи, принимающей в кристаллах регулярную конформацию, рентгеновские спектры показывают регулярность упаковки цепей, которая может су-

существовать даже в условиях, если в отдельных цепях наблюдаются небольшие неправильности, обусловленные присутствием различных изоморфных мономерных единиц.

б. Изодиморфизм. Кристаллические модификации наблюдались даже в тех случаях, когда у гомополимеров были различные кристаллические структуры. В случае изотактических полимеров стирола и *p*-фторстирола, например, стабильные модификации гомополимеров обладают различной симметрией. Несмотря на это, сополимеры кристаллически: чем богаче стиролом будет структура стабильной формы изотактического полистирола (тройная спираль), тем богаче *p*-фторстиролом будет структура стабильной формы *p*-фторстирола (двойная спираль). Поэтому здесь будет иметь особый тип изоморфизма, который, по аналогии с тем, что наблюдалось для твердых растворов кристаллических продуктов с низким молекулярным весом, может быть назван «изодиморфизмом». Мы можем предположить возможность существования кристаллической модификации в сополимере для обеих мономерных единиц, даже если она иногда неустойчива (или даже совсем не существует) для одного из двух чистых гомополимеров.

Интересно отметить, что введение монополимерной единицы большего размера (например, *p*-фторстирола, *p*-метилстирола и др., в цепь полистирола) всегда вызывает заметную деформацию постоянных решетки; этот факт не всегда имеет место в противоположном случае, т. е., когда вводится меньшая мономерная единица (например, стирол в цепь поли-*p*-фторстирола).

Образование смешанных кристаллов для системы стирол — *o*-фторстирол возможно вследствие одного и того же периода идентичности и небольшой разницы в размерах атомов фтора и водорода.

Постоянная решетки в направлении оси цепи получается поэтому неизменной, тогда как в направлении, перпендикулярном к цепи, наблюдается небольшое ее изменение.

в. Изоморфизм в системах с кристаллическостью в ограниченном интервале составов. В некоторых случаях мономеры, дающие только аморфные гомополимеры, при сополимеризации с мономерами, дающими кристаллические гомополимеры, могут образовывать кристаллические сополимеры. Это может наблюдаться, если мономерные единицы компонента, гомополимер которого аморфен, присутствует в сополимере в небольшом количестве, даже если последнее достаточно для заметного видоизменения постоянных решетки сополимера по сравнению с таковым для кристаллического гомополимера. Это происходит с изотактическими сополимерами между стиролом и *p*-хлор- или *p*-метилстиролом. Такие кристаллические сополимеры и аморфные гомополимеры были получены при помощи того же механизма полимеризации и при скоростях, лишь слегка отличающихся от скорости полимеризации стирола (рис. 21).

Как мы уже говорили, в высшей степени интересно сравнить при изучении сополимеризации данные по кристаллическости, полученные из рентгеновских и ИК-спектров.

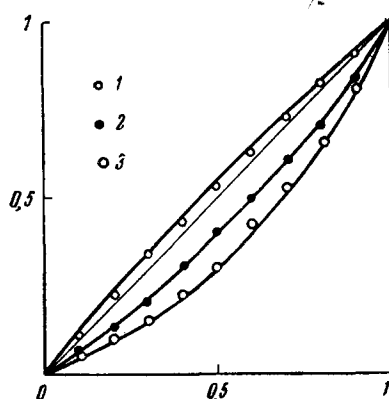


Рис. 21. Сравнение кривых стереоспецифической сополимеризации стирола с различными замещенными стиролами (каталитическая система: хлорид титана — триэтилалюминий; температура 40°). M_2 : 1 — *p*-метилстирол; 2 — *p*-фторстирол; 3 — *p*-хлорстирол

