

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РОСТА ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ

Ю. И. Ермаков и В. А. Захаров

Обсуждается надежность различных методов определения числа центров роста (n) и расчета константы скорости роста (k_p) при каталитической полимеризации α -олефинов. Приводятся n и k_p , полученные для различных каталитических систем. Сведения об изменении числа центров роста и констант скоростей отдельных стадий (в первую очередь константы скорости роста) в зависимости от состава катализатора, метода его приготовления и условий полимеризации могут служить основой для важных выводов о механизме полимеризации и составе активных центров.

Библиография — 113 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	377
II. Кинетические методы	380
III. Метод ингибирования	387
IV. Методы, основанные на введении меток в полимерную молекулу	387
V. Механизм каталитической полимеризации на основе результатов измерения n и k_p	393

I. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени исследование процессов радикальной полимеризации доведено до измерения констант скоростей элементарных актов. Для каталитической полимеризации проблема определения кинетических характеристик элементарных актов только ставится. Сложность исследования элементарных актов в этом случае связана с тем, что отдельные реакции каталитического полимеризационного процесса в общем случае не являются элементарными в том смысле, в каком этот термин применяются в теории абсолютных скоростей реакции, а состоят из многих элементарных стадий. Изучение кинетики полимеризации в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов находится пока на уровне определения констант скоростей отдельных реакций, составляющих суммарный процесс (таких, как реакции роста, переноса цепи и др.).

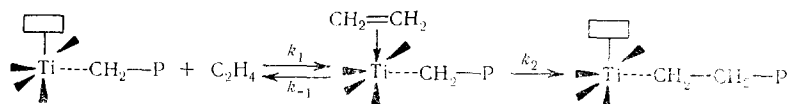
В связи с тем, что при описании процессов каталитической полимеризации наблюдается некоторое различие в толковании ряда терминов, целесообразно пояснить терминологию, используемую в данной статье.

Каталитическую полимеризацию можно определить как процесс, при котором в образовании активированных комплексов элементарных актов реакции роста принимает участие катализатор. Под центром роста при каталитической полимеризации можно понимать активную связь между катализатором и растущей молекулой полимера, по которой происходит встраивание молекулы мономера в реакции роста, в сочетании с теми атомами катализатора, которые участвуют в образовании активированных комплексов при протекании реакции роста. В случае гетерогенных катализаторов центр роста является поверхностным соединением.

В отличие от процессов гетерогенно-каталитических реакций получения неполимерных продуктов при протекании гетерогенной каталитической полимеризации большую определенность приобретает понятие об активных центрах. Все стадии процесса полимеризации разыгрываются с участием локализованных центров роста; на скорость элементарных стадий в таком случае в первую очередь должны оказывать влияние локальные свойства центра роста — свойства активной связи, а также атома или группы атомов, связанных с конечным атомом растущей полимерной цепи, свойства ближайшего окружения центра роста. Ранние представления^{1,2} о механизме гетерогенной каталитической полимеризации, в которых допускалось, что конец растущей полимерной цепи способен по мере роста перемещаться по поверхности, имеющей регулярное строение, не подтвердились при детальном исследовании механизма полимеризационных процессов на гетерогенных катализаторах.

При гомогенной полимеризации в ряде случаев трудно провести четкую границу между каталитическим процессом и процессом, протекающим по механизму ионной полимеризации. В общем случае на реакционную способность центра роста и структуру полимера оказывает влияние состав каталитического комплекса; свободно-ионный механизм может реализоваться при полимеризации в полярных средах³.

Особенность процессов каталитической полимеризации в отличие от радикальных заключается в том, что, как правило, отдельные реакции являются сложными и состоят из нескольких последовательных элементарных актов (иначе говоря, на пути реакции образуется более одного активированного комплекса). Например, обычно постулируется, что реакция роста при каталитической полимеризации олефинов протекает в 2 акта: в первом из них образуется нестабильный π -комплекс олефина с металлом переменной валентности, во втором происходит реакция *цис*-внедрения, эта схема в случае полимеризации этилена на катализаторах Циглера — Натта выглядит следующим образом (где прямоугольник — свободное координационное место, Р — полимерная цепь):



Наиболее изучены с точки зрения определения кинетических характеристик отдельных реакций процессы каталитической полимеризации олефинов. Однако найденные константы скоростей отдельных реакций обычно не являются абсолютными константами скоростей элементарных актов, их физический смысл зависит от пути протекания отдельной реакции. Например, для реакции роста, на пути которой образуются 2 активированных комплекса (см. вышеприведенную схему), константа скорости роста k_p зависит от констант скоростей этих актов:

$$k_p = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1} + k_1 \cdot [\text{M}]} \quad (1)$$

где $[M]$ — концентрация мономера k_1 , k_{-1} , k_2 — константы скоростей соответствующих элементарных актов.

В связи с этим необходимо соблюдать осторожность при применении теории абсолютных скоростей реакций к истолкованию констант скоростей отдельных стадий процесса каталитической полимеризации, а также при рассмотрении различного рода корреляций между этими константами и физическими характеристиками катализатора. Но, несмотря на это, определение констант скорости отдельных реакций полимеризационного процесса имеет большое значение с точки зрения проблемы предвидения каталитической активности. Активность катализатора полимеризации A пропорциональна числу центров роста n и константе скорости роста k_p :

$$A \sim k_p \cdot n$$

При каталитической полимеризации необходимо и возможно четкое разделение двух факторов, влияющих на каталитическую активность: а) числа центров роста, которое определяется исходным состоянием катализатора и реакциями, протекающими на стадии образования центров роста (отвлекаясь от возможных реакций последующей дезактивации центров роста при взаимодействии их с компонентами реакционной среды); б) константы скорости роста, то есть реакционной способности одного центра роста.

Для разработки методов регулирования активности необходимо изучать раздельно влияние этих факторов. Определение констант скоростей реакций ограничения роста полимерной цепи связано с проблемой регулирования молекулярного веса полимера.

Определение кинетических характеристик центров роста позволяет сделать также ряд важных выводов о механизме каталитической полимеризации. Непосредственное использование таких величин, как скорость полимеризации (V) и коэффициент полимеризации (\bar{P}), не может дать однозначных результатов о природе отдельных элементарных реакций, поскольку V и \bar{P} являются сложными величинами, зависящими от соотношения скоростей реакции инициирования, роста, переноса и обрыва цепей.

Сравнительно небольшую сводку данных о результатах определения числа центров роста при каталитической полимеризации можно найти в обзоре Бура⁴. На Будапештском симпозиуме по макромолекулярной химии (август 1969 г.) Керн⁵ сделал доклад об определении числа центров роста для катализаторов Циглера — Натта (в основном с применением метода обрыва полимеризации радиоактивным спиртом), но этот доклад также не содержит достаточно полного обзора результатов, полученных в важной области определения кинетических характеристик центров роста при каталитической полимеризации.

Можно выделить три основных группы методов, применяемых для определения кинетических характеристик реакции роста при каталитической полимеризации:

1. Методы, в основе которых лежит определение зависимостей V и \bar{P} от времени и условий проведения процесса. Будем условно называть их в дальнейшем кинетическими методами.

2. Метод ингибирования, при котором число центров роста рассчитывается по количеству ингибитора, введенного в систему для полного обрыва полимеризации.

3. Методы, основанные на введении метки в растущую полимерную молекулу.

II. КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Эти методы основаны на использовании зависимостей скорости полимеризации и молекулярного веса полимера от условий полимеризации.

Для процессов, при которых число центров роста не зависит от времени (процессы стационарной полимеризации), при расчете констант скоростей предложены методы, основанные на использовании зависимостей V от концентраций реагентов и зависимостей \bar{P} от времени и концентраций реагентов. Для случаев, когда число центров роста меняется со временем (нестационарная полимеризация), для расчета констант скоростей используют, кроме того, зависимость V от времени.

1. Случай стационарной кинетики полимеризации

Метод расчета констант скоростей отдельных реакций по зависимости V и \bar{P} от концентраций реагентов описан в работах Чиркова с сотр.⁶ и Натта с сотр.⁷ В этих работах была использована сравнительно простая кинетическая схема, в основу которой положены следующие предположения: а) общее число активных центров остается постоянным в течение всего процесса; б) акт иницирования заключается в присоединении первой молекулы мономера к активному центру; в) реакции переноса протекают при участии мономера, примесей, компонентов катализатора и спонтанно; г) после реакции переноса происходит регенерация активного центра.

Согласно изложенному:

$$n_0 = n_p + n_i \quad (2)$$

где n_0 —общее число активных центров в катализаторе; n_p —число активных центров, связанных с растущей молекулой полимера; n_i —число центров в состоянии временной дезактивации. Из условий стационарности для этой схемы были получены зависимости V и \bar{P} от концентраций реагентов:

$$\frac{[M]}{V} = \frac{1}{k_p \cdot n_0} + \frac{k_M}{k_p \cdot k_i \cdot n_0} + \frac{\sum_{j=1} k_j \cdot c_j^a}{k_p \cdot k_i \cdot n_0} \cdot \frac{1}{[M]} \quad (3)$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{V_0}{V_p} = \frac{k_M}{k_p} + \frac{\sum_{j=1} k_j \cdot c_j^a}{k_p} \cdot \frac{1}{[M]} \quad (4)$$

где V_p —скорость роста, V_0 —скорость переноса, k_j —константа скорости переноса с агентом j , k_M —константа скорости переноса с мономером, k_i —константа скорости иницирования, c_j —концентрация агента переноса j ; $[M]$ —концентрация мономера; n_0 —общее число активных центров.

Обработка экспериментальных зависимостей V и \bar{P} от концентраций реагентов позволяет рассчитать величины произведений констант скоростей отдельных реакций на концентрацию активных центров, однако этот метод не позволяет определить абсолютное значение констант скоростей. Этот метод был использован при изучении полимеризации пропилена на гетерогенных каталитических системах на основе $TiCl_3$ и VCl_3 в сочетании с различными металлоорганическими компонентами³⁻¹⁷ (см. табл. 1). Необходимо отметить, что для корректного применения этого метода необходимо использовать экспериментальные значения среднечислового коэффициента полимеризации (\bar{P}_n). В расчетах же

ТАБЛИЦА 1

Результаты определения кинетических параметров реакции роста при каталитической полимеризации пропилена

Каталитическая система	Температура реакции, °C	$n \times 10^2$, моль/моль М ^а	k_p , л/моль·сек	Метод расчета ^б и примечания	Ссылка на литературу
TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	50 70 90	1,35 2,8 9	4,7 7,5 11,5	II-2. Приведены максимальные значения n ; $E_p = 5,0$ ккал/моль ^в	18
TiCl ₃ + AlEt ₃	70	0,3	48	III-2. АМФ — амидгексаметилтрифосфорной кислоты	19
TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	70	0,1	40		
TiCl ₃ + AlEtCl ₂ + АМФ	70	0,02	50		
α -TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	50	—	1,2	I-4	20
α -TiCl ₃ + AlEt ₃					
α -TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	50	2,3 ÷ 7,0	3 ÷ 0,48 ^в	III-2. k_p меняется со временем полимеризации	20
α -TiCl ₃ + AlEt ₃	50	1,1 ÷ 4,5	5,9 ÷ 0,48 ^в	I-4	21
TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	70	0,19	5,5	I-3. Параллельные значения n и k_p получены для разных образцов TiCl ₃	22
TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	60	1,9 0,57	7,5 6,2		
TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	60 60	0,3* 0,45**	26* 18**	III-2. * Использовали в качестве стоппера I ₂ ** Использовали в качестве стоппера CH ₃ O ³ H	5
TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	30 50 70	5,1 4,4 3	0,8 ^в 2,5 ^в 7,0 ^в	III-2. Приведены начальные значения n и k_p ; n увеличивается со временем полимеризации, а k_p уменьшается $E_p = 8,0 \pm 1$ ккал/моль	23 24
TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	30 50 70 90	9,5 7,6 3,5 3,3	0,10 0,42 1,25 3,50	III-1. $E_p = 13,0$ ккал/моль	
Al _x Ti _y Cl ₂ + (C ₃ H ₅) ₃ N	50	0,0007 ÷ ÷ 0,0012	1,1 ÷ 0,28	III-2. n возрастает со временем полимеризации, а k_p уменьшается	25
TiCl ₃ + AlEt ₃	70	1,0	2,5 ^в	III-1.	26
TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	70	0,4	5,6 ^в		
TiCl ₃ + AlEt ₃	70	1,16 ÷ 1,40	4,3	I-3.	27
	35	4	1,0 ^в	I-3	28
TiCl ₃ + AlEt ₃	60	25	0,3 ^в		
TiCl ₃ + AlEt ₃	70	0,54	—	II	29
TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	60	0,40	16 ^в	II	30
	20	1,0	—	III-1. Параллельные значения n получены для образцов TiCl ₃ с различной активностью.	31
	46	1,1	—		
TiCl ₃ + AlEt ₃	70	1,1 ÷ 0,7	2,9 ^в		
	100	0,3	—		
	70	1,7	2,8 ^в		15
VCl ₃ + Al(<i>i</i> -Bu) ₃	60	0,8	23	I-1 и I-2.	32
VCl ₃ + Al(<i>i</i> -C ₇ H ₉) ₃	70	0,8	46,5	I-2, $E_p = 12,9$ ккал/моль	32, 33
α -TiCl ₃ + AlEt ₃	70	0,54	3,8		
α -TiCl ₃ + Al(C ₃ H ₇) ₃	70	0,54	5,2	I-2, II	
α -TiCl ₃ + Al(<i>i</i> -Bu) ₃	70	0,54	2,9	$E_p = 13,5$ ккал/моль	34
α -TiCl ₃ + Al(CH ₃) ₃	25	—	1 · 10 ³ ÷ 1 · 10 ⁶	IV	

^а М — соединение переходного металла.^б Условные обозначения методов определения n и k_p .

I — Кинетические методы;

I-1 — расчет по зависимостям V и \bar{P}_n от концентраций реагентов при стационарной кинетике;I-2 — расчет по зависимости V от условий полимеризации при нестационарной кинетике;I-3 — расчет по зависимости \bar{P}_n от времени полимеризации при стационарной кинетике;I-4 — расчет по зависимости V и \bar{P}_n от времени полимеризации при нестационарной кинетике;

II — Метод ингибирования

III — Методы, основанные на введении метки в полимер:

III-1 — метод меченых катализаторов;

III-2 — метод стопперов.

IV — Расчет по данным электронномикроскопического исследования морфологии полиолефина, образующегося в начальной стадии полимеризации.

^в Рассчитано нами по данным приведенной литературы

обычно используется средневесовой коэффициент (\bar{P}_w) в предположении, что коэффициент полидисперсности γ ($\gamma = \bar{P}_w/\bar{P}_n$) остается постоянным в пределах изменений исследуемых параметров. Справедливость этого допущения будет обсуждаться ниже. Принятые при выводе кинетических уравнений и расчете допущения делают результаты расчета ориентировочными и пригодными только для сравнительной оценки эффективности переносчиков цепи для близких по составу каталитических систем.

Метод расчета констант скоростей отдельных реакций для стационарной полимеризации, который основан на анализе зависимости молекулярного веса от времени полимеризации, предложил Натта с сотр.^{8,9,31,35}. В этом методе используется следующее выражение для среднечисловой степени полимеризации:

$$\bar{P}_n = \frac{Q}{N} = \frac{\int_0^{\tau} k_p \cdot n \cdot [M] \cdot d\tau}{n + \int_0^{\tau} \sum_j k_j \cdot n \cdot c_j^a d\tau} \quad (5)$$

где N — число молекул полимера, образовавшихся за время полимеризации τ ; Q — выход полимера; k_j — константа скорости переноса с агентом j ; $[M]$ — концентрация мономера.

Для стационарных систем ($n = \text{const}$) расчет констант скоростей возможен по линейной зависимости $1/\bar{P}_n$ от $1/\tau$, вытекающей из (5). При использовании значений степени полимеризации \bar{P}_V , рассчитанных по данным определения характеристической вязкости, в работах^{8,9} применялось уравнение:

$$\frac{1}{\bar{P}_V} = \frac{1}{k'_p [M]} \cdot \frac{1}{\tau} + \frac{\sum_j k_j \cdot c_j^a}{k'_p \cdot [M]} \quad (6)$$

где k'_p — «средневязкозиметрическая» константа скорости роста цепи, которую принимали за меру активности одного центра роста, $k'_p = k_p/\gamma$, где γ — коэффициент полидисперсности. Метод, основанный на применении уравнения (5), позволяет в принципе определить абсолютные значения кинетических параметров реакции роста.

ТАБЛИЦА 2

Результаты⁸ определения кинетических параметров реакции роста при каталитической полимеризации α -бутена при 0° (метод расчета 1-3, см. табл. 1)

Каталитическая система	$k'_p, [M],$ 1/сек	$E_p^*,$ ккал/ моль	Каталитическая система	$k'_p, [M],$ 1/сек	$E_p^*,$ ккал/ моль
$\text{VCl}_3 + \begin{matrix} \text{AlEt}_3 \\ \text{BeEt}_2 \end{matrix}$	3100	2,3	$\text{TiCl}_2 + \text{AlEt}_3$	280	—
$\alpha\text{-TiCl}_3 + \begin{matrix} \text{BeEt}_2 \\ \text{AlEt}_3 \\ \text{AlEt}_2\text{Cl} \\ \text{AlEt}_2\text{I} \\ \text{Al}(i\text{-Bu}) \cdot \text{Cl} \end{matrix}$	275	4,5	$\beta\text{-TiCl}_3 + \begin{matrix} \text{AlEt}_2\text{Cl} \\ \text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{AlCl}_3 \cdot \\ (\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{N} \end{matrix}$	54	—

* E_p — энергии активации реакции роста, рассчитанные по температурной зависимости k_p .

Этот метод был использован в работах^{8,9} для определения k_p при полимеризации α -бутена на каталитических системах на основе TiCl_3 различных кристаллических модификаций и VCl_3 (см. табл. 2). Зависимость \bar{P}_V от τ была определена для сравнительно небольших времен полимеризации (30—600 сек). Величина k_p зависела от вида соединения металла переменной валентности, но практически не зависела от металлоорганического сокатализатора, хотя замена сокатализатора влияла на суммарную скорость процесса, стереорегулярность и молекулярный вес полимера.

Этот же метод итальянские авторы использовали при исследовании полимеризации пропилена в синдиотактический полимер на каталитической системе $\text{VCl}_4 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ в присутствии анизола⁹. На зависимостях стереоспецифичности катализатора и скорости полимеризации от концентрации анизола наблюдался максимум; величина k_p' значительно уменьшалась при добавлении анизола и не зависела от его концентрации в системе. В работе⁹ в выражении для «средневязкозиметрической» константы скорости роста был введен коэффициент, учитывающий изменение числа центров роста в ходе полимеризации, но выбор значения для него достаточно произволен.

Метод определения кинетических параметров для стационарных каталитических систем, основанный на анализе зависимости \bar{P}_V от τ , был использован^{36,37} в случае полимеризации этилена (система $\gamma\text{-TiCl}_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$) в присутствии и в отсутствие водорода (см. табл. 3). После начального нестационарного периода, длительность которого не коррелировалась ни с одним из параметров реакции, скорость полимеризации оставалась стабильной в течение длительного времени. Определение полидисперсности нескольких полимеров, полученных в различных условиях, показало, что величина γ колеблется от 7 до 16. Для расчетов было принято постоянное значение γ , равное 10. Авторы работы³⁷ признают ориентировочный характер полученных численных значений констант скоростей вследствие сделанных допущений и ограниченной точности при измерении характеристической вязкости в случае высокомолекулярных полимеров. Этот метод был использован^{27,28} также в случае полимеризации пропилена в присутствии системы $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{AlEt}_3$, хотя эта система и не была стационарной: скорость полимеризации в начальный период возрастала до установления постоянного значения. Расчет на основе зависимости \bar{P}_V и \bar{P}_n от τ показал уменьшение концентрации активных центров в течение полимеризации. Это противоречие связано, вероятно, с тем, что в этом случае не было выполнено условие применимости использованного метода расчета констант скорости ($n = \text{const}$).

2. Случай нестационарной кинетики

В ряде работ рассматриваются способы расчета n и k_p для каталитических систем с переменной активностью по зависимости скорости полимеризации и выхода полимера (Q) от времени (τ). Зависимости V и Q от τ для одной из возможных кинетических схем при нестационарной полимеризации выведены в работе⁵⁰. Для объяснения зависимости числа центров роста от времени в кинетической схеме рассмотрены процессы дезактивации активных центров при взаимодействии их с мономерами, между собой и спонтанно. В работе¹⁷ рассчитаны константы скорости отдельных реакций полимеризации пропилена по зависимости V от τ для системы $\text{VCl}_3 + \text{AlR}_3$. Для объяснения нестационарного поведения си-

ТАБЛИЦА 3

Результаты определения кинетических параметров реакции роста при каталитической полимеризации этилена

Каталитическая система	Температура реакции, °C	$n \times 10^2$, моль/моль Ма	k_p , л/моль·сек	Метод расчета ^б и примечания	Ссылки на литературу
TiCl ₄ + AlEt ₃	39	4,8	52	III-2.	38
	54	1,1	127	$E_p = 12 \pm 2,5$ ккал/моль	
	57	23	175		
α -TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	40	1,5	76,5	I-1 и I-3	37
α -TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl + H ₂	40	0,6	80		
VCl ₃ + Al- <i>i</i> -Bu ₃	60	0,3	266	I-1 и I-2	39
VCl ₄ + Al- <i>i</i> -Bu ₃	0	4	1900	I-4	40
VOCl ₃ + AlEt ₃	0	0,82	1200	I-4. Приведено максимальное значение n	41
(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ + Al(CH ₃) ₂ Cl	0	40	1,50	III-2. Значения n приведены для одной из серий опытов; меняются с условиями полимеризации.	42
	15	5	5,13		
	30	78	13,6	$E_p = 12,2$ ккал/моль	
	45	98,0	39,0		
(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ + Al(CH ₃) ₂ Cl	20	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^6$	Расчет n проведен по данным о диссоциации исходного каталитического комплекса.	43
(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ + AlEt ₂ Cl	15	10	1,5	I-4	44
CrO ₃ /алюмосиликат (3% Al ₂ O ₃)	75	0,85	97	II	45
То же	60	—	140	I-4. Приведены значения $\gamma \cdot k_p$	46
	70	—	137	где γ — коэффициент полидисперсности	
	120	—	55		
	140	—	39		
» »	50	1,10	280	I-2	18
	75	—	2600	IV	47
CrO ₃ /SiO ₂ , Восстановлен CO					
α -TiCl ₃ + AlEt ₃	70	0,54	410	I-1,	32
α -TiCl ₃ + Al(<i>i</i> -Bu) ₃	70	0,54	380	II, $E_p = 12$ ккал/моль	
α -TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	70	0,54	80		
V(AcAc) ₃ + Al(<i>i</i> -Bu) ₂ Cl	-10°	—	30	I-4, $E_p = 4,4$ ккал/моль	82
(C ₅ H ₅)TiCl ₂ + Al(Et) ₂ Cl	20	—	4	I-4	32
TiCl ₂	75°	0,003	$1,5 \cdot 10^4$	III-2	48, 49

а М — соединение переходного металла.

б Условные обозначения методов расчета см. в сноске к табл. 1.

стемы при повышенных температурах и высоких соотношениях Al/V кинетическая схема для стационарной полимеризации, рассмотренная в работах ¹⁴⁻¹⁶, была дополнена реакцией дезактивации катализатора, которая, по мнению авторов, связана с глубоким восстановлением ванадия алюминийорганическим соединением. Считая период повышения скорости полимеризации обусловленным медленным иницированием с константой скорости $k_{\text{и}}$, было рассчитано произведение $k_{\text{и}} \cdot k_p \cdot n$. Сопоставление этой величины с найденными в условиях стационарного поведения системы ¹⁶ величинами $k_{\text{и}} \cdot n$ и $k_p \cdot n$ позволило рассчитать n и величины констант скоростей отдельных реакций (табл. 1) с точностью до величины γ .

Разновидностью кинетического метода определения констант элементарных стадий в нестационарной каталитической полимеризации по зависимостям скорости полимеризации от условий процесса является метод, описанный в работе ⁵¹. Особенность его заключается в том, что

описание кинетики не доводится до суммарного кинетического уравнения в интегральной форме, которое включает в себя или значительное число переменных, или требует для упрощения многих допущений, а представляется в виде системы дифференциальных уравнений, выводимых из принятой кинетической схемы процесса. Такое математическое описание исследуют с помощью ЭВМ. В работе⁵¹ исследовано математическое описание процесса полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе, составленное на основании кинетической схемы, включающей реакции инициирования, роста, переноса и дезактивации катализатора. Такая кинетическая схема предложена на основании данных, полученных при изучении кинетики процесса⁵². Определение констант скоростей отдельных реакций проводят методом перебора до получения зависимостей V от времени, концентрации катализатора и мономера, совпадающих с экспериментальными. Основные ограничения такого метода связаны с неопределенностью в выборе кинетической схемы и неоднозначностью численного решения системы уравнений. Значительные трудности возникают также при выборе начальных условий: концентрации активного компонента, агентов переноса цепи и дезактивации катализатора.

Один из методов определения констант скоростей отдельных реакций по зависимости \bar{P}_n от τ для нестационарной полимеризации предложен в работе⁴¹. Для применения этого метода необходимо в реакторе идеального смешения создать постоянную концентрацию активных центров подбором скоростей подачи катализатора и отбора полимера с катализатором. В условиях стационарного режима для расчета констант скоростей в принципе могут быть использованы методы, предложенные для стационарных каталитических систем^{6,7,13}. Для одной из вероятных кинетических схем выведены уравнения, связывающие V с константами скоростей отдельных реакций, концентрациями реагентов, интенсивностью материального обмена с внешней средой, а также уравнения, связывающие среднее время ($\tau_{ср}$) пребывания реакционной смеси в реакторе с концентрацией активных центров и константами скоростей процессов дезактивации. При некоторой интенсивности массообмена наблюдается линейная зависимость между $\tau_{ср}$ и \bar{P}_n ; по этой зависимости для полимеризации этилена в присутствии системы $\text{VOCl}_3 + \text{Al}(i\text{-Bu})_3$ вычислены n и k_p (см. табл. 3).

В работах^{46,53,54} описан подход к определению констант скоростей отдельных реакций на основании данных о зависимости V , Q и \bar{P}_n от времени полимеризации. Для нестационарной полимеризации, когда протекают процессы переноса цепи с мономером и спонтанно, уравнение (3) может быть преобразовано к виду⁵³

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{k_p \cdot [M]} \cdot \frac{V}{Q} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_c}{k_p \cdot [M]} \quad (7)$$

(k_c — константа скорости спонтанного переноса).

Выражение (7) имеет относительно простой вид, поскольку оно не включает константы скоростей реакций инициирования и дезактивации центров роста. Изменение числа центров роста со временем вследствие протекания этих реакций в неявном виде входит в отношении V/Q . Таким образом, уравнение (7) выражает возникающую из-за изменения числа центров роста зависимость молекулярного веса от времени полимеризации. Этим методом может быть определена величина k_p (с точностью до коэффициента γ), величина k_M и k_c . При использовании этого метода для изучения полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе^{46,53} наблюдалось снижение величины $\gamma \cdot k_p$ с температурой

полимеризации, что было объяснено уменьшением полидисперсности полимера (сведения о возможности сужения МВР полимера с температурой полимеризации на окисных катализаторах имеются в литературе⁵⁵). Этим методом пользуются также в случае полимеризации этилена в присутствии растворимой каталитической системы⁴⁴.

3. Применимость кинетических методов

Можно указать на следующие возможные источники погрешностей при определении абсолютных значений n и k_p кинетическими методами:

1. *Несоответствие принятой кинетической схемы действительному механизму процесса.* В случае нестационарной полимеризации при применении метода, основанного на анализе зависимостей V и \bar{P} от τ , выбор между различными механизмами процессов переноса и обрыва цепи достаточно произволен; различные авторы для близких по составу каталитических систем предлагали различные реакции переноса и обрыва^{13, 18, 24, 30, 42, 56–60}. В случае стационарной полимеризации расчет k_p на основании линейной зависимости $1/\bar{P}_V$ от $1/\tau$ справедлив, если каталитическая система стабильна с самого начала полимеризации. Однако в большинстве работ, в которых этот метод применен, не приведены кинетические кривые, доказывающие справедливость допущения о постоянстве числа активных центров в начальный период полимеризации, для которого определяется зависимость \bar{P}_V от τ . При использовании методов, основанных на анализе зависимости \bar{P}_V от τ , возможные ошибки могут возникать из-за того, что при выводе расчетных уравнений (6) и (7) не учитывались процессы временной дезактивации активных центров, не связанные с разрывом активной связи. При протекании этих процессов рост отдельной молекулы периодически прерывается; временная остановка роста («засыпание») приводит к снижению суммарной скорости полимеризации, но не увеличивает числа полимерных молекул.

2. *Использование \bar{P}_V вместо \bar{P}_n .* В большинстве работ, проведенных кинетическими методами, расчет среднечислового коэффициента полимеризации (\bar{P}_n) проводили по данным измерения характеристической вязкости (η). В этом случае возможны погрешности из-за ошибок в определении η высокомолекулярных полимеров, а также благодаря произвольному выбору способа пересчета η в \bar{P}_V . Известно, что даже для узких фракций линейного полиэтилена⁶¹ уравнения, предлагаемые различными авторами, дают для одних и тех же значений вязкости величины молекулярных весов, различающиеся в несколько раз. Кроме того, по видимому, не всегда выполняется одно из основных допущений, которое обычно делается при использовании кинетических методов,— допущение о независимости полидисперсности полимера (коэффициента $\gamma = \bar{P}_V/\bar{P}_n$) от условий процесса. Следует отметить, что экспериментальное определение величины γ для высокомолекулярных полиолефинов связано со значительными трудностями, и имеющиеся в литературе сведения по этому вопросу достаточно разноречивы. Для растворимых каталитических систем наблюдается более узкое молекулярно-весовое распределение, но и для этих систем величина γ , по данным различных авторов^{20, 62–64}, колеблется в пределах от 1,5 до 6, причем Шьен⁶² отмечает, что величина γ сложным образом зависит от τ , увеличивается с уменьшением температуры и меняется с изменением концентрации катализатора и соотношения Ti/Al. В работах^{63, 64} отмечена зависимость γ от концентрации катализатора, мономера и вида растворителя. В случае гетерогенных катализаторов, получаемые полимеры имеют более широкое МВР; по

данным различных авторов^{20,27,37,62,65,66}, величина γ может меняться для одной каталитической системы с изменением продолжительности и условий полимеризации. Еще более вероятно изменение ширины МВР при изменении химического состава катализатора (как соединения металла переменной валентности^{66,67}, так и при изменении металлоорганической компоненты⁶⁸). Полидисперсность, по некоторым данным⁶⁹, заметно снижается при использовании водорода в качестве регулятора молекулярного веса полиэтилена, получаемого на катализаторах Циглера—Натта.

Таким образом, абсолютные значения констант скоростей отдельных реакций и числа активных центров, определенные кинетическими методами, нельзя считать достаточно надежными. Особенно большие ошибки могут возникать при сопоставлении катализаторов различного химического состава.

III. МЕТОД ИНГИБИРОВАНИЯ

В ряде работ^{29,30,45,70} для оценки числа активных центров на гетерогенных каталитических системах при полимеризации α -олефинов использован метод ингибирования, который часто применяют в случае радикальной полимеризации. В этом методе концентрация центров роста оценивается по количеству ингибитора, необходимого для полного или частичного обрыва полимеризации.

Для ингибирования полимеризации на окиснохромовых катализаторах применяли четыреххлористый углерод⁴⁵ и аллиловый спирт⁷⁰; при этом ингибирующее действие CCl_4 оказалось значительно более сильным. Метод ингибирования использован²⁹ также для определения концентрации активных центров при полимеризации пропилена на катализаторе $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{AlEt}_3$. Треххлористый титан перед проведением полимеризации обрабатывали этанолом, что приводило к появлению индукционного периода в реакции полимеризации. Сопоставление начальных скоростей полимеризации в «чистых» опытах и опытах в присутствии различных количеств спирта и катализатора дает возможность, по мнению авторов, вычислить концентрацию центров роста (табл. 1). При этом, как и в работе⁴⁵, подразумевается, что на ингибирование одного активного центра расходуется одна молекула спирта и не учитывается расход спирта в возможных побочных реакциях и в результате адсорбции спирта на поверхности катализатора, не связанной с каталитической активностью. Это может приводить к завышению определяемого числа активных центров.

В целом можно отметить, что возможности метода ингибирования в каталитической полимеризации ограничены из-за того, что трудно подобрать ингибитор, расходующийся только на дезактивацию центров роста, но не расходующийся на взаимодействие с поверхностью катализатора или компонентами реакционной системы.

IV. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ВВЕДЕНИИ МЕТКИ В ПОЛИМЕРНУЮ МОЛЕКУЛУ

Метка в полимерную молекулу может быть введена либо на стадии иницирования (использование меченых компонентов катализатора), либо при обрыве реакции роста (метод стопперов). При образовании высокомолекулярного полимера для достижения необходимой чувствительности в определении числа меченых полимерных молекул в качестве меток целесообразнее всего использовать радиоактивные изотопы. В качестве нерадиоактивной метки для обрыва каталитической полиме-

ризации использовался иод ^{6,30,71}. Наиболее часто для изучения каталитической полимеризации используются соединения, меченые углеродом-14 и тритием. Имеются случаи использования хлора-36, иода-131, цинка-65.

1. Использование меченых компонентов катализатора в качестве метки

В работах школы Натта ^{26,31,78} и в работах Шьена ^{24,42} по радиоактивности полимера, полученного в присутствии меченого катализатора, определены кинетические параметры реакций роста и инициирования. Для гетерогенных систем на основе $TiCl_3$ определение числа активных центров ^{26,31,72} проводили двумя способами: а) путем адсорбции меченого алкилалюминия на $TiCl_3$ с последующим анализом продуктов реакции на радиоактивность; б) проведением полимеризации в присутствии меченого триалкилалюминия.

Применение адсорбционного метода дало возможность установить, что количество меченых алкильных групп на поверхности треххлористого титана зависит от температуры адсорбции, условий последующей промывки катализатора углеводородным растворителем и вида металлоорганического соединения. По радиоактивности полипропилена, полученного на катализаторе, обработанном меченым алкил-алюминием, рассчитывали число алкильных групп, перешедших в полимер, которое считалось равным числу активных центров. Найденное таким образом число активных центров было меньше или равно числу алкильных групп, связанных первоначально с поверхностью $TiCl_3$. Адсорбционный метод дает число активных центров, первоначально присутствующий на поверхности катализатора (n_0). Оно может не соответствовать стационарному значению концентрации активных центров, изменяясь после начала полимеризации и до некоторого постоянного стационарного значения. Для оценки стационарного числа центров роста использован метод ³¹, основанный на определении числа меченых этильных групп в полимере, полученном при различной продолжительности полимеризации и проведении реакции в присутствии свободного триэтилалюминия, меченого ¹⁴C. Расчет числа активных центров по концентрации меченых этильных групп в полимере сделан в предположении, что скорость процесса переноса цепи триэтилалюминием и скорость роста не зависят от времени полимеризации. В табл. 1 приведены данные по определению кинетических параметров реакции роста ^{26,31}, полученные обоими методами.

Оценивая результаты двух методов определения n с меченым катализатором, авторы ³¹ полагают более точными данные, полученные при введении меченого сокатализатора в полимеризационную систему, поскольку в этом методе меньше влияют посторонние радиохимические загрязнения и лучше учтено влияние процессов переноса.

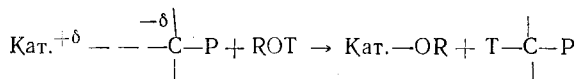
Меченый катализатор при исследовании кинетики полимеризации пропиленов использовал также Шьен ²⁴. Треххлористый титан перед реакцией обрабатывали диэтилалюминийхлоридом, меченым ¹⁴C. Наблюдалось увеличение числа активных центров с повышением концентрации $TiCl_3$ при постоянном отношении титановой и алюминиевой компонент; число активных центров возрастало с повышением концентрации $AlEt_2Cl$ при постоянной концентрации $TiCl_3$ и уменьшалось с увеличением температуры в области 30–90°. Изменение давления мономера не влияло на величину концентрации активных центров. Рассчитанные значения k_p были постоянны в опытах с разной концентрацией мономера, треххлористого титана, диэтилалюминийхлорида и при разных выходах полимера (см. табл. 1).

2. Введение меток при обрыве полимеризации

Метод основан на введении в реакционную систему веществ (стопперов), обрывающих полимеризацию таким образом, что молекула вещества или ее часть присоединяется к растущей полимерной цепи. Если реакция взаимодействия стоппера с растущими полимерными цепями протекает количественно, то по содержанию метки в полимере возможен расчет числа центров роста. Если же реакция полимеризации протекает в кинетической области, то из данных о числе центров роста, скорости полимеризации и концентрации мономера можно рассчитать константу скорости роста.

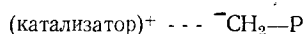
В качестве стопперов в анионной и анионно-координационной полимеризации использовали двуокись углерода, меченую $^{14}\text{C}^{73-76}$, уксусную кислоту, меченую тритием по активному водороду 77,78 , спирты 18,19,23,25,38,73,74,79,80 , меченые тритием по гидроксилу, радиоактивный изотоп иода 42 . Для катионной полимеризации применяли спирты, меченые ^{14}C по алкоксилу 73,81 .

Метод стопперов широко применяли для определения числа центров роста при полимеризации α -олефинов на комплексных металлоорганических катализаторах. В большинстве работ при этом использовали спирты, меченые тритием по гидроксильному водороду. Впервые это сделали Фельдман и Перри 38 при исследовании полимеризации этилена в присутствии системы $\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_3$. Авторы этой работы исходили из утверждения, что если активная связь катализатор — углерод поляризована таким образом, что атом углерода имеет отрицательный заряд, как это должно быть для связи металл — углерод, то при обрыве активной связи с отрицательно заряженным углеродом соединяется гидроксильный водород и полимер становится радиоактивным:



где P — полимерная цепь.

Количественные реакции такого типа известны для низкомолекулярных титанорганических соединений 82 . При введении CH_3OT в случае полимеризации олефинов на катализаторах Циглера — Натта получается радиоактивный полимер, в то же время при использовании в качестве ингибитора метанола $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ радиоактивность в полимере не обнаруживается 38 . Эти данные указывают на то, что реакция роста происходит по связи катализатор — углерод, поляризованной следующим образом:

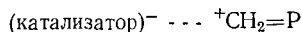


Такой результат соответствует анионно-координационному механизму полимеризации α -олефинов, принятому для катализаторов Циглера — Натта.

Методом введения метки в полимер при обрыве полимеризации стопперами (в основном спирты, меченые тритием в гидроксильной группе 19,23,25,38,42,79,80 , реже — радиоактивный и нерадиоактивный иод 30,42,71) пользовались для получения кинетических характеристик реакции роста при полимеризации α -олефинов для многих каталитических систем Циглера — Натта; полученные данные приведены в табл. 1 и 3.

Для изучения полимеризации этилена на окисных катализаторах метод обрыва радиоактивным спиртом описан в работах $^{83-89}$. При обрыве полимеризации спиртом, меченым тритием по гидроксильному

водороду, радиоактивности в полимере обнаружено не было. Радиоактивный полимер был получен, когда для обрыва использовался метанол, меченый ^{14}C . Из этих данных сделан вывод^{83,84}, что в окисных катализаторах конечный атом растущей полимерной цепи несет положительный заряд:



Таким образом, полимеризация на окисных катализаторах может быть отнесена к «катионно-координационному» типу каталитической полимеризации. Для объяснения характера поляризации активной связи выдвинуто предположение, что в активной связи углерод связан с более электроотрицательным элементом; таким элементом в случае окисных катализаторов может быть кислород^{83,86}. Однако, по-видимому, нельзя исключать возможности образования активной связи $\text{M}-\text{C}$ с необычным типом поляризации.

Данные о числе центров роста и константах скорости роста при полимеризации этилена на окисных катализаторах различного состава, полученные методом обрыва полимеризации введением $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$, приведены в табл. 4.

Оценка методов, основанных на введении метки. Одна из основных трудностей при количественном определении числа центров роста введением метки в полимер в случае металлоорганических комплексных катализаторов обусловлена образованием в ходе полимеризации неактивных металлополимерных связей (МПС). Эти связи возникают в результате переноса цепи с металлоорганическими сокатализаторами. Взаимодействие неактивных МПС со стоппером (спиртом или нодом) также приводит к введению метки в полимер, как и в случае активных связей катализатор — углерод. Прямое указание на образование неактивных МПС в полимеризационной системе получено, например, в работе Кона и др.¹⁸, в которой при увеличении продолжительности полимеризации наблюдалось постепенное увеличение числа меченых полимерных цепей, тогда как скорость полимеризации снижалась (полимеризации пропилена в присутствии $\text{TiCl}_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$). Резкое увеличение числа меченых цепей при постоянной скорости полимеризации наблюдалось в работе Кувера и др.¹⁹.

Разные авторы пользовались различными способами введения поправок на образование неактивных МПС. Представления о механизме полимеризации, которые закладывались в основу этих расчетов, не всегда достаточно обоснованны. По данным работы¹⁹, скорость образования МПС непостоянна в течение полимеризации — на начальной стадии она значительно выше, чем на более поздних стадиях. По мнению авторов работы¹⁹, этот результат ставит под сомнение данные о числе центров роста, полученные в работах Натта и др.³¹, Кона и др.¹⁸, Шьена⁴², в которых скорость переноса с металлоорганическим соединением считалась постоянной, а для анализа на содержание метки использовался полимер, полученный при значительной продолжительности полимеризации, что приводило к завышению рассчитанного числа активных центров. В работах^{18,19} при расчете числа неактивных МПС принимали, что метки попадают во все полимерные молекулы; при этом не учитывали возможность образования полимерных молекул в результате реакций переноса с мономером или спонтанного обрыва. Авторы работы¹⁹ признают, что точность определения величины n и k_p за счет трудностей учета неактивных МПС недостаточна, чтобы можно было сопоставлять каталитические системы разного состава.

ТАБЛИЦА 4

Результаты определения кинетических параметров реакции роста при полимеризации этилена на нанесенных окисных катализаторах методом радиоактивных стопперов⁸¹⁻⁸⁹

Состав катализатора	Условия активации	Температура полимеризации, °C	$\eta \cdot 10^3$, моль/моль М	k_p , л/моль·сек	E_p , ккал/моль
Cr/SiO ₂	Вакуумная активация при 400°	75	0,45	695	—
Cr/Алюмосиликат (3% Al ₂ O ₃)	То же	75	0,39	350	—
Cr/TiO ₂	» »	75	0,11	195	—
Cr/ZrO ₂	» »	75	0,023	133	—
Cr/Al ₂ O ₃	» »	75	1,50	47	—
Cr/Алюмосиликат (3% Al ₂ O ₃)	» »	75	0,255	262	—
То же	Вакуумная активация при 710°	75	0,260	680	—
» »	Вакуумная активация при 400°	75	0,39	350	—
» »	Активирован восстановлением SO ₂	75	0,47	208	—
» »	То же CO	75	0,50	1390	—
» »	» » H ₂	75	0,056	695	—
» »	» » NH ₃	75	0,046	2640	—
» »	» » HCN	75	0,065	2910	—
Cr/Al ₂ O ₃	Активирован восстановлением H ₂	75	0,043	103	—
Mo/Al ₂ O ₃	То же	75	0,04	15,3	—
W/Al ₂ O ₃	» »	75	0,11	4,7	—
Cr/Алюмосиликат	Активирован восстановлением CO	75	0,50	1390	—
V/Алюмосиликат	То же	75	0,0057	28	—
Cr/SiO ₂	Вакуумная активация 400°	90	0,27	—	—
То же	То же	75	0,24	670	—
» »	» »	60	0,16	468	4,2±0,5
» »	» »	50	0,130	412	—
» »	» »	40	0,060	334	—
Cr/Al ₂ O ₃	Вакуумная активация 400°	90	0,86	—	—
То же	» »	75	0,65	61	5,4±1,0
» »	» »	50	0,216	33	—
Cr/Al ₂ O ₃	Активирован восстановлением CO	90	0,58	—	—
То же	То же	75	0,59	139	—
» »	» »	60	0,62	103	4,7±1,0
» »	» »	50	0,45	83	—
» »	» »	40	0,44	56	—

Результаты, полученные Биром с сотр.^{20,80} при изучении полимеризации пропилена на каталитической системе α -TiCl₃+AlEt₂Cl (или AlEt₃) с обрывом реакции меченым спиртом, во многом отличаются от результатов исследования аналогичных каталитических систем, найденные в работах^{18,19,24,26,31}. По мнению Бира и др., реакции переноса и обрыва цепи с образованием неактивных МПС для этих каталитических систем играют очень малую роль, так как в их работе не обнаружено влияния концентрации алюминийорганического соединения на молекулярный вес полимера. Число центров роста поэтому рассчитывали непосредственно по содержанию трития в полимере, полученного после обрыва полимеризации бутанолом — ³H. Результаты этих работ критиковали Кон⁸⁰ и Медведев с сотр.⁹⁰, которые для тех же каталитических систем наблюдали зависимость молекулярного веса полимера от концентрации

металлоорганического сокатализатора, что указывает на протекание реакции переноса цепи, в результате которого возможно образование неактивных МПС.

Трудностей, связанных с образованием неактивных МПС, по-видимому, можно избежать, используя каталитические системы, не содержащие свободных металлалкилов. В работе Янгмена и Бура²⁵ сделана попытка использовать такую систему в качестве модельной для определения кинетических характеристик центров роста (см. табл. 1). Однако результаты определения k_p , полученные в этой работе, нельзя признать однозначными, так как наблюдалось возрастание числа связей металл — полимер во времени при снижении скорости полимеризации.

Окисные катализаторы оказались более удобным объектом для применения метода радиоактивных стопперов, так как эти катализаторы являются однокомпонентными каталитическими системами, проявляющими активность без добавления металлоорганических соединений. Все связи катализатор — полимер, присутствующие в системе, активны, что дает возможность рассчитывать число центров роста непосредственно по радиоактивности полимера^{86,88}. Для катализаторов одного химического состава в пределах возможной ошибки эксперимента на величину k_p не оказывали влияние количество вводимого ингибитора, концентрация катализатора в растворителе, продолжительность полимеризации до момента обрыва реакции, скорость полимеризации, пористая структура и исходный размер частиц катализатора. Величина k_p не зависела также от того, проводилась ли полимеризация в растворителе или без него. Постоянство величины k_p может служить доводом в пользу того, что число центров роста для данной каталитической системы определяется количественно и диффузионное торможение при данных условиях отсутствует.

К недостаткам методов, в которых в качестве метки используется тритий, относятся трудности учета изотопного кинетического эффекта. О величине изотопного эффекта в работах с применением в качестве стопперов спиртов, меченых тритием, судили по изменению радиоактивности полимера при обрыве полимеризации разными количествами стоппера^{18,80} или при изменении времени, в течение которого стоппер вводился в реакционную среду³⁸. При этом наблюдаются значительные различия в определяемых величинах кинетического изотопного эффекта, который в разных работах^{18,19,38,79,80,91} колеблется в пределах от 1 до 4,5.

При использовании иода в качестве стоппера результаты определения числа активных центров могут искажаться за счет протекания побочных реакций, приводящих к изменению содержания метки в полимере. Одной из таких реакций может быть¹⁵, например, процесс образования конечных винилиденовых групп в полипропилене с выделением иодистого водорода.

В ряде случаев нельзя исключать возможность искажения результатов определения числа активных центров и расчета k_p из-за влияния скорости диффузии стоппера и мономера к центрам роста. Возможность влияния образования твердого полимера в процессе реакции на кинетические зависимости рассматривалась во многих работах при изучении кинетики полимеризации олефинов на катализаторах Циглера — Натта^{23,80,92,93}. Уменьшение концентрации алюминийалкила на поверхности катализатора вследствие медленной диффузии через слой образующегося полимера рассмотрена в работе Кувера и др.¹⁹ как причина уменьшения скорости образования металл-полимерных связей в течение полимеризации. Снижение расчетного значения k_p в ходе полимеризации в работе²⁵ объяснено увеличением диффузионного торможения

транспорта мономера по мере образования полимера на поверхности катализатора. Возможность искажения значений k_p , определяемых по результатам анализа радиоактивности полимера за счет диффузионного торможения, отмечена также в работе³⁸. При полимеризации этилена на окисных катализаторах в случае образования пористого рыхлого полимерного порошка диффузионное торможение отсутствует⁹⁴. Однако при проведении полимеризации выше 90° в растворителе возможно снижение концентрации мономера у поверхности частиц катализатора за счет сопротивления диффузии через слой частично растворимой низкомолекулярной фракции полиэтилена. Это приводит к падению скорости полимеризации при переходе от 75 к 90° при постоянном числе центров роста⁸⁸, что вызывает снижение расчетного значения k_p .

V. МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ n И k_p

Мерой реакционной способности активных центров в отношении реакции роста является величина k_p . Выводы, которые могут быть получены на основе данных об изменении n и k_p , более достоверны, чем те, которые получаются при сравнении катализаторов по скорости полимеризации, отнесенной к единице веса или поверхности катализатора. Рассмотрим некоторые примеры использования данных о кинетических параметрах реакции роста для суждения о механизме каталитической полимеризации олефинов.

1. Число центров роста и степень использования металла переменной валентности

На основе определения относительной доли металла переменной валентности, принимающей участие в образовании центров роста, можно сделать некоторые выводы о состоянии переходного элемента, необходимом для проявления каталитической активности. При рассмотрении механизма действия катализаторов на основе $TiCl_3$ высказаны две противоположные точки зрения по вопросу о том, какие из поверхностных атомов титана являются потенциальными активными центрами. Коссе и Арлман^{10-12, 95-97} сформулировали теорию, согласно которой каталитическую активность проявляют координационно-ненасыщенные атомы титана, имеющие хлорные вакансии, находящиеся на боковых гранях кристалла $TiCl_3$; атомы титана, прилегающие к базальной плоскости (001) кристалла, по этой теории, не участвуют в образовании центров роста. Родригес и Ван-Лой⁹¹ наблюдали образование пятен полимера на поверхности кристалла $TiCl_3$, расположение которых совпадало с выходом спиральных дислокаций. По их мнению, эти данные подтверждают точку зрения, согласно которой активные центры возникают только на боковых гранях кристаллов $TiCl_3$; на базальной плоскости, составляющей 95% общей поверхности кристалла $TiCl_3$, активные центры не образуются.

Чирков с сотр.^{17,39} при определении числа центров роста кинетическим методом для системы на основе VCl_3 (удельная поверхность $\sim 5 \text{ м}^2/\text{г}$) нашли, что максимальное число активных центров составляет $\sim 5 \cdot 10^{14}$ центров на 1 см^2 , что по порядку величины соответствует общему числу поверхностных атомов ванадия. Таким образом, в соответствии с этими данными, активные центры должны образовываться на базальной плоскости кристаллов галогенидов металлов переменной валентности.

Следует отметить, что при сопоставлении доли металла переменной валентности, входящей в состав центров роста, с общим числом поверхностных атомов галогенидов переходных металлов необходимо учитывать возможность протекания процессов обратимой дезактивации (процессов переноса) и необратимого отравления центров роста. В общем случае при каталитической полимеризации справедливо соотношение:

$$N = n_p + n_x + n_y \quad (8)$$

где N — общее число атомов переходного металла, способных к участию в реакции образования центров роста («потенциально активные центры» или «активный компонент» катализатора), n_p — центры, связанные активной связью с растущей полимерной молекулой (собственно центры роста), n_x — центры в состоянии обратимой дезактивации в результате процессов переноса («центры инициирования»), n_y — необратимо дезактивированные центры.

Сведения о величине n_p , обычно сильно зависящей от чистоты полимеризационной системы и условий приготовления катализатора, не могут служить однозначной основой для суждения о числе потенциально активных ионов переходного металла (о величине N). Анализ данных о доле n_p по отношению к общему числу атомов переходного металла в катализаторах Циглера — Натта затрудняется тем, что в большинстве работ не приведены данные о поверхности гетерогенной компоненты каталитической системы. Можно отметить, что в большинстве работ для катализаторов на основе TiCl_3 (сокатализаторы AlEt_2Cl и AlEt_3) получены близкие данные о величине n_p ($0,5 \cdot 10^{-2} \div 5 \cdot 10^{-2}$ моль/моль TiCl_3 для температур $50\text{--}70^\circ$, что для образцов TiCl_3 с поверхностью $5 \div 25 \text{ м}^2/\text{г}$ составляет от 10 до 100% всех поверхностных атомов). В некоторых работах, например ²⁸, получены значения n_p , явно превышающие число примыкающих к поверхности атомов титана. Для систем на основе TiCl_4 и VCl_4 , применяющихся при полимеризации этилена (см. табл. 3), наблюдается большая доля n_p , что, вероятно, связано с большой дисперсностью гетерогенной компоненты.

Для окисных катализаторов доля центров роста от общего содержания нанесенного металла переменной валентности зависит от состава катализатора (см. табл. 4). Максимальная степень использования металла переменной валентности, наблюдавшаяся в случае окиснохромового катализатора на основе Al_2O_3 , достигала 1,5%. Следует, однако, отметить, что эти данные получены при сравнительно невысоких скоростях полимеризации. Путем снижения содержания примесей в реакционной среде, в частности при проведении полимеризации в газовой фазе, когда отсутствует дезактивация центров роста за счет примесей в растворителе, на окиснохромовых катализаторах достигается высокая скорость полимеризации (до $1,5 \cdot 10^5$ г полиэтилена на 1 г хрома в час). В этих условиях в состав центров роста входит до 25% нанесенного хрома. Из этих данных сделан вывод ⁹⁸, что весь хром в степени окисления 6, находящийся в нанесенных окисных катализаторах в виде поверхностных соединений типа хроматов ⁹⁹, может служить активным компонентом. Процесс образования центров роста сопровождается восстановлением Cr^{6+} до соединений хрома в одной из низших степеней окисления (Cr^{2+} и Cr^{3+}). Уменьшение числа n_p по сравнению с N вызывается как обратимой дезактивацией ¹⁰⁰ в результате переноса с такими примесями, как CO , CO_2 , C_2H_2 , так и необратимым отравлением (например, в результате действия воды ^{51,52}).

По зависимости числа центров роста от условий полимеризации можно судить о механизме их образования. Наиболее подробные данные

получены при изучении зависимости числа центров роста от температуры полимеризации. Изменение числа центров роста с температурой приводит к тому, что общая энергия активации (E_{06}), определяемая по температурной зависимости скорости полимеризации, отличается от энергии активации реакции роста (E_p), которая может быть определена по зависимости k_p от температуры. Имеется много данных, указывающих на изменение числа центров роста в зависимости от температуры проведения каталитической полимеризации^{18,23,24,31,38,42,80,101}. В ряде работ^{51,101,102} показано, что для систем на основе $TiCl_3$ число центров роста образно меняется с изменением температуры процесса. Это объясняется тем, что реакция их образования, протекающая при взаимодействии $TiCl_3$ с металлалкилом, обратима и достигает равновесия в условиях полимеризации. Характерен большой разброс значений E_{06} , полученных в различных работах для близких по составу каталитических систем^{36,38,103–105}. Так же противоречивы данные об изменении E_{06} в зависимости от состава катализатора^{65,103,105–109}.

Данных по прямому определению E_p на основе изменения k_p с температурой для комплексных металлоорганических катализаторов сравнительно мало (см. табл. 1–3). Значения E_p сильно отличаются от величин E_{06} ^{5,8,18,53,38}.

Для окисных катализаторов методом радиоактивных стопперов показано, что число центров роста меняется с температурой полимеризации^{88,101}. Характер этой зависимости (и, следовательно, величина E_{05}) меняется с изменением состава катализатора. На основе данных о влиянии предварительного восстановления катализатора на зависимость числа центров роста от температуры сделан вывод, что процесс образования центров роста в окиснохромовых катализаторах связан с восстановлением шестивалентного хрома и имеет необратимый характер.

2. Состав центров роста

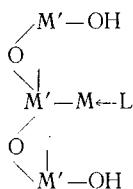
По данным о влиянии состава катализатора и условий его приготовления на величину k_p можно сделать ряд выводов о составе активных центров. К сожалению, для катализаторов Циглера — Натта различные методы определения k_p дают для одной и той же каталитической системы величины, значительно расходящиеся между собой (например, в 30 раз при 70° для наиболее подробно изученной системы полимеризации пропилена $TiCl_3 + AlEt_2Cl$) (см. табл. 1). Данные о сопоставлении катализаторов различного состава по величине k_p , полученной одним и тем же методом, немногочисленны. В работах Натта и др.^{8,35} проведено сопоставление «средневязкостной» константы скорости роста (k_p) при полимеризации 1-бутена в присутствии различных каталитических систем. Было найдено (см. табл. 2), что k_p не зависит от вида применяемого металлоорганического соединения, но зависит от соединения металла переменной валентности. На основе этих результатов сделан вывод^{8,35}, что для систем на основе одного и того же галогенида переходного металла центры роста кинетически равноценны, их реакционная способность не зависит от алкилирующего соединения. Различие в скорости полимеризации при изменении металлоорганической компоненты, достигающее в некоторых случаях величины более двух порядков, обусловлено исключительно различным числом активных центров. При замене металла переменной валентности меняется как константа скорости роста, так и число активных центров. Стереорегулярность полимера зависела от типа металлалкила, из чего сделан вывод^{8,35}, что активные центры имеют «биметаллический» характер (включают как металл переменной

валентности, так и металл алкилирующего соединения). В работах Коссе и Арлмана^{10,95-97} сформулирована гипотеза «о монометаллическом» характере активных центров катализаторов Циглера — Натта. К сожалению, при изменении k_p для безалкильных катализаторов²⁵ не были получены однозначные данные о влиянии металлоорганического соединения на кинетические свойства центра роста.

Имеются сведения об изменении кинетических свойств центров роста при введении электроподонорных добавок к каталитической системе⁹, при введении в систему водорода¹¹⁰, а также при изменении соотношения соединения металла переменной валентности и металлоорганического сокатализатора^{9, 38, 42, 111}.

Интересные данные получены в работе³¹ при сравнении радиоактивности атактической и изотактической фракций полипропилена с их содержанием в полимере; из этих данных сделан вывод, что константа скорости для центров, на которых образуется атактический полимер, в 6 раз ниже, чем для центров образования стереорегулярного полимера.

При изучении влияния состава и условий приготовления окисных катализаторов на величину k_p установлено, что на величину k_p влияет изменение металла переменной валентности (М), катиона окисного носителя (М'), изменение агента, используемого для предварительного восстановления катализатора и температуры активации катализатора. На основании этих данных предложена следующая схема⁸⁹, отражающая состав ближайшего окружения металла переменной валентности в центре роста окисных катализаторов:



Здесь L — лиганд, входящий в состав центра роста при обработке катализатора агентом, способным к образованию координационных соединений. Константы скоростей переноса (с мономером и спонтанно), определяемые по зависимости молекулярного веса от условий полимеризации, зависят от тех же факторов, что и величина k_p ¹¹².

3. Механизм реакции роста

В ряде работ измерено число центров роста при различных концентрациях мономера и показано, что реакция роста имеет первый порядок по мономеру как для катализаторов на основе галогенидов переходных металлов^{8, 18, 24, 35}, так и для окиснохромового катализатора⁸⁸.

В большинстве схем, предложенных для объяснения механизма каталитических превращений олефинов в присутствии соединений переходных металлов, в качестве необходимой стадии рассматривается предварительное комплексообразование олефина (так называемые координационные механизмы^{109, 113}, в результате которого происходит разрыхление двойной связи и увеличение ее реакционной способности. При двухстадийном механизме полимеризации, включающем в качестве 1-й стадии образование π -комплекса⁹⁻¹², первому порядку реакции по мономеру могут соответствовать 2 случая [см. уравнение (1)]:

1. $k_p = k_1$; в этом случае E_p соответствует энергии активации реакции образования π -комплекса;

2. $k_p = K_a \cdot k_2$; в этом случае $E_p = E_2 - Q$, где E_2 — энергия активации реакции внедрения этилена по активной связи; Q — теплота образования π -комплекса, $K_a = k_1/k_{-1}$ — константа равновесия реакции образования π -комплекса.

По мнению Натта и др.⁸, лимитирующей стадией в процессах полимеризации олефинов в случае катализаторов на основе галогенидов переходных металлов является первая стадия (образование π -комплекса). В ряде работ найдены низкие значения E_p (2,5 ккал/моль для катализатора на основе VCl_3 ; 4,5 ккал/моль для катализатора на основе $TiCl_3$; 4—5 ккал/моль для оксисхромовых катализаторов). Для этих случаев предэкспоненциальные множители имеют аномально низкие значения ($10^5 \div 10^6$ л/моль·сек). Возможно, это связано с тем, что при образовании поверхностных π -комплексов происходит значительное снижение энтропии. Однако в настоящее время нет однозначных данных, исключающих возможность того, что в случае катализаторов полимеризации олефинов реализуется второй случай ($k_p = K_a \cdot k_2$), и определяемая величина E_p не является энергией активации элементарного акта.

* * *

После написания этой статьи появился ряд новых работ^{32-34, 47-49}, в которых даны результаты определения числа центров роста и константы скорости роста при каталитической полимеризации олефинов. Результаты этих работ внесены в табл. 1 и 3.

В работах^{32,33} на основе развитых ранее кинетических методов и метода ингибирования приведены новые данные о величинах n и k_p при полимеризации олефинов в присутствии комплексных катализаторов на основе $TiCl_3$ и VCl_3 . Полученные значения n соответствуют практически полному покрытию поверхности катализатора, откуда следует, что активные центры расположены в основном на базальных плоскостях кристаллов $TiCl_3$ и VCl_3 . На основе этих результатов предложена модель стереоспецифического активного центра, локализованного на базальной плоскости и имеющего две вакансии на ионе переходного металла в центре роста.

В работах^{48,49} для определения кинетических параметров реакции роста при полимеризации этилена на двухлористом титане, активном в полимеризации олефинов без добавок металлоорганических соединений, использован метод радиоактивных ингибиторов. При этом наряду с меченым спиртом, используемым обычно для этих целей, применялись также $^{14}CO_2$, ^{14}CO и $^{14}CH_3CH_2CH_2$. Для данной однокомпонентной гетерогенной каталитической системы благодаря отсутствию неактивных связей алюминий — полимер метод радиоактивных ингибиторов позволяет надежно определить число центров роста. Полученные результаты показывают, что величина n составляет не более $\sim 0,1\%$ от числа поверхностных атомов титана использованных образцов $TiCl_2$. Вероятно, это связано с тем, что алкилирование титана в мягких условиях этиленом происходит на поверхностных дефектах кристаллов $TiCl_2$. Величина k_p , найденная в этой работе, примерно на два порядка превышает значения k_p , полученные при полимеризации этилена на катализаторах на основе $TiCl_3$ ^{32, 37, 38}.

Использование радиоактивных ингибиторов различного типа для исследования однокомпонентных гетерогенных катализаторов (оксисхромового и двухлористого титана) позволило получить также данные⁴⁹, подтверждающие координационный механизм реакции роста при каталитической полимеризации олефинов.

В последние годы появился ряд работ, посвященных изучению морфологии кристаллов полиолефинов, возникающих непосредственно в про-

цессе полимеризации («исконной морфологии»). Эти данные могут быть использованы для понимания механизма формирования твердого полимера на поверхности твердого катализатора. В частности, в работах^{34,47} на основании данных электронномикроскопического исследования кристаллов полиолефинов, возникающих в начальной стадии полимеризации, рассчитаны величины констант скорости роста. Величина k_p , найденная в⁴⁷ для полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе, близка к значению k_p , полученному для катализаторов одинакового состава методом радиоактивных ингибиторов. Величина k_p , полученная в³⁴ для полимеризации пропилена на каталитической системе $TiCl_3 + Al(CH_3)_3$, по меньшей мере на два порядка выше известных данных для аналогичных систем (см. табл. 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Eirich, H. Mark, J. Colloid. Sci., **11**, 748 (1956).
2. H. Friedlander, J. Polymer Sci., **38**, 51 (1959).
3. А. Р. Гантмахер, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», М., 1968, стр. 173.
4. J. Boor, Macromolecular Reviews, **2**, Intersc. Publ. New York — London — Sidney, 1967.
5. H. Schneko, W. Kern, Chem.-Ztg. Chem. Appar., **94**, 229 (1970).
6. В. И. Цветкова, А. П. Фирсов, Н. М. Чирков, ДАН, **142**, 149 (1962).
7. G. Natta, I. Pasquon, I. Svab, A. Zambelli, Chim. e. Ind., **44**, 621 (1962).
8. G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, G. M. Giongo, Там же, **48**, 1298 (1966).
9. A. Zambelli, I. Pasquon, R. Signorini, G. Natta, Makromol. Chem., **112**, 160 (1968).
10. P. Cossee, J. Catalysis, **3**, 80 (1964).
11. P. Cossee, Rec. trav. chim., **85**, 1151 (1966).
12. П. Коссе, А. Росс, Б. Шахтшнайдер, Тр. IV Междунар. конгр. по катализу, М., 1970, т. 1, стр. 187.
13. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1957.
14. Л. А. Новокшенова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Там же, 1963, 1176.
15. L. A. Novokshonova, V. S. Tsvetkova, N. M. Chirkov, J. Polymer Sci., **C16**, 2659 (1967).
16. Л. А. Новокшенова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомоле. соед., **7**, 898 (1967).
17. Л. А. Новокшенова, Г. П. Берсенёва, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Там же, **A9**, 562 (1967).
18. E. Kohn, H. Shuurmans, J. V. Cavender, R. A. Mendelson, J. Polymer Sci., **58**, 681 (1962).
19. H. W. Coover, J. Gullet, R. Gombs, F. B. Joyner, Там же, **A1**, 2583 (1966).
20. G. Bier, W. Toffman, G. Lehmann, G. Seydel, Makromol. Chem., **58**, 1 (1962).
21. В. И. Цветкова, А. Н. Плюсин, Р. Ф. Большакова, Б. А. Уваров, Н. М. Чирков, Высокомоле. соед., **A9**, 1817 (1969).
22. H. Schneko, W. Dost, W. Kern, Makromol. Chem., **121**, 159 (1969).
23. G. Lehman, A. Gumboldt, Там же, **70**, 23 (1964).
24. J. C. W. Chien, J. Polymer Sci., **A1**, 425 (1963).
25. E. A. Yuongman, J. Boor, Там же, **B4**, 913 (1966).
26. G. Natta, I. Pasquon, Chim. e. Ind., **40**, 556 (1958).
27. S. Tanaka, H. Morikawa, J. Polymer Sci., **A3**, 3147 (1965).
28. V. Murayama, T. Keii, Shokubai (Catalyst), **5**, 247 (1963).
29. С. М. Межиковский, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1151.
30. A. D. Saunt, J. Polymer Sci., **C4**, 49 (1963).
31. G. Natta, I. Pasquon, Adv. in Catalysis, **11**, 1 (1959).
32. Н. М. Чирков, Доклады Юбилейной сессии по высокомолекулярным соед., М., 1970, стр. 46.
33. Yu. V. Kissin, S. N. Mezhiboosky, N. H. Chirkov, Europ. Pol. J., **6**, 267 (1970).
34. I. J. Gutman, I. E. Gullet, Macromolecules, **1**, 461 (1968).
35. I. Pasquon, G. Natta, