

УДК 541.128.1 + 542.952 + 66.095.264

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

В. П. Мардыкин, А. М. Антипова и П. Н. Гапоник

Статья представляет собой обзор литературных и патентных публикаций, относящихся к процессам полимеризации олефиновых углеводородов и их некоторых производных. Рассмотрен механизм действия и специфичность катализитических систем, содержащих главным образом эфиры и амины. В статью включен небольшой раздел по системам на основе эфиратов алюминийалкилов.

Библиография — 236 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	24
2. Полимеризация α -олефинов	25
3. Полимеризация диеновых углеводородов	30
4. Полимеризация и сополимеризация других мономеров	33
5. Катализитические системы на основе эфиратов алюминийорганических соединений	35

1. Введение

Катализитические системы на основе металлоорганических соединений (а среди них катализаторы Циглера — Натта) нашли широкое применение в полимеризации олефиновых и диеновых углеводородов. Указанные катализаторы наряду с высокой активностью в ряде случаев обладают так называемой стереоспецифичностью, т. е. в их присутствии получаются полимеры с определенной микроструктурой (изотактические, синдиотактические, *цис*- и *транс*-изомерные структуры). С целью повышения стереоспецифического действия катализаторов Циглера — Натта, т. е. увеличения выхода структур, обладающих наиболее ценными в практическом отношении физико-механическими свойствами, был предложен ряд трехкомпонентных катализаторов.

Введением третьего компонента регулируется молекулярный вес полимера и достигается повышение скорости процесса полимеризации, улучшение теплообмена, устраняется налипание полимера на стенках реактора, валу и лопастях мешалки, обеспечивается применение менее опасных компонентов¹⁻⁹. Третий компонент увеличивает селективность катализитической системы при димеризации α -олефинов¹⁰⁻¹² и циклоолигомеризации диенов^{13, 14}. Кроме того, модифицированные системы могут оказаться наиболее подходящими для полимеризации мономеров, содержащих гетероатом в заместителе⁸. И, наконец, модификация циглеровских катализаторов является одним из методов, способствующих выяснению деталей механизма и природы стереоспецифической полимеризации.

В литературе освещены некоторые вопросы, связанные с эффектом модификации металлоорганических катализаторов различными соединениями^{9, 15-24}, в том числе нуклеофильного²⁵⁻³⁶, и электрофильного^{9, 29} характера, ароматическими углеводородами^{29, 34, 37}, а также с применением комплексов этих соединений с одним из компонентов катализитической системы^{28, 38-43}. Имеются также данные о влиянии примесей, содержащихся в катализаторе, растворителе и мономере на процесс по-

лимеризации^{9, 44–52}. Однако накопившийся к настоящему времени значительный экспериментальный материал не нашел еще систематического отражения в обзорной литературе, в связи с чем нами предпринята попытка восполнить этот пробел. В настоящем обзоре рассматриваются системы, содержащие в качестве третьего компонента органические соединения.

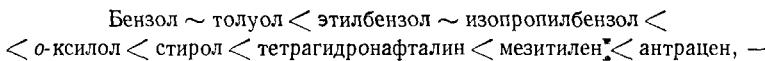
2. Полимеризация α -олефинов

Наибольшее применение в качестве модифицирующих добавок для полимеризации α -олефинов получили электронодонорные соединения: простые^{1–4, 53–59} и сложные^{59–61} эфиры, амины^{62–66}, сульфиды^{67–68}, фосфины⁶⁹ и некоторые другие O-, N-, S-, P-содержащие соединения^{70–80}. Часто для этой цели используются растворители или их смеси^{9, 81}; особо следует отметить применение неректифицированных углеводородов в качестве растворителей⁵.

Опубликованные данные свидетельствуют о сложном характере влияния добавок как на активность и стереоспецифичность катализатора, так и на молекулярный вес получаемых полимеров^{33, 35, 82–85}. К рассмотрению механизма действия добавок исследователи часто подходят с различных точек зрения, причем существуют противоречивые мнения^{25, 34, 39, 86}. Последнее усугубляется еще и тем, что оценка эффекта модификации проводится не при одинаковых условиях эксперимента (различное количество добавок, различный порядок введения компонентов и др.).

Разуваев с сотр. показали, что при полимеризации пропилена в присутствии катализатора $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$ количество вводимых добавок существенно сказывается на активности катализатора и молекулярном весе полимера^{29, 37, 86–88}. Найдено⁸⁷, что при соотношении $Al:Ti=3:1$ по мере роста отношения амин : $TiCl_3$ до 1 резко (в 2–3 раза) увеличивается молекулярный вес полимера (при обычном выходе). Полученные результаты привели авторов к выводу о том, что образующиеся комплексы препятствуют обрыву цепи, но не влияют на стадию роста. Уменьшение молекулярного веса и выхода полимера, наблюдаемое при превышении эквимолярного отношения амин : $TiCl_3$, объясняется связыванием избыточного количества амина с $Al(C_2H_5)_3$. Не обнаружено заметного влияния порядка введения компонентов на результаты опытов. Действие диоксана, дифенилсульфида и пиридина, количества которых варьировались в пределах отношения добавка : $TiCl_3$ от 0 до 1, вполне аналогично действию аминов, однако в присутствии диоксана и пиридина, заметно возрастала скорость процесса⁸⁶. Стереоспецифичность катализатора менялась при этом незначительно.

Добавки ароматических углеводородов, проявляющих электронодонорные свойства⁸⁹, вызывают эффект, в принципе не отличающийся от эффекта других нуклеофильных соединений^{29, 37}. Небольшие количества ароматических соединений (бензол, нафталин, антрацен, дифенил, стирол) ускоряют полимеризацию пропилена, в то время как большие — ингибируют. По промотирующему действию эти соединения располагаются в ряд:



что согласуется с порядком их расположения по уменьшению величины ионизационного потенциала³⁷.

Активаторами могут служить и ненасыщенные алифатические и алициклические углеводороды^{90–94}, диены же часто выступают как эф-

фективные ингибиторы реакций полимеризации^{93, 94}. Медведев с сотр. установили⁹³, что по способности к снижению скорости полимеризации этилена непредельные соединения располагаются в следующий ряд:

бутадиен > изопрен > стирол, изобутилен > α -метилстирол

Минскер⁹⁵ объясняет эффект модификации катализаторов Циглера — Натта определенным количеством полярных соединений (амины, эфиры, сульфиды) следующим образом. Реагирующие молекулы мономера испытывают одновременное воздействие двух противоположных по своей природе компонентов — электронодонорного ($TiCl_3$) и электроноакцепторного (AlR_3). В связи с этим по мере увеличения количества добавки лимитирующая роль может оказаться переданной от одной стадии к другой (например, от акцепторной к донорной и наоборот). Вследствие этого добавка при одной концентрации будет выступать в роли промотора, а при другой — ингибитора.

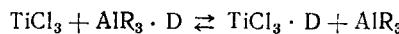
Веселы⁹⁶ нашел, что трибутиламин увеличивает молекулярный вес полимера и не влияет на скорость полимеризации пропилена в присутствии системы $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$. Действие амина в этом случае обусловлено его адсорбцией на каталитических центрах. Вследствие этого защищенный активный центр не может бытьdezактивирован посторонними соединениями (примеси, растворитель). Исследован ряд O-, N- и S-содержащих соединений⁹⁷ в аналогичном процессе. Оказалось, что если донор образует с AlR_3 прочный комплекс, то по понижению скорости полимеризации можно судить об уменьшении концентрации AlR_3 , способного давать на поверхности активный центр. При высокой концентрации алюминийалкила небольшие количества доноров повышают скорость полимеризации, а при низкой — уменьшают. Эффект добавок зависит от последовательности дозировки компонентов катализатора.

Позднее Амброж и Гамржик^{94, 98} сообщили, что доноры, способные образовывать ониевые соли, являются промоторами для катализаторов с малой удельной поверхностью. Трибутиламин, например, повышал скорость полимеризации пропилена вдвое. При этом увеличивалась степень изотактичности полипропилена и снижался выход аморфной фракции. Кроме того, Кодама и Атараси⁸ наблюдали повышение температуры плавления и плотности полипропилена, полученного с использованием системы $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$ — эфир (амин), по сравнению с полимером, синтезированным на двухкомпонентной системе. Промотирующее действие исследованных ими веществ изменялось в зависимости от их количества, проходя во всех случаях через максимум.

С целью выяснения механизма действия аминов в процессе полимеризации на системе $TiCl_3$ — алюминийалкил Миловская и Долгопольская⁹⁹ изучили характер распределения триэтиламина между основными компонентами катализатора в отсутствие мономера. Было установлено, что алюминийорганическое соединение в комплексе с амином неактивно в реакции полимеризации. При одновременном введении всех компонентов происходит преимущественное взаимодействие амина с алюминийалкилом, а не с $TiCl_3$. Повышение молекулярного веса полимера в присутствии аминов, по мнению авторов, обусловлено образованием устойчивого комплекса с первичным алюминийалкилом, содержащимся в растворе и способным вытеснить полимерную цепь с каталитической поверхности. Подобное же объяснение уменьшения активности и повышения стереоспецифичности катализатора $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$ в присутствии $SeOCl_2$ дано в работе¹⁰⁰.

Иначе рассматривают механизм действия электронодонорных соединений Пирогов и Чирков³⁹, считая $TiCl_3$ достаточно сильной апротонной

кислотой, участвующей в обменной реакции:



По мнению авторов, трехкомпонентные системы содержат не менее пяти соединений: TiCl_3 , AlR_3 , $\text{TiCl}_3 \cdot \text{D}$, $\text{AlR}_3 \cdot \text{D}$ и D , причем их относительные количества изменяются в ходе опыта, влияя на активность и стереоспецифичность катализатора. Энергия активации для модифицированных систем выше, чем для двухкомпонентной системы $\text{TiCl}_3 - \text{AlR}_3$: значения $E_{\text{акт}}$ (в ккал/моль) в случае добавок эфира 14, дифениламина 19,5; пиридина 20; диэтиламина 23, а без добавок $E_{\text{акт}}$ составляет 11,6 ккал/моль. Таким образом, $E_{\text{акт}}$ увеличивается с возрастанием основности донора. Если оба компонента применяются в виде комплексов с основанием Льюиса, то системы неактивны.

Закономерности, найденные Пироговым и Чирковым, подтверждаются результатами, полученными в работах^{28, 101}. Реакция обменного координирования алюминийалкила с донором доказывается, по мнению Помогайло, Матковского и др. тем фактом, что система $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - (\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_2\text{AlCl}$ более активна, чем система $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$. Так как прочность комплексных соединений для одного и того же лиганда определяется силой кислот Льюиса, изменяющейся для алюминийорганических соединений в ряду¹⁰²:



то в реакции вытеснения свободного VCl_4 из комплекса $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ дизобутилалюминийхлорид оказался более активным, чем триизобутилалюминий.

Большую стабильность трехкомпонентных систем во времени по сравнению с двухкомпонентными авторы объясняют координированием амина с алюминийалкилами. Последнее является также фактором, повышающим молекулярный вес полиэтилена.

Серьезного внимания заслуживают исследования Бура^{34, 82, 103, 104} по влиянию аминов на полимеризацию пропилена под действием катализатора Циглера — Натта и $\text{TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Основную роль в стереоспецифичности катализатора автор отводит характеру поверхности гетерогенной фазы. Предполагается, что активными центрами являются «открытые» атомы Ti и что на поверхности TiCl_3 существуют изолированные центры различной стереоспецифичности. Последнее обусловлено различным окружением атомов Ti , расположенных в разных частях кристалла (углах, ребрах, плоскостях), атомами хлора. Это придает центрам различную способность к координации молекул α -олефинов. На основании экспериментальных данных^{82, 104} влияние триэтиламина на скорость полимеризации, изотактичность и молекулярный вес полимера схематически можно представить следующим образом (рис. 1).

A — Рост стереоспецифичности и падение конверсии в этой области обусловлены связыванием нестереоспецифических центров, которые наиболее открыты и доступны, а также более «кислотны»; *B* — постоянство стереоспецифичности и рост конверсии происходит за счет увеличения активности оставшихся более стереоспецифических центров при адсорбции амина рядом с ними (на атоме хлора); *B* — при больших концентрациях амина постоянство стереоспецифичности и уменьшение конверсии вызывается дезактивацией стереоспецифических центров.

Доноры по характеру их влияния Бур^{34, 103} делит на две группы. В первую группу объединены вещества, уменьшающие число активных центров за счет координации с «открытыми» атомами титана. Они всегда повышают кристалличность, удельный прирост которой зависит от при-

роды донора и его концентрации (основания Льюиса, азулены, ароматические соединения и олефины). Ко второй группе относятся соединения, снижающие конверсию при малых концентрациях вследствие связывания активных центров, а при высоких — активирующие их (некоторые алифатические и гетероциклические амины, фосфины и азулены). Из резуль-

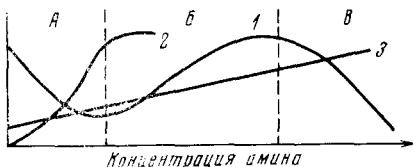


Рис. 1. Зависимость степени превращения (1), стереоспецифичности катализатора (2) и молекулярного веса полипропилена (3) от концентрации амина

большими молекулами (три-*n*-октиламин) также активируют катализатор, т. е. стерический фактор не имеет большого значения.

Как показано в ряде работ^{32, 105-110}, не активная при полимеризации пропилена двухкомпонентная система $TiCl_3-C_2H_5AlX_2$ в случае добавок донорного типа становится стереоспецифической¹¹¹. В качестве активных добавок исследованы амины, амиды, эфиры, ониевые соли, фосфины, сульфиды^{32, 105, 110}. Применяя в качестве третьего компонента гексаметилентриамид фосфорной кислоты (ГМТФ), Кувер¹¹⁰ показал, что скорость полимеризации пропилена и стереоспецифичность катализатора имеют максимум при отношении ГМТФ : $C_2H_5AlX_2$ равном 0,6—0,7. Полимеризация не идет как в отсутствие ГМТФ, так и в его присутствии в количествах, больших чем эквимолярное. Такое же поведение характерно для всех сильных оснований, в то время как в случае слабых оснований система активна при любых количествах донора¹⁰⁹.

Согласно данным работ^{105, 108, 109, 111, 112}, стереоспецифичность систем $TiCl_3-C_2H_5AlX_2-D$ аналогична стереоспецифичности системы $TiCl_3-(C_2H_5)_2AlX$. Эти результаты обусловлены реакцией диспропорционирования (дисмутации) $C_2H_5AlX_2$ в присутствии оснований Льюиса с образованием свободного $(C_2H_5)_2AlX$, дающего активные центры:



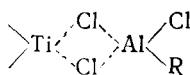
Протекание такой реакции подтверждено криоскопическими измерениями и выделением R_2AlX из продуктов реакции¹⁰⁸. К такому же выводу пришли и авторы¹¹³, исследовавшие реакцию $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ (т. е. $(C_2H_5)_2AlCl$ и $C_2H_5AlCl_2$) с донором (пиридин, ди-*n*-бутиловый эфир), а также полимеризацию пропилена на $TiCl_3-(C_2H_5)_3Al_2Cl_3-D$.

Однако, как указывает Кувер³², механизм образования активных центров сложнее, чем рассмотренный выше, и не может быть сведен только к реакциям индивидуальных компонентов. В подтверждение он приводит экспериментальные данные³³. Так, многие соединения с высокой комплексообразующей способностью (диоксан, тетрагидрофуран) в сочетании с $TiCl_3$ и $RAIX_2$ не эффективны при полимеризации пропилена. Методом ИК-спектроскопии не было найдено заметных количеств $(C_2H_5)_2AlCl$ в бензольных растворах $C_2H_5AlCl_2$ и ГМТФ.

Считается¹¹⁰, что донор образует комплекс с алкилалюминийдигалогенидом такого вида, что активный центр содержит углеводородный

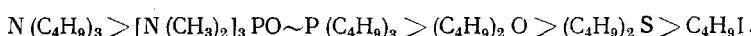
результатов термометрического титрования катализитических систем донорами следует, что в случае веществ первой группы выделения тепла не происходит, в то время как для второй группы тепловой эффект (экзотермический) соответствует эффективности донора как активатора полимеризации. Следует подчеркнуть, что механизм процесса активации Бур связывает с адсорбцией амина на поверхностных атомах хлора, а не титана, причем главная роль отводится именно адсорбции, а не координации, так как амины с

мостик. В отсутствие же третьего компонента возникает димерная структура с галоидным мостиком:



Надо отметить, что система $\beta\text{-TiCl}_3\text{---C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2\text{---ГМТФ}$ более стереоспецифична, чем системы $\beta\text{-TiCl}_3\text{---Al(C}_2\text{H}_5)_3$ и $\beta\text{-TiCl}_3\text{---(C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ^{32, 114}. По мере увеличения стереоспецифичности катализатора сужается молекулярно-весовое распределение полипропилена. Вообще, третий компонент во многих случаях способствует более узкому молекулярно-весовому распределению¹¹⁴⁻¹¹⁶.

В отличие от систем $\text{TiCl}_3\text{---AlR}_3\text{---D}$, активность которых растет с уменьшением основности донора: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} > \text{N}(\text{CH}_3)_3 > \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, в системе с участием RAIX_2 наблюдается обратная зависимость^{32, 107}: активность катализитической системы уменьшается в ряду



В более поздней работе⁹⁸ для системы $\text{TiCl}_4\text{---Al(C}_2\text{H}_5)_3$ получены другие результаты, указывающие на отсутствие прямой связи между донорными свойствами добавок и их влиянием на полимеризацию пропилена. На системе $\text{TiCl}_3\text{---(C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ — эфир (амин) с увеличением длины радикала эфира скорость полимеризации пропилена возрастает, несколько увеличивается молекулярный вес полимера и снижается стереоспецифичность катализатора⁵⁷.

Также чувствительна к донорной силе основания Льюиса и катализическая система $\text{VCl}_4\text{---(C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, активность и стереоспецифичность которой повышаются с уменьшением силы оснований Льюиса¹¹⁷.

Положительное влияние оснований Льюиса связывается с их способностью увеличивать степень диссоциации ассоциированных алюминий-алкилов¹⁰², что способствует образованию активных центров^{107, 112, 118, 119}.

При полимеризации этилена на системе $\text{TiCl}_4\text{---LiC}_4\text{H}_9$ — фенетол найдено¹²⁰, что на кривых выход — концентрация фенетола и молекулярный вес — концентрация фенетола имеется максимум при отношении фенетол : Li, равном 1. На основании того, что указанные зависимости симбатны, сделано заключение об увеличении времени жизни активных центров при постоянном их числе. Аналогичный факт установлен для системы $\text{VCl}_4\text{---2ВП}^* \text{---(C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl} \text{---SnCl}_4$: изменение скорости полимеризации и соответственно молекулярного веса также указывают на увеличение константы скорости полимеризации или времени жизни катализического центра¹²¹.

Шиндлер¹²² установил различное влияние доноров в зависимости от первоначального соотношения основных компонентов катализатора $\text{TiCl}_4\text{---(C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} \text{---D}$. Для системы с $\text{Al} : \text{Ti} = 1,5$ увеличение концентрации D приводит только к дезактивации, тогда как для системы с $\text{Al} : \text{Ti} = 5$ при низких концентрациях донора наблюдается дезактивация, а при высоких — увеличение активности. Объяснение этих результатов дается в рамках представлений о существовании центров с различной активностью, содержащих Ti^{3+} и Ti^{4+} . Дезактивация происходит за счет связывания более кислотных центров, содержащих Ti^{4+} . Повышение активности обусловлено, по Шиндлеру, не связыванием алюминийалкила, а координацией донора с центром, содержащим Ti^{3+} , аналогично представлениям Бура¹⁰³.

Активность катализитических систем зависит от порядка введения компонентов^{117, 120, 123}. При добавлении анизола к продукту реакции $\text{VCl}_4 +$

* ВП = 2-винилпиридин.

ТАБЛИЦА 1

Влияние порядка загрузки компонентов на активность катализатора

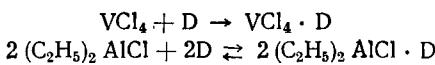
Порядок загрузки	Мономер	Выход полимера, г	Ссылка на литературу
TiCl ₃ —Al(C ₂ H ₅) ₃	Пропилен	170*	125
Al(C ₂ H ₅) ₃ —пиридин—TiCl ₃	То же	172*	125
TiCl ₃ —пиридин—Al(C ₂ H ₅) ₃	» »	250*	125
TiCl ₄ —LiC ₄ H ₉	Этилен	4,00	120
TiCl ₄ —фенетол—LiC ₄ H ₉	То же	5,25	120
LiC ₄ H ₉ —TiCl ₄	» »	1,10	120
LiC ₄ H ₉ —фенетол—TiCl ₄	» »	3,50	120
Пиридин—VCl ₄ —анизол—(C ₆ H ₅ -изо) ₂ AlCl	Пропилен	0,00	117
Анизол—VCl ₄ —(C ₆ H ₅ -изо) ₂ AlCl—пиридин	То же	0,9	117

* Выход дан в г/г катализатора.

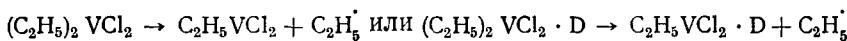
+ R₂AlCl образуется катализатор с меньшей стереоспецифичностью, чем при добавлении R₂AlCl к VCl₄+анизол или VCl₄ к R₂AlCl+анизол¹¹⁷. Эти результаты позволяют предположить, что доноры являются активной частью катализатора.

Ряд авторов экспериментально установил, что наиболее предпочтительно введение компонент катализатора в порядке: соединение переходного металла — донор — металлалкил (табл. 1).

Исследовав полимеризацию пропилена на системе VCl₄—(C₂H₅)₂AlCl—D, Натта с сотр.¹²⁴ пришли к выводу, что влияние аниза — наиболее эффективного из всех изученных доноров (анизол, фуран, дизопропиловый эфир, диэтиловый эфир, тиофен, пиридин, триэтиламин) связано с его координацией как с соединением переходного металла, так и с металлоорганическим соединением:



Допускается, что только свободный (C₂H₅)₂AlCl способен алкилировать VCl₄ или VCl₄·D. Каталитически активное соединение ванадия образуется по реакции:



В качестве стереоспецифически активных центров предполагаются комплексы 6-координационного V³⁺, представляющие собой одну из структур, показанных на рис. 2.

3. Полимеризация диеновых углеводородов

В ряде патентов описана полимеризация диеновых углеводородов на катализаторах Циглера с применением электронодонорных добавок (амины, эфиры, тиофен и др.)^{126—142}. Так, предложено проводить полимеризацию бутадиена при 10—50° с катализатором TiCl₃I—AlR₃—D, позволяющим получать полимеры с содержанием *цис*-1,4-звеньев более 80 %. При этом молярное соотношение компонентов катализатора составляет 1:1,5:1,5¹³⁷. Введение донора, как и в случае α -олефинов, ускоряет полимеризацию¹³³, регулирует молекулярный вес¹³⁸. В ряде случаев снижается содержание гель-фракции и продуктов циклизации¹⁴³. При использовании 3-компонентных систем достигается преимущество

щественное образование *цис*-1,4-^{132, 139}, *транс*-1,4-¹³⁸ или 1,2-структур^{128, 180}.

Долгоплоск с сотр.¹⁴⁴ при введении в систему $TiI_4-Al(C_4H_9\text{-изо})_3$ простых эфиров наблюдали изменение микроструктуры полимера: уменьшение содержания *цис*-1,4- и, соответственно, увеличение содержания *транс*-1,4-звеньев; содержание 1,2-звеньев оставалось постоянным. По степени влияния эфиры располагаются в ряд:



т. е. влияние эфира падает по мере удлинения цепи углеводородного радикала и совпадает с уменьшением склонности к комплексообразованию. Поэтому для получения полимера с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев применяют добавки дизопропилового эфира^{83, 140}, донорная сила которого, вероятно, понижена за счет стерического фактора. Отмечено, что в присутствии доноров снижается молекулярный вес полимеров¹⁴⁵. Введение избытка диметилового эфира по отношению к алюминийалкилу вызывает полное обращение микроструктуры с образованием кристаллического *транс*-1,4-полимера²⁸.

Эффективность действия тиоэфиров, так же как и эфиров, падает с увеличением длины цепи углеводородного радикала: $(C_2H_5)_2S > (C_4H_9)_2S > (C_8H_{17})_2S$. Сильное влияние оказывает тетрагидрофуран¹⁴⁶. На микроструктуру цепи и кинетику полимеризации существенно не влияют только соединения со значительно пониженной активностью (тиофен, дифенилсульфид, дифениловый эфир).

Следует отметить, что при проведении полимеризации изопрена в диэтиловом эфире, диоксане, анилине, диметиланилине и пиридине полимер не образуется¹⁴⁷. Однако в дизопропиловом эфире возможно получение *цис*-1,4-полибутадиена¹⁴¹.

Система из $TiCl_4$, AlI_3 и $AlHCl_2$ приводит к *цис*-1,4-полибутадиену при содержании в ней эфира или амина в количестве, эквимолярном $AlHCl_2$. При увеличении количества донора возрастает содержание *транс*-звеньев за счет уменьшения содержания *цис*-звеньев, т. е. добавки оказывают такое же влияние, как и в системе TiI_4-AlR_3 . Аналогичные результаты получены при полимеризации изопрена под влиянием $TiCl_4-AlHCl_2 \cdot O(C_2H_5)_2$. Высокую стереоспецифичность проявляют системы, содержащие триметиламин²³.

Введение фенил- β -нафтиламина в систему $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ позволяет получать полизопрен, не содержащий геля¹¹⁸. Скорость полимеризации и степень превращения в этом случае зависит от порядка введения компонентов катализатора.

Интересен факт совместного применения добавок двух доноров: эфира и амина¹⁴⁸. Введение в полимеризационную систему амина в сочетании с эфиром приводит в отдельных случаях к значительному ускорению

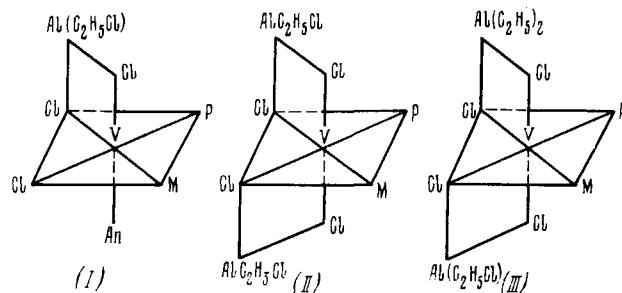


Рис. 2. Структура стереоспецифически активных комплексов V^{3+} в присутствии (I) и в отсутствие анизола (II и III). Р — растущая молекула; М — комплексованный мономер; Ап — молекула анизола или другого основания Льюиса¹²⁴

процесса. Одновременно происходит уменьшение содержания геля, а молекулярный вес и структура полимера остаются постоянными. Наличие амина и эфира позволяет изменять соотношение основных компонентов катализатора без опасности увеличить содержание геля или замедлить полимеризацию.

Высокой стереоспецифичностью обладают системы, состоящие из комплексов CoCl_2 с пиридином или спиртом в сочетании с R_2AlCl ¹⁴⁹⁻¹⁵². Установлено, что добавки эфиров, аминов, тиоэфиров к кобальтовому катализатору приводят к сильному изменению структуры цепи полидиена, снижению скорости процесса полимеризации и молекулярного веса полимера¹⁴⁵. Аналогичное влияние оказывают добавки AlR_3 ¹⁵³⁻¹⁵⁵. Противоположный эффект достигается в тех случаях, когда вводятся небольшие количества воды, спиртов, AlCl_3 , RAICl_2 , Br_2 и других соединений¹⁵⁵⁻¹⁵⁷. В работе¹⁵⁴ показано, что активным является комплекс, образующийся из галогенида кобальта и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$. При этом не происходит окислительно-восстановительного взаимодействия между компонентами катализатора. В присутствии же AlR_3 кобальт восстанавливается до металла с одновременным образованием R_2AlCl и других веществ. С этим восстановлением связаны вышеуказанные отрицательные эффекты. Рассматривая с единой точки зрения все эти явления, Виноградов, Долгоплоск и сотр.¹⁵⁸ исходят из известного факта, что растворы R_2AlCl под действием доноров образуют AlR_3 . Таким образом, влияние доноров аналогично влиянию добавок AlR_3 .

С другой стороны, при использовании катализитических систем на основе $\text{CoCl}_2-\text{RAICl}_2$ ^{108, 109, 159} и $\text{CoCl}_2-\text{AlCl}_3$ ¹⁶⁰ небольшие количества доноров оказываются необходимыми для получения *цис*-полимера, так как в этом случае основания Льюиса связывают свободный AlCl_3 , подавляя процесс катионной полимеризации. Судя по изменению ненасыщенности полимера, наиболее эффективны анизол и тиофен. Азотсодержащие соединения (пиридин, дифениламин, диметиламилин) оказались для данной системы слишком сильными донорами: они разрушают катализитический комплекс с выделением CoCl_2 .

На гомогенную систему $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{D} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (D =пиридин, ацетилацетон)^{36, 161} электронодонорные добавки оказывают такое же влияние, как на гетерогенную¹⁴⁵. Но в случае гомогенной системы наблюдаемое понижение молекулярного веса полимера связано с участием свободных доноров в реакции передачи цепи¹⁶¹. Эта точка зрения подтверждается тем, что увеличение концентрации алюминийалкила приводит к увеличению как степени полимеризации, так и активности катализатора. Увеличение концентрации алюминиевого компонента должно приводить к уменьшению концентрации свободного основания Льюиса. Если при этом наблюдается повышение молекулярного веса, то следовательно, именно свободные доноры и оказывают влияние на реакции ограничения роста цепи. Как отмечалось¹⁶², система $\text{R}_2\text{AlCl}-\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ активна для получения *цис*-1,4-полимера бутадиена только в присутствии воды или других электроноакцепторных веществ.

Наиболее полные данные по кинетике этой реакции приведены в¹⁶³. Вода не только увеличивает скорость полимеризации и молекулярный вес, но после достижения оптимальной концентрации избыток воды разрушает активные центры и уменьшает скорость полимеризации; при этом молекулярный вес продолжает расти. Такое сложное действие воды обуславливается ее двойственной природой: электроноакцепторной и электронодонорной.

В работе¹⁶⁴ приведены кинетические данные по системе: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}-\text{A}$ ($\text{A}=\text{AlCl}_3, \text{SnCl}_4, \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$). При введении $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ скорость полимеризации растет и достигает максимума для

эквимолярного соотношения $(C_2H_5)_2AlCl : C_2H_5AlCl_2$. Дальнейшее увеличение содержания $C_2H_5AlCl_2$ приводит к появлению индукционного периода, который максимальен при отсутствии $(C_2H_5)_2AlCl$. Молекулярный вес непрерывно растет с увеличением количества добавки и максимальен при полной замене алюминиевого компонента на $C_2H_5AlCl_2$.

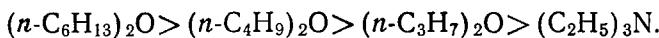
В отсутствие добавок скорость процесса невелика; причем был получен лишь олигомер. Авторы предполагают, что алюминиевый компонент участвует в образовании активных центров, а также в разрушении этих центров и передаче цепи.

В последнее время установлено^{165, 166}, что добавление к катализитической системе галогенуглеводородов, содержащих два и более атомов галогена (например, CH_2Br_2 , CH_2Cl_2), повышает активность катализатора и позволяет получить с хорошим выходом полизопрен, содержащий 97—98% *цис*-1,4-звеньев.

4. Полимеризация и сополимеризация других мономеров

Исследовано¹⁶⁷ влияние большого числа органических соединений, содержащих гетероатом, на полимеризацию стирола в присутствии $TiCl_4—Al(C_2H_5)_3$. Оказалось, что только тиофен и фуран увеличивают стереоспецифичность системы (при этом конверсия стирола уменьшается). Ряд веществ (галоидбензолы, ди-*n*-гексиловый эфир, трифенилfosфин), не влияя на структуру полистирола, снижают его выход. Большинство же соединений устраниет стереоспецифичность катализатора, уменьшая или увеличивая конверсию стирола. Эффект добавок сводится к связыванию веществ, вызывающих нестереоспецифическую катионную полимеризацию. Ингибирующее действие добавок особенно отчетливо проявляется при высоких концентрациях, использованных в данной работе. При полимеризации стирола на $\beta-TiCl_3—Al(C_2H_5)_3$ и $\beta-TiCl_3—(C_2H_5)_2AlCl$ наблюдается повышение скорости образования изотактического полимера, если вводятся добавки нормальных дипропилового, дибутилового и дигексилового эфиров и триэтиламина вплоть до отношения донор : алюминиевый компонент равного 1³⁵. Дальнейшее прибавление донора ведет к резкому падению скорости полимеризации.

Эффективность исследованных веществ уменьшается в ряду:



При полимеризации ацетилена под действием $TiCl_4—Al(C_4H_9\text{-изо})_3—D$ добавки диоксана (0,05—0,1 моля на моль $TiCl_4$) или триэтиламина (0,1—0,3 моля на моль $TiCl_4$) увеличивает выход полиацетилена только при соотношении $Al : Ti$ меньше оптимального (для двухкомпонентной системы); в других случаях добавки резко тормозят полимеризацию²⁶.

Катализаторы, модифицированные основаниями Льюиса, применяются для полимеризации иодпроизводных α -олефинов, в которых связь углерод — иод расположена далеко от двойной связи¹⁶⁸. Описана полимеризация фторсодержащих мономеров¹⁶⁹, симметричного дихлорэтилена¹⁷⁰ и хлористого винилидена¹⁷¹ на аналогичных системах.

Введение тетрагидрофурана, триэтиламина, пиридина и диэтилового эфира резко изменяет активность и природу катализитической системы $Ti(O-C_4H_9)_3—C_2H_5AlCl_2$ при сополимеризации этилена с винилхлоридом¹⁷², что видно из изменения состава и выхода сополимера (табл. 2). С другой стороны, анизол и тиофен не оказывают существенного влияния на активность системы, в то время как ацетилацетон, трифенилfosфин и дипиридил ингибируют полимеризацию. По данным ИК-спектроскопии сополимер, полученный в присутствии анизола и тиофена, идентичен продукту, синтезированному без донора, и является преимущественно блок-

ТАБЛИЦА 2

Сополимеризация этилена с винилхлоридом *

Донор	Al:Ti	Выход, %	Винилхлорид в сополимере, мол. %	Тип сополимера	$[\eta]^{**}$, дЛ/г
—	3,0	20,2	15,8	Блок	0,42
Тетрагидрофуран	3,0	31,6	86,8	Нерегулярный	0,26
Триэтиламин	3,0	24,0	86,1	То же	0,24
Пиридин	3,0	22,5	89,3	» »	0,30
Эфир	3,0	11,1	79,5	» »	0,26
Анизол	3,0	12,2	20,1	Блок	0,21
Тиофен	3,0	12,0	13,4	То же	0,24
Дипиридил	3,0	1,8	—	—	—
Ацетилacetон	3,0	0	—	—	—
Трифенилfosфин	2,2	0	—	—	—

* Условия эксперимента: этилен 0,35 моля; винилхлорид 0,35 моля; $Ti(O-C_4H_9)_3$ 2,0 ммоля; D:Ti=1; *n*-гептан 50 мл; температура 50°; время полимеризации 3 часа.

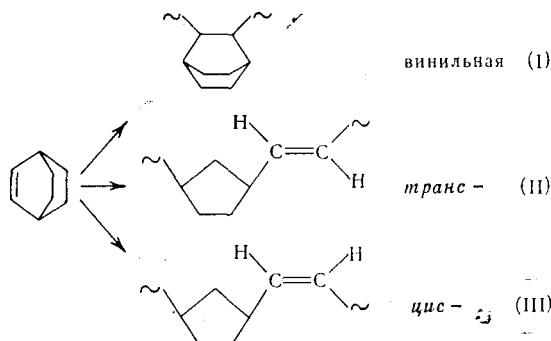
** Измерена в растворе циклогексанона при 30°.

сополимером. Спектры же сополимеров, полученных в присутствии тетрагидрофурана, триэтиламина, пиридина и диэтилового эфира, аналогичны спектру сополимера, синтезированного на $B(C_4H_9)_3$ -перекись трет.-бутила по радикальному механизму¹⁷³. В случае тетрагидрофурана состав сополимера постоянен, а выход зависит от отношения Al : Ti.

Поливинилхлорид изотактической и синдиотактической структуры получается на трехкомпонентной системе: галогенид переходного металла (Ti , V , Zr , Fe , Ni)—Al(C_2H_5)₃—D¹⁷⁴⁻¹⁷⁸. В отсутствие основания Льюиса полимеризация винилхлорида под действием $VOCl_3$ —Al(C_4H_9 -изо)₃ идет медленно. В присутствии этилацетата эффективная полимеризация происходит при —30°. Авторы обосновывают радикальный механизм этого процесса¹⁷⁹.

Описана сополимеризация этилена и бутадиена¹⁸⁰⁻¹⁸², этилена и α -олефинов¹⁸³⁻¹⁸⁹ на трехкомпонентных катализаторах. В указанных случаях третий компонент способствует не только повышению выхода, но и улучшению физико-механических свойств сополимеров. При этом электронодонорное соединение часто вводят в виде комплекса с галогенидом переходного металла¹⁸⁹, реже — с алюминийалкилом¹⁸⁰.

Основания Льюиса изменяют направление полимеризации норборнена^{190, 191}. На обычном катализаторе Циглера норборнен полимеризуется по двойной связи и с *транс*-раскрытием цикла, в присутствии же оснований Льюиса полимеризация протекает только с *транс*- и *цис*-раскрытием цикла:



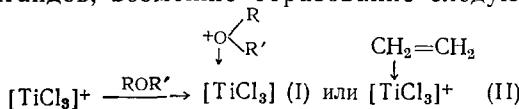
5. Каталитические системы на основе эфиратов алюминийорганических соединений

Вместо свободных алюминийалкилов или добавок эфиров к двухкомпонентным катализаторам в ряде работ предложено использовать предварительно синтезированные эфираты алюминийалкилов^{1, 38–42, 136, 142, 192–202}. Это приводит в некоторых случаях к определенным преимуществам, так как в отличие от безэфирных алюминийалкилов эфираты более удобны в приготовлении и обращении²⁰³, без особых затруднений могут быть получены в лаборатории^{201, 204–206}. Кроме того, эфираты во многих случаях способствуют получению полимеров с ценными физико-механическими свойствами. Однако до недавнего времени изучению свойств эфиратов алюминийорганических соединений как катализаторов полимеризации, уделялось мало внимания, так как считалось²⁰⁷, что простые эфиры, образующие устойчивые комплексы с соединениями алюминия, дезактивируют системы Циглера — Натта.

Исследования в основном были направлены на изыскание способов отделения эфиров от металлоорганического компонента. Результаты измерения теплоты образования эфиратов триэтилалюминия²⁰⁸ навели на мысль, что замена этилового эфира алкиларильным позволит получить эфираты, из которых в ходе перегонки можно будет легко удалить эфир или которые, вследствие наличия у них ослабленной связи $\text{Al} \leftarrow \text{O}$, можно будет использовать в качестве активного компонента каталитических систем. Была найдена обратная зависимость между энтальпией диссоциации эфиратов и их полимеризационной активностью в случае этилена^{41, 209}. Значительно менее чувствителен катализатор к донорной силе эфира при полимеризации пропилена^{34, 202}. В этом случае высокой активностью обладают даже аддукты триэтилалюминия с дизетиловым эфиром¹⁹⁶ и моноглином¹⁹⁷. Для стереоспецифической полимеризации пропилена эффективны комплексы этилалюминийдихлорида с динизопропилюм, ди-*n*-бутиловым и дизоамиловым эфирами²¹⁰.

Сообщалось⁴², что полиэтилен, полученный на системах с применением эфиратов, по некоторым свойствам аналогичен полиэтилену Циглера и по данным ИК-спектроскопии не содержит боковых метильных групп^{40, 41}.

Для катализатора $\text{TiCl}_4\text{—Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ выход полиэтилена²⁰² зависит от соотношения $\text{Al} : \text{Ti}$, однако выражена эта зависимость не так четко, как для безэфирного катализатора²¹¹. Хорошо известно, что активность катализатора выше, если его формирование проводят в присутствии мономера. Подобный эффект проявляется и для эфиратов²⁰². В присутствии эфира или мономера, молекулы которых выступают в роли лигандов, возможно образование следующих комплексов:



В результате этого затрудняются дальнейшие реакции между частями биметаллического комплекса $[\text{TiCl}_3]^+ [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]^-$, приводящие к его дезактивации. При этом связь $\text{Ti}—\text{C}$ во (II) должна быть сравнимой по прочности со связью $\text{Ti} \leftarrow \text{O}$ в (I). Для этилена это наблюдается в случае эфиров, содержащих арильный радикал (слабые нуклеофильные реагенты). В зависимости от мономера дезактивацию вызывают различные эфиры.

В²¹² сопоставлена эффективность эфиратных систем с безэфирными при полимеризации стирола. Соответствующие результаты представлены

ТАБЛИЦА 3

Стереоспецифичность систем $TiCl_n - AlR_3$ (а) и $TiCl_n - AlR_3$ ·эфир (б)
при полимеризации стирола

Конверсия	Время полимеризации, час	Кристалличность, %	Выход кристаллического полимера, %	Система	Ссылки на литературу
Катализаторы с использованием $TiCl_4$					
9	2-6	89	8,0	а	213
5-28	3-4	44-81	0,6-15,6	а	214
13	4	38,8*	4,9	а	167
3	7	50	1,7	а	215
13-100	2-5	1-20	0,9-3,8	б	212
Катализаторы с использованием $TiCl_3$					
71	6,5	94	66,7	а	216
16-66	3-12	85-90	13,3-60	б	212

* Экстракция метилэтилкетоном, в остальных примерах—ацетоном.

в табл. 3, из которой следует, что системы $TiCl_n - Al(C_2H_5)_3$ ·эфир являются активными для стереоспецифической полимеризации стирола.

С помощью эфиратов алюминийалкилов получают оптически активные поли- α -олефины даже из оптически неактивных олефинов²¹⁷⁻²¹⁹.

Активны эфираты алюминийалкилов и в полимеризации диенов (изопрен, бутадиен и др.), причем в этих случаях чаще всего используют эфираты триизобутилалюминия. На этих системах получается полиизопрен со свойствами натурального каучука^{142, 198-200, 220}.

Описана полимеризация в присутствии эфиратов 1,3-пентадиена²¹⁹, 1,3,5-гексатриена²²¹ и других конъюгированных триенов²²².

Наряду с эфиратами алюминийалкилов при полимеризации олефинов используют комплексы алюминийорганических соединений с аминами²²³, а для диенов — тиоэфираты алюминийалкилов²²⁴.

Большой интерес представляет сополимеризация этилена с азотсодержащими мономерами (акрилонитрил, диаллиламин и др.), предварительно связанными в комплексы с одним из компонентов циглеровского катализатора^{225, 226}.

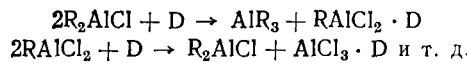
Из приведенного обзора по применению трехкомпонентных систем следует, что положительный эффект достигается введением в катализатор Циглера—Натта веществ различной природы: эфиров, аминов, фосфорпроизводных, производных серы, спиртов, воды, солей и т. д. Очевидно, что механизм действия столь сильно различающихся реагентов не может быть общим для всех указанных компонентов. Кроме того, роль третьего компонента следует рассматривать применительно к определенному классу веществ, составляющих основу каталитической системы. До последнего времени при рассмотрении трехкомпонентных систем главную роль отводили процессам хемосорбции электронодонорных соединений на активных центрах катализатора^{29, 82}. Правда, в большинстве случаев третий компонент вводился к комплексу, уже сформированному из основных компонентов $MX_n - \mathcal{E}R_m$ (M =переходной металл, X =галоид, $\mathcal{E}=Al, Mg, Li$ и др.). В этих случаях действие донора проявляется благодаря его комплексированию (или хемосорбции) на уже имеющихся центрах полимеризации.

Более глубокое и специфическое действие третий компонент оказывает тогда, когда он взаимодействует с каким-либо одним из основных

компонентов катализатора еще до формирования собственно катализитического комплекса. Образовавшиеся комплексы компонентов катализатора будут вести себя иначе в химическом взаимодействии и давать продукты превращения (часть которых является активными центрами), отличные от случая применения свободных (некомплексованных) компонентов. Таким образом, наряду с хемосорбцией в трехкомпонентных системах следует учитывать и химические реакции между всеми тремя компонентами. Одной из основных реакций при формировании катализитического комплекса является алкилирование и восстановление соединения переходного металла:

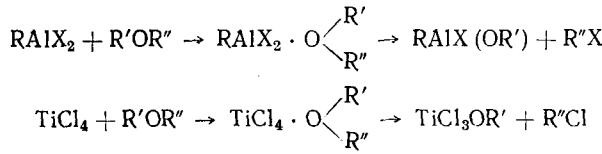


Нуклеофильные соединения ускоряют эту реакцию^{25, 31, 38, 158}. Если принять за активный центр связь $Ti-C$ ²²⁷⁻²³¹, то повышение скорости алкилирования титана будет приводить к увеличению числа активных центров и к соответствующему ускорению процесса полимеризации. Координированный на катализитическом комплексе донор электронов за счет увеличения электронной плотности вокруг атома титана разрывает связь $Ti-C$ и тем самым облегчает внедрение мономера в активный центр²³². Кроме того, по мере протекания реакции между компонентами катализитической системы возможно образование новых комплексов, так как некоторые продукты реакции являются более сильными кислотами Льюиса. Например, для системы $TiCl_4-AlR_3$ это R_2AlCl , $RAICl_2$ и $AlCl_3$. Благодаря этому донор переходит к появившимся сильным акцепторам и образуются новые более прочные комплексы: $R_2AlCl \cdot D$, $RAICl_2 \cdot D$ и $AlCl_3 \cdot D$. В свою очередь, указанные комплексы ведут себя иначе, чем соответствующие свободные соединения. Так, комплексы $R_2AlCl \cdot D$ и $RAICl_2 \cdot D$ при определенных условиях диспропорционируют с образованием дополнительного количества исходного металлоорганического компонента:



Следовательно, в присутствии донора повышается эффективная концентрация металлоорганического компонента, что в зависимости от исходной концентрации последнего определяет эффективность катализитической системы.

Однако не все доноры способны переходить от одного компонента к другому. Некоторые из них необратимо комплексуются с исходными компонентами и расщепляются:



Алкилароматические эфиры в присутствии $AlCl_3$ и других кислот Льюиса легко перегруппировываются в алкилфенолы²³³. В работе²³⁴ среди продуктов реакции $TiCl_4 + Al(C_3H_7)_3 \cdot C_6H_5OCH_3$ был обнаружен фенол и его алкилпроизводные.

Доноры, реагирующие указанным образом, в эквимолярных количествах по отношению к основным компонентам дезактивируют (разрушают) катализатор. Положительным эффектом модификации при

большом содержании будут обладать только те доноры, которые не расщепляются или расщепляются в небольшой степени.

В последнем случае за счет образования алcoxидных производных повышается степень восстановления переходного металла и, соответственно, активность каталитической системы, так как присутствие RO-групп в системе $TiCl_4 - (C_2H_5)_2AlCl$ в количествах до 25% значительно увеличивает степень восстановления $TiCl_4^{235}$. Более эффективными оказались системы, содержащие алcoxипроизводные титана. Аналогично следует рассматривать действие небольших количеств таких активных веществ как спирты, вода.

Сложный характер зависимости молекулярного веса полимера от количества донора обусловлен тем, что донор может: 1) выступать в качестве передатчика цепи; 2) образовывать комплексы с передатчиками цепи; 3) комплексуясь с активными центрами, изменять константу скорости роста цепи или время жизни активного центра; 4) оказывать влияние на молекулярный вес за счет изменения соотношения и активности основных компонентов.

Различия в донорной силе и строении добавок проявляются в том, что один и тот же эффект они вызывают при неодинаковых концентрациях²³⁶. Как правило, донор в малых количествах повышает, а в больших — понижает молекулярный вес полимеров.

Подобным же образом стереоспецифичность каталитических систем зависит от содержания донорного соединения. При введении третьего компонента происходит изменение числа и активности стереоспецифических и нестереоспецифических центров как за счет химических реакций, так и процессов адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ГДР 16980 (1959); С. А., 54, 25994 (1960).
2. Бельг. пат. 623911 (1963); РЖХим., 1965, 24C169П.
3. Франц. пат. 1371731 (1964); РЖХим., 1965, 24C171П.
4. Пат. ГДР 43305 (1965); РЖХим., 1967, 19C147П.
5. Ам. пат. 3352840 (1967); РЖХим., 1969, 3C261П.
6. Японск. пат. 18391 (1962); РЖХим., 1964, 19C171П.
7. Англ. пат. 967619 (1964); РЖХим., 1966, 4C141П.
8. Х. Кодама, Ю. Атараси, Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Sect., 64, 1140 (1961); РЖХим., 1962, 7П22.
9. Г. П. Белов, Н. Д. Карпова, Пласт. массы, 1967, № 5, 8.
10. Ам. пат. 3346682 (1967); РЖХим., 1969, 4Н11П.
11. Японск. пат. 11441 (1968); РЖХим., 1969, 6Н12П.
12. Н. Phung, G. Lefebvre, С. г., С265, 519 (1967).
13. Ам. пат. 3356752 (1967); РЖХим., 1969, 3Н133П.
14. V. Tajima, E. Kunioka, J. Polymer Sci., B5, 221 (1967).
15. М. И. Мосевицкий, Усп. химии, 28, 465 (1959).
16. А. В. Топчев, Б. А. Креницель, Л. Л. Стоцкая, Там же, 30, 462 (1961).
17. N. Gaylord, H. Mark, Makromolek. Chem., 46, 448 (1961).
18. В. Коршак, Прогресс полимерной химии. «Наука», М., 1965, стр. 24.
19. Б. А. Креницель, Новое в синтезе стереорегулярных полимеров. Сб. Успехи химии полимеров, ред. З. А. Роговин, А. А. Берлин, В. В. Коршак, М., 1966, стр. 109.
20. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, ИЛ, М., 1962, стр. 150, 157, 222.
21. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, «Химия», М.—Л., 1966, стр. 64.
22. Б. Л. Ерусалимский И. Г. Красносельская, И. В. Кулевская, Усп. химии, 37, 2003 (1968).
23. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шаров, Полимеризация дислов под влиянием π -аллильных комплексов, «Наука», М., 1968, стр. 117.
24. Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская, Е. Л. Копп, Усп. химии, 38, 929 (1969).
25. Y. Takashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1201 (1967).
26. Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, В. Г. Григорян, Г. А. Чухаджян, Высокомол. соед., 8, 11524 (1966).

27. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, О. Н. Пирогов, Там же, **9**, 1835 (1967).
28. А. Д. Помогайло, П. Е. Матковский, Н. Д. Заворотин, Д. В. Сокольский, Г. А. Бейхольд, ДАН **176**, 1347 (1967).
29. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Р. А. Черновская, Г. Н. Бурлакова, Высокомол. соед., **7**, 39 (1965).
30. Н. Higashi K. Watabi, J. Polymer Sci., **B5**, 681 (1967).
31. W. Cooper, R. Smith, A. Stokes, Там же, **B4**, 309 (1966).
32. Н. Coover, Jr., Joupet, Там же, **A3**, 2407 (1965).
33. R. McCoppe, M. McCull, G. Cash, мл., F. Joupet, Н. Coover, мл., Там же, стр. 2135.
34. J. Boog, мл., Там же, стр. 995.
35. С. Мурахаси, Х. Юки, Х. Хотада, Chem. High Polymer, **23**, 250 (1966); РЖХим., **1967**, 3C108.
36. B. Vergovič, J. Zachoval, V. Šmulova, Coll. Czechosl. Chem. Commun., **32**, 4168 (1967).
37. Р. Н. Черновская, Канд. диссертация, Горьковский университет, 1964.
38. L. Roggi, A. Carbone, F. Ciampelli, Makromolek. Chem., **61**, 90 (1963).
39. О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомол. соед., **7**, 491 (1965).
40. В. П. Мардыкин, В. К. Бадаев, Там же, **6**, 444 (1964).
41. В. К. Бадаев, В. П. Мардыкин, З. В. Архипова, Пласт. массы, **1965**, № 12, 6.
42. В. В. Ерофеев, С. Ф. Наумова, И. В. Кулевская, В. П. Мардыкин, Л. Г. Цыкало, Высокомол. соед., **3**, 1705 (1961).
43. И. Тадзима, С. Югуди, Корея Кагаку дзасси, J. Chem., Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **68**, 1107 (1965); РЖХим., **1966**, 7C145.
44. E. Badin, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6545 (1958).
45. A. Orlaczowski, J. Polymer Sci., **34**, 65 (1959).
46. H. Hagen, Polyäthylen und andere Polyolefine, Hamburg, 1958, стр. 18.
47. Н. М. Егоров, А. А. Левина, Ю. И. Василенок, Б. А. Коноплев, А. М. Парфенова, Н. Б. Каширина, Пласт. массы, **1965**, № 9, 1.
48. Л. М. Лаповская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **2**, 1655 (1960).
49. А. З. Дорогачинский, А. А. Башилов, А. В. Черторыжский, О. Л. Арутюнова, П. И. Кречетова, Н. П. Шестак, Тр. Грозненского нефтяного ин-та, **3**, сб. 25, 17 (1961).
50. J. Obloj, M. Nowakowska, J. Bednarczyk, Przemysl Chemiczny, **40**, 269 (1961).
51. А. А. Коротков, Е. Н. Маранджева, З. А. Хренова. Сб. Полимеризация изопрена комплексными катализаторами, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 41.
52. А. А. Коротков, М. Н. Барсукова, Там же, стр. 69.
53. Англ. пат. 990423 (1965); С. А., **63**, 4416 (1965).
54. Пат. ГДР 43301 (1965), РЖХим., **1967**, 19C147П.
55. Японск. пат. 3024 (1967); РЖХим., **1968**, 11C145П.
56. Англ. пат. 1079052 (1967); РЖХим., **1968**, 16C198П.
57. Пат. НРБ, 11092 (1966); РЖХим., **1969**, 1C243П.
58. Авт. свид. СССР 207839 (1968); РЖХим., **1969**, 8C247П.
59. Х. Икэгами, Х. Кумура, К. Матида, Корея Кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **70**, 117 (1967); РЖХим., **1967**, 21C148.
60. Японск. пат. 6193 (1966); РЖХим., **1968**, 12C126П.
61. Японск. пат. 22052 (1967); РЖХим., **1969**, 4C202П.
62. Ам. пат. 3099647 (1963); РЖХим., **1965**, 8C182П.
63. Ам. пат. 3219648 (1965); РЖХим., **1967**, 6C200П.
64. Англ. пат. 1067078 (1967); РЖХим., **1968**, 7C188П.
65. Ам. пат. 3303179 (1967); РЖХим., **1968**, 16C196П.
66. Японск. пат. 27050 (1967); РЖХим., **1969**, 6C236П.
67. Ам. пат. 3317502 (1967); РЖХим., **1968**, 16C194П.
68. Японск. пат. 12634 (1966); РЖХим., **1968**, 8C142П.
69. Ам. пат. 3278512 (1966); РЖХим., **1968**, 7C189П.
70. Ам. пат. 3288773 (1966); РЖХим., **1968**, 11C149П.
71. Японск. пат. 3020 (1967); РЖХим., **1968**, 15C145П.
72. Ам. пат. 3189590 (1965); РЖХим., **1966**, 19C405П.
73. Японск. пат. 3017 (1967); РЖХим., **1968**, 15C144П.
74. Японск. пат. 19993 (1966); РЖХим., **1968**, 12C121П.
75. Бельг. пат. 652506 (1965); РЖХим., **1969**, 1C245П.
76. Ам. пат. 3318858 (1967); РЖХим., **1969**, 2C238П.
77. Ам. пат. 3328366 (1967); РЖХим., **1969**, 4C187П.
78. Ам. пат. 3313791 (1967); РЖХим., **1969**, 4C203П.
79. Франц. пат. 89753 (1967); РЖХим., **1969**, 5C226П.

80. М. Iwanoto, S. Yuguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 411 (1967).
81. И. П. Шестак, Н. И. Коваленко, Ю. П. Бородина, З. В. Архипова, Н. С. Цветков, Пласт. массы, 1967, № 6, 5.
82. J. Voog, J. Polymer Sci., **C1**, 257 (1963); Химия и технология полимеров, 1964, № 6, 3.
83. J. Henderson, J. Polymer Sci., **C4**, 233 (1963); Химия и технология полимеров, 1964, № 3, 47.
84. M. Hirooka, H. Konda, K. Nakaguchi, J. Polymer Sci., **B1**, 701 (1963).
85. H. Weber, K. Kierer, Makromolek. Chem., **70**, 54 (1964).
86. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Б. К. Быховский, Высокомол. соед., **2**, 404 (1960).
87. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Л. А. Савельев, там же, **1**, 1691 (1959).
88. Р. П. Черновская, К. С. Минскер, Г. А. Разуваев, Там же, **6**, 1656 (1964).
89. В. П. Парини, Усп. химии, **31**, 822 (1962).
90. Авт. свид. СССР 214807 (1968); РЖХим., 1969, 6C250П.
91. Ам. пат. 3347840 (1967); РЖХим., 1969, 5C238П.
92. Ам. пат. 3340244 (1967); РЖХим., 1969, 5C265П.
93. Л. М. Лановская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **2**, 1381 (1960).
94. J. Ambrož, O. Námathík, Coll. Czechosl. Chem. Comm., **28**, 2550 (1963).
95. К. С. Минскер Тр. по химии и хим. технологии, Горький, 1965, вып. 2 (13), 67.
96. K. Vesely, J. Polymer Sci., **34**, 46 (1959).
97. К. Веселы, И. Амброж, Р. Вилим, О. Гамржик, Междунар. симп. по макромолекул. химии, М., 1960, секц. II, стр. 337.
98. J. Ambrož, O. Námathík, Chem. prumysl., **15**, 663 (1965).
99. Е. Б. Миловская, П. И. Долгопольская, Высокомолек. соед., **4**, 1049 (1962).
100. K. Soga, Y. Takano, S. Go, T. Keii, J. Polymer Sci., **A-1**, 5, 2815 (1967).
101. П. Е. Матковский, А. Д. Помогайло, Н. Д. Заворожин, Д. В. Сокольский, Вестник АН Каз. ССР, 1968, № 3, 69.
102. К. Циглер, Химия металлоорганических соединений, под ред. Г. Цейсса, «Мир», М., 1964, стр. 231.
103. J. Voog, J. Polymer Sci., **B3**, 7 (1965).
104. J. Voog, там же, **C2**, S45 (1962).
105. G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, Там же, **51**, 387 (1961).
106. I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, Makromolek. Chem., **33**, 247 (1959).
107. I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, Там же, **61**, 116 (1963).
108. A. Zambelli, J. Dipietro, G. Gatti, J. Polymer Sci., **A1**, 403 (1963).
109. G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, G. Gatti, De Luca, Makromolek. Chem., **70**, 206 (1964).
110. H. Coover, J. Polymer Sci., **C3**, 1511 (1963).
111. J. Voog, Jr., E. Youngman, Там же, **A1**, 1861 (1966).
112. F. Danusso, Там же, **C3**, 1497 (1963).
113. X. Икегами, X. Кумура, K. Матида, Коге Кагаку дзасси, J. Chem. Soc, Japan, Industr. Chem. Sect., **69**, 1997 (1966); РЖХим., 1967, 15C333.
114. R. Combs, D. Slonaker, F. Joyner, H. Coover, J. Polymer Sci., **A-1**, 5, 215 (1967).
115. З. В. Архипова, В. К. Бадаев, Б. В. Ерофеев, ДАН, **183**, 1317 (1968).
116. Ам. пат. 3163611 (1964); РЖХим., 1966, 9C365П.
117. А. Замбелли, Дж. Натта, И. Паскуон, Химия и технология полимеров, 1964, № 3, 103; J. Polymer Sci., **C4**, 411 (1963).
118. О. Соломон, П. Глинески, Е. Михайлеску, ДАН, **152**, 117 (1963).
119. R. Bushick, R. Stearns, J. Polymer Sci., **A-1**, 4, 215 (1966).
120. В. П. Мардыкин, А. М. Коновалов, Высокомол. соед., **6**, 448 (1964).
121. А. Д. Помогайло, П. Е. Матковский, В. П. Коновалов, Г. А. Бейхольд, И. Д. Леонов, ДАН, **184**, 1364 (1969).
122. A. Schindler, Makromolek. Chem., **105**, 204 (1967).
123. H. Schnecko, M. Reinmöller, K. Weirauch, W. Lintz, W. Kett, Там же, **69**, 105 (1965).
124. A. Zambelli, J. Pasquon, R. Signorini, G. Natta, Там же, **112**, 160 (1968).
125. Финск. пат. 33594 (1964); РЖХим., 1965, 14C311П; ам. пат. 3139418 (1964); РЖХим., 1965, 22C137П.
126. Пат. ФРГ 1164668 (1964); РЖХим., 1965, 15C242П.
127. Пат. ФРГ 1165862 (1964); РЖХим., 1965, 15C243П.
128. Ам. пат. 3116272 (1963); РЖХим., 1967, 3C181П.
129. Ам. пат. 3300466 (1967); РЖХим., 1968, 16C215П.
130. Ам. пат. 3336280 (1967); РЖХим., 1969, 1C267П.

131. Японск. пат. 31114 (1967); РЖХим., 1968, 9C217П.
132. Пат. ФРГ 1199992 (1966); РЖХим., 1967, 9C224П.
133. Ам. пат. 3116273 (1963); РЖХим., 1967, 3C182П.
134. Австрал. пат. 244127 (1963); РЖХим., 1966, 13C231П.
135. Японск. пат. 13072 (1965); РЖХим., 1967, 22C234П.
136. Англ. пат. 980773 (1965); РЖХим., 1966, 2C167П.
137. Франц. пат. 1344552 (1963); РЖХим., 1965, 12C174П.
138. Японск. пат. 16068 (1967); РЖХим., 1968, 22C296П.
139. Японск. пат. 1716 (1966); РЖХим., 1967, 23C240П.
140. Пат. ФРГ 1251535 (1968); РЖХим., 1969, 7C266П.
141. Австрал. пат. 237688 (1962); РЖХим., 1963, 17T367П.
142. А. А. Коротков, В. А. Кормер, М. А. Крупышев, Д. П. Ферингер, Сб. Полимеризация изопрена комплексными катализаторами, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 3.
143. А. П. Вахонин, А. Н. Пудовик, ДАН, 183, 335 (1968).
144. Б. С. Туров, П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, Б. И. Хронина, С. И. Костица, Там же, 146, 1141 (1962).
145. Б. С. Туров, П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, С. И. Костица, Л. П. Касторская, Там же, 155, 874 (1964).
146. Б. С. Туров, Канд. диссерт., ИНХС АН СССР, 1966.
147. А. А. Коротков, А. А. Васильев, В. Д. Прокофьев, Н. П. Тимофеева, см.¹⁴², стр. 139.
148. Н. Н. Мотовилова, Каучук и резина, 1965, № 5, 36.
149. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Т. К. Выдрина, А. В. Алферов, ДАН, 152, 1376 (1963).
150. В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кропачев, Н. Н. Николаев, Там же, 145, 1285 (1962).
151. В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, Высокомол. соед., 4, 1000 (1962).
152. В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, Там же, 7, 308 (1965).
153. E. Susa, J. Polymer Sci., C4, 399 (1963).
154. Р. Н. Ковалевская, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., 4, 1338 (1962).
155. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Е. К. Хренникова, Е. И. Кузнецова, К. Г. Голодова, ДАН, 135, 847 (1960).
156. M. Gippin, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1, 32 (1962).
157. M. Gippin, Там же, 4, 160 (1965).
158. П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Згонник, О. П. Паренаго, Е. И. Тинякова, В. С. Туров, ДАН, 163, 1147 (1965).
159. Ван Фосун, Ляо Юй-чжань, Кэсюэ Тунбао, 1962, № 9, 50; РЖХим., 1964, 7C115.
160. К. Г. Миссеров, И. Л. Кершенбаум, Б. А. Долгоплоск, А. И. Антонова, ДАН, 166, 1111 (1966).
161. В. Вегиоуич, В. Зачоуаль, Chem. průmysl., 16, 341 (1966).
162. Ю. И. Каучевская, С. С. Медведев, ДАН, 158, 1116 (1964).
163. Ю. И. Каучевская, С. С. Медведев, Л. А. Волков, Г. В. Тимофеева, Там же, 163, 275 (1965).
164. Г. В. Тимофеева, Н. А. Кокорина, С. С. Медведев, Высокомол. соед., A11, 596 (1969).
165. Пат. ФРГ 1223159 (1967); РЖХим., 1969, 1C278П.
166. Пат. ФРГ 1251029 (1968); РЖХим., 1969, 6C273П.
167. S. Murahashi, S. Nozakura, K. Hatada, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 939 (1961).
168. K. Clark, T. Powell, Polymer, 6, 531 (1965).
169. Ам. пат. 3084144 (1963); РЖХим., 1965, 9C145П.
170. Ам. пат. 3367925 (1968); РЖХим., 1969, 8C238П.
171. Ам. пат. 3259611 (1966); РЖХим., 1967, 20C186П.
172. A. Misono, J. Uchida, J. Polymer Sci., B5, 401 (1967).
173. A. Misono, J. Uchida, K. Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2458 (1966).
174. N. Ashikari, Chem. High Polymer Japan, 19, 728 (1962); РЖХим., 1964, 13C111.
175. N. Ashikari, Rev. Electr. Commun. Lab., 12, 570 (1964); Repr.—J. Polymer Sci., Japan, 19, 728 (1962); РЖХим., 1965, 16C115.
176. N. Yamazaki, K. Sasaki, S. Kambara, J. Polymer Sci., B2, 487 (1964).
177. Японск. пат. 26859 (1967); РЖХим., 1969, 3C204П.
178. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, А. И. Граевский, З. С. Смолян, Г. Т. Федосеева, Д. Н. Борт, Высокомол. соед., 5, 1030 (1963).
179. В. В. Мазурек, Г. Т. Нестерчук, А. В. Меркуриева, Там же, A11, 611 (1969).

180. Франц. пат. 1361801 (1964); РЖХим., 1965, 19C205П.
181. G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, F. Ciampelli, Makromolek. Chem., 79, 161 (1964).
182. Франц. пат. 1302656 (1962); РЖХим., 1964, 3C162П.
183. Ам. пат. 3296338 (1967); РЖХим., 1968, 10C169П.
184. Англ. пат. 1068459 (1967); РЖХим., 1968, 8C146П.
185. Авт. свид. СССР 201656 (1967); РЖХим., 1969, 1C238П.
186. Швейц. пат. 434756 (1967); РЖХим., 1969, 1C239П.
187. Франц. пат. 1493009 (1967); РЖХим., 1969, 2C256П.
188. Англ. пат. 1060092 (1967); РЖХим., 1968, 7C191П.
189. Пат. ГДР 47745 (1966); РЖХим., 1968, 10C172П.
190. T. Saegusa, T. Tsujino, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 78, 231 (1964).
191. T. Tsujino, T. Saegusa, J. Furukawa, Там же, 85, 71 (1965).
192. Пат. ГДР 17611 (1959); С. А., 55, 1445 (1961).
193. Авт. свид. СССР 172990 (1965); Бюлл. изобр., 1965, № 14.
194. Англ. пат. 931950 (1963); РЖХим., 1966, 13C224П.
195. Пат. ГДР 16574 (1958); С. А., 54, 23436 (1960).
196. Англ. пат. 820411 (1959); С. А., 54, 5168 (1960).
197. Японск. пат. 22051 (1967); РЖХим., 1968, 22C269П.
198. Англ. пат. 856317 (1960); РЖХим., 1961, 19П324.
199. Франц. пат. 33009 (1964); С. А., 62, 5424 (1965).
200. Ам. пат. 3317494 (1967); РЖХим., 1968, 16C226П.
201. G. Geiseler, W. Knothe, Chem. Ber., 91, 2446 (1958).
202. В. П. Мардыкин, В. К. Бадаев, А. М. Антипов, Изв. Вузов, Химия и хим. технол., 11, 703 (1968).
203. E. Baker, H. Sisler, J. Am. Chem. Soc., 75, 5193 (1953).
204. H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, Chem. Ber., 100, 1000 (1967)..
205. В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, ЖОХ, 38, 2479 (1968).
206. В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, Изв. Вузов, Химия и хим. технол., 12, 963 (1969).
207. K. Ziegler, H. Martin, Makromolek. Chem., 18/19, 186 (1956).
208. E. Bonitz, Chem. Ber., 88, 742 (1955).
209. A. Tröber, H. Täubert, Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem., Leuna-Merseburg, 8, 283 (1966).
210. Швейц. пат. 431997 (1967); Organometall Comp., 10, 180 (1967).
211. D. Ludlum, A. Anderson, C. Ashby, J. Am. Chem. Soc., 80, 1380 (1958).
212. В. П. Мардыкин, А. М. Антипов, П. Н. Гапоник, Изв. Вузов, Химия и хим. технол., 11, 338 (1968).
213. G. Natta, F. Danusso, G. Moraglio, Makromolek. Chem., 20, 37 (1956).
214. S. Murahashi, S. Nozakura, M. Sumi, K. Hatada, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1094 (1959).
215. Гол. пат. 10563 (1963); РЖХим., 1965, 6C357П.
216. Пат. ФРГ 1147386 (1963); РЖХим., 1964, 13C115П.
217. Пат. ФРГ 1131888 (1962); С. А., 57, 12731 (1962).
218. R. Pino, F. Ciardelli, G. Lorenzi, J. Polymer Sci., C4, 21 (1963).
219. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, G. Lugli, Chim. e Ind., 43, 529 (1961).
220. В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, З. В. Рогожкина, В. В. Болотов, Весн. АН БССР, сер. хим., 1970, 122.
221. V. Bell, J. Polymer Sci., A2, 5291 (1964).
222. C. Nenitescu, C. Huch, A. Huch, Angew. Chem., 68, 438 (1956).
223. Швейц. пат. 411357 (1967); Organometall. Comp., 10, 36 (1967).
224. Франц. пат. 1414487 (1966); Organometall. Comp., 8, 180 (1966).
225. П. Е. Матковский, И. Д. Леонов, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, А. Д. Помогайло, Г. А. Бейхольд, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 930.
226. M. Nowakowska, W. Dahlig, S. Pasynkiewicz, H. Szewczyk, Polymery, 9, 516 (1964).
227. P. Cossee, Trans. Faraday Soc., 58, 1226 (1962).
228. C. van Heerden, J. Polymer Sci., 34, 46 (1959).
229. E. Agiman, P. Cossee, J. Catalysis, 3, 99 (1964).
230. P. Cossee, Там же, стр. 80.
231. E. Agiman, Там же, стр. 89.
232. Д. С. Дьячковский, И. Е. Хрущ, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 9, 1006 (1968).
233. H. Sonawane, M. Wadia, B. Subba Rao, Indian J. Chem., 6, 194 (1968).
234. R. Cunningham, R. Doyle, J. Polymer Sci., A1, 6, 1751 (1968).
235. P. Moeg, J. Polymer Sci., A3, 199 (1965).
236. В. П. Мардыкин, А. М. Антипов, Высокомол. соед., 11А, 1600 (1969).