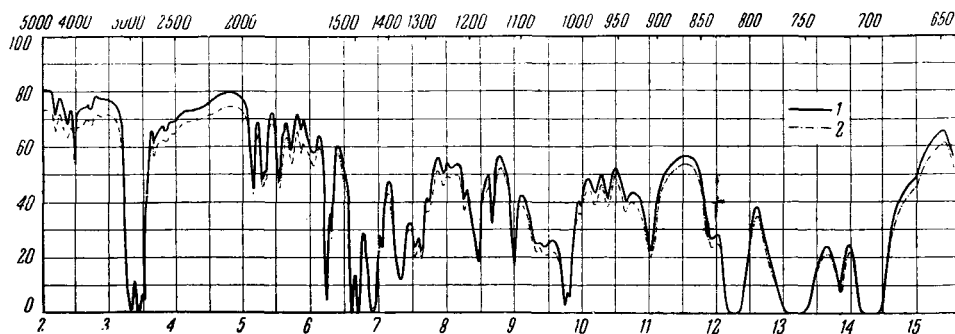


Рис. 22. ИК-спектры сополимера стирол — *p*-метилстирол с мол. содержанием *p*-метилстирола 35%. 1 — до отжига; 2 — после отжига

Что касается ИК-спектров (рис. 22), то многие полосы, характерные для кристаллов, происходят от регулярных взаимодействий между атомами, принадлежащими к одной и той же цепи, которая обычно имеет правильную конформацию только в кристаллах. ИК-кристалличность, однако, не зависит от правильности упаковки в трехмерной решетке, вследствие того, что взаимодействия между атомами, принадлежащими к различным цепям, имеют ограниченное влияние на полосы, отвечающие кристалличности, по крайней мере, в обсуждаемом интервале длин волн. Наоборот, в случае рентгеновских спектров (рис. 23) определенные рефлексы возможны только если происходит регулярная упаковка цепи в трехмерной кристаллической решетке. Кристаллы, образованные твердым раствором цепей различных гомополимеров, должны также иметь ИК-полосы кристалличности каждой цепи. Наоборот, кристаллические сополимеры различных изоморфных единиц дают

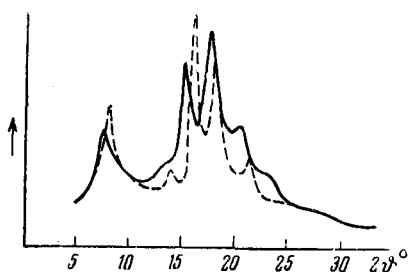


Рис. 23. Сравнение рентгеновских спектров (Cu Kα) порошков изотактического полистирола (пунктир) и сополимера стирола с *p*-метилстиролом (мол. фракция метилстирола 43%)

типичные рентгеновские спектры кристаллических полимеров, когда имеется хорошая боковая упаковка цепей (рис. 23), между тем ИК-полосы, свойственные кристаллическим участкам, по крайней мере, в изученной нами области исчезают (рис. 22), вследствие беспорядка, вызванного случайным распределением мономерных единиц в отдельных цепях.

Таким образом, открыто новое, широкое поле для исследований с целью количественного определения факторов, регулирующих явления изоморфизма и изодиморфизма в макромолекулах. Вышеупомянутые явления оказываются более сложными, чем хорошо известные явления для низкомолекулярных веществ.

СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ВЫСОКОЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ОДНОРОДНОСТЬЮ (STERIC PURITY)

В полимерах, в которых мономерные единицы могут проявлять стереоизмерию, пространственная однородность полимерных цепей сильно влияет на кристаллические и многие другие физические свойства, со-

бенно механические. Поэтому в ходе полимеризации со стереоспецифическими катализаторами важно определять факторы, влияющие на пространственную однородность стереорегулярных полимеров. Мы не будем описывать известные теперь методы фракционирования, которые недавно были усовершенствованы с целью более быстрого получения точной характеристики стереорегулярных полимеров. Позволю себе лишь напомнить, что для более точной характеристики изотактических стереоблочных полимеров, для которых в отношении растворимости может наблюдаться влияние конкуренции между молекулярным весом и пространственной однородностью на растворимость, нами был предложен оправдавший себя процесс хроматографического фракционирования. По этому методу в качестве адсорбента используют кристаллический полимер того же типа, что и подлежащий фракционированию, но имеющий более высокую точку плавления и не растворимый в растворителях, применяемых для фракционирования полимеров, пространственно менее однородных.

Для фракционирования изотактического стереоблочного полипропилена мы применяли как адсорбент изотактический полипропилен, нерастворимый в кипящем *n*-октане. Этот адсорбент предпочтительно фиксирует макромолекулы, содержащие более длинные изотактические участки, вследствие явления эпитактической адсорбции на поверхностях кристалла⁴¹. Указанным методом, исходя из полимерной фракции, полученной простым экстрагированием растворителями, мы смогли отделить макромолекулы с более высоким молекулярным весом, но с меньшей пространственной однородностью от макромолекул с более высокой кристалличностью, но с более низким молекулярным весом⁴².

Из данных изучения поли- α -олефинов и полидиенов, которые мы называли «стереоблочными»⁴², следует, что их меньшие степени кристалличности и их более низкие точки плавления не всегда могут быть интерпретированы для определенных типов сырых полимеров, как результат статистического распределения стерических иррегулярностей (например, инверсия конфигурации) в цепи, которая образована мономерными единицами с той же пространственной конфигурацией.

Структура, приписанная нами несколько лет назад стереоблочным макромолекулам, была расшифрована для некоторых полимеров последующими исследованиями. Указанные стереоблочные макромолекулы в действительности образованы непрерывным рядом участков цепи, отличающихся друг от друга по своим конфигурациям. Это соответствовало интерпретации, которую мы дали механизму процесса ответственного за инверсии пространственных конфигураций мономерных единиц в макромолекуле полипропилена, полученного в присутствии гетерогенных катализаторов, содержащих активные центры с различной активностью и обладающие возможностью энантиоморфных конфигураций.

Действительно, мы наблюдали, что пространственная однородность, в особенности у сырых полимеров, уменьшалась при небольшой концентрации мономера.

Это может быть интерпретировано, если предположить, что растущая молекула может переходить путем дезассоциации и последующего явления ассоциации от одного активного центра к другому⁴⁸. Скорость этого процесса связана как некоторый процесс переноса цепи с концентрацией металлоорганического соединения в растворе.

Кроме того, при помощи ИК-спектров мы наблюдали, что участки полипропиленовых цепей, которые не кристаллизуются, могут быть двух различных типов: 1) некоторые из них характеризуются большим числом пар соседних мономерных единиц с одной и той же пространственной конфигурацией; 2) другие же, присутствующие в полимерах и имеющие синдиотактическую структуру, характеризуются большим числом пар с противоположными стерическими конфигурациями⁴⁷.

Полимеризуя диены или мономеры, содержащие атомы с неподеленной парой электронов, можно проводить стереоспецифическую полимеризацию даже без твердого кристаллического компонента в каталитической системе, а иногда даже — с полностью растворимыми катализаторами, особенно если реакция ведется при низкой температуре. Это имеет место, например, при полимеризации бутадиена в 1,2-изотактический и синдиотактический полимеры, при полимеризации виниловых эфиров и акрилатов в изотактические полимеры³²⁻³⁴. В этих случаях причины низкой стереоспецифичности могут иметь различную природу.

ТАБЛИЦА 3

Температуры плавления линейных *цис*-1,4-полибутадиенов, имеющих различную пространственную чистоту ($\Delta H_u = 2,000$ кал/мономерн. ед.)

<i>цис</i> -1,4-мономерных единиц	Вычисл. точка плавления, °C
100	+1
98,5	0
95	-3
90	-7
85	-11
80	-15
75	-19

Примечание: Вычисленные данные учитывают только те иррегулярности, которые обусловлены присутствием вдоль полимерной цепи *транс*-1,4-бутадиеновых единиц или бутадиеновых единиц со структурой-1,2.

Одна из наиболее существенных, но не единственная, может состоять в химической загрязненности каталитического комплекса.

Например, имеются каталитические системы, приготовленные из одних и тех же реагентов, которые, в зависимости от соотношения компонентов и условий процесса, дают изотактический или синдиотактический полибутадиены или макромолекулы обоих типов и одновременно — атактические макромолекулы¹⁹⁻²².

Что касается полибутадиена, с высоким содержанием *цис*-1,4-полимера, то распределение пространственных неоднородностей имеет большее значение, чем сама пространственная однородность.

Некоторые каталитические системы [полученные, например, из TiI_4 и $Al(C_2H_5)_3$]⁴⁵, дают упорядоченные сополимеры мономерных единиц с различными конфигурациями; вследствие чего, в этом случае и полимеры, имеющие высокое содержание *цис*-1,4-единиц (~93%), также имеют низкую температуру плавления (от -8 до -10°).

Что касается содержания *цис*-1,4-единиц в полибутадиенах, то приведенные здесь данные были определены методом, недавно разработанным в нашем институте⁴⁶.

Имеются другие каталитические системы, приготовленные из других галлоидных соединений титана⁴⁷, дающие смеси макромолекул; некоторые из них почти полностью *транс*-1,4, тогда как другие — почти целиком *цис*-1,4. Даже если сырые полимеры имеют низкий процент *цис*-1,4-единиц, можно посредством фракционирования растворителями выделить макромолекулы, очень богатые *цис*-1,4-единицами (92—95%); эти макромолекулы плавятся около 0° и быстро кристаллизуются при растяжении, даже при температурах выше комнатной и в довольно высоковулканизованном состоянии⁴⁸.

В указанном случае можно предполагать, что пространственные неоднородности не распределены статистически вдоль цепей, и это позволяет существовать в макромолекулах достаточно длинным участкам, содержащим *цис*-1,4-единицы, для того чтобы иметь точку плавления, очень близкую к той, которая имеется у пространственно-однородного полимера⁴⁹.

Благодаря этим результатам, мы смогли установить большое значение распределения стерических неоднородностей. Мы предприняли систематическое исследование полимеризации бутадиена, чтобы усовершенствовать высоко-селективные и стереоспецифические катализаторы. В результате, в Институте Донегани, в Новаре и в Миланском политехникуме были синтезированы сырые полимеры, очень богатые *цис*-1,4-единицами. Точки плавления сырых полибутадиенов с содержанием

цис-1,4-единиц более 99% была около $+1^\circ$, а энтальпия плавления составляла ~ 2000 кал/моль⁴⁹.

Насколько можно судить по литературным данным как для *транс*-1,4-, так и для *цис*-1,4-полибутадиенов мы можем в настоящее время получать со стереоспецифическими катализаторами сырые полимеры пространственно более однородные ($>99\%$), чем натуральный каучук (пространственная однородность $\sim 97\%$) и чем синтетические полиизопрены.

Повышение пространственной однородности связано не только с изменением некоторых свойств, но и с появлением новых и очень интересных свойств, типичных для очень пространственно-однородных полимеров.

В случае *цис*-1,4-полибутадиенов лишь присутствие длинных участков цепей, пространственно однородных, позволяет получить вулканизированные продукты, которые в отсутствие усилителей проявляют эластические свойства, подобно натуральному каучуку^{37, 38}. Заметно возрастает модуль эластичности при возрастании деформации, даже в широком интервале температур выше комнатной. Это изменение обусловлено кристаллизацией цепей под напряжением, располагающихся параллельно. В некоторых интервалах температур динамические свойства *цис*-1,4-полибутадиенов лучше, чем у *цис*-1,4-полиизопренов.

Оценивая результаты исследований в области стереоспецифической полимеризации, полученные за пять лет, испытываешь удовлетворение от того, что наука о химии макромолекул прогрессирует в ритме, не уступающем тому, который можно наблюдать в других отраслях науки. В области синтетических каучуков и текстильных волокон некоторые новые продукты уже нельзя считать только заменителями природных соединений (применение которых оправдано только экономическими соображениями); в действительности эти новые продукты представляют собой качественный прогресс, так как имеют свойства, отвечающие нуждам новых и очень важных видов применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Mazzanti, Lecture presented at the Intern. Conference on Coordination Chemistry, London, April, 1959. Tetrahedron, в печати.
2. G. Natta, G. Mazzanti, U. Giannini, S. Cesca, Lecture presented at the XVII Intern. Congress of Pure and Applied Chemistry, Munich, August, 1959.
3. G. Natta, P. Corradini, там же.
4. G. Natta, Lecture presented at the 133-rd National Meeting of Amer. Chem. Soc., San Francisco, April 1958, J. Polymer Sci. в печати.
5. G. Natta, P. Corradini, Nuovo Cimento, paper No 1, в печати.
6. F. C. Franck, A. Keller, A. O'Connor, Phil. Mag., **4**, 200 (1958).
7. G. Natta, P. Corradini, Makromol. Chem., **16**, 77 (1955).
8. G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, Rend. Accad. Naz. Lincei, **19**, 404 (1955).
9. G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, Makromol. Chem., **21**, 240 (1956).
10. G. Natta, P. Corradini, M. Cesari, Rend. Accad. Naz. Lincei, **21**, 365 (1956).
11. G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, Nuovo Cimento, в печати.
12. S. W. Bunn, Proc. Roy. Soc., **180**, 67 (1942).
13. G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, Gazz. Chim. Ital., **89**, 784 (1958).
14. G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, Makromol. Chem., **28**, 253 (1958).
15. G. Natta, D. Sianesi, Rend. Accad. Naz. Lincei, **26**, 418 (1959).
16. G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, Makromol. Chem., **21**, 240 (1956). Nuovo Cimento, в печати.
17. G. Natta, M. Peraldo, P. Corradini, Rend. Accad. Naz. Lincei, **26**, 14 (1959).
18. G. Natta, P. Corradini, J. Polymer Sci., **20**, 251 (1956).
19. G. Natta, L. Porri, G. Zanini, L. Fiori, Chimica Ind., **41**, 526 (1959).
20. G. Natta, Porri, P. Corradini, D. Morero, Rend. Accad. Naz. Lincei, **20**, 560 (1956).
21. G. Natta, L. Porri, G. Zanini, A. Palvarini, Chimica Ind., **41**, 1163 (1959).
22. G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, Rend. Accad. Naz. Lincei, **23**, 363 (1957).
23. T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. E. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroupe, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1768, (1958).

24. G. Natta, L. Porri, неопубликованное сообщение.
25. G. Natta, P. Corradini, I. Pasquon, M. Peraldo, M. Pegoraro, неопубликов. сообщение.
26. G. Natta, P. Corradini, неопубликов. сообщение.
27. C. E. Schildknecht, A. O. Zoss, C. McKinley, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 180 (1947).
28. C. E. Schildknecht, S. T. Gross, H. R. Davidson, J. M. Lambert, A. O. Zoss, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2104 (1948).
29. C. C. Price, M. Osgan, R. E. Hughes, C. Shambelan, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 690 (1956).
30. D. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. Kincaid, C. L. Leverque, A. Spell, J. D. Stroupe, W. H. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1007 (1959).
31. M. L. Miller, C. E. Rauhut, там же, **80**, 4115 (1958).
32. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, *Chim. a. Ind.*, **40**, 813 (1958).
33. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, *J. Polymer Sci.*, **31**, 181 (1958).
34. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, U. Giannini, S. Cesca, *Angew. Chem.*, **71**, 205 (1959).
35. P. Corradini, T. W. Bassi, неопубликованное сообщение.
36. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, неопубликованное сообщение. 1958
37. G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **25**, 424 (1956).
38. G. Natta, Lecture presented at the XV Ann. Techn. Conference of the Soc. Plast. Engineers, Stereospecific Polymers Session, N. Y., Jan. SPE Journ., **15**, 373 (1959).
39. G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, G. Bressan, P. Corradini, I. W. Bassi, P. Ganis, неопубликованное сообщение.
40. G. Natta, P. Corradini, D. Sianesi, D. Morero, то же.
41. G. Natta, M. Pergoraro, M. Peraldo, *Ricerca Sci.*, **28**, 1473 (1958).
42. G. Natta, M. Mazzanti, G. Crespi, G. Moraglio, *Chimica e Ind.*, **39**, 275 (1957).
43. G. Natta, I. Pasquon, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **26**, 617 (1950).
44. G. Natta, M. Peraldo, неопубликованное сообщение.
45. G. Kraus, J. N. Short, V. Thornton, *Rubber and Plast. Age*, **38**, 880 (1957).
46. D. Morero, A. Santambrogio, L. Porri, F. Ciampelli, *Chimica e Ind.*, **41**, 758 (1959).
47. G. Natta, L. Porri, A. Mazzei, D. Morero, там же, **41**, 398 (1959).
48. G. Natta, G. Crespi, Corradini, неопубликованное сообщение.
49. G. Moraglio, неопубликованное сообщение.
50. C. Longiave, C. F. Croce, F. Castelli, *Итал. пат.* 592477 (6/XII, 1957).

n- 4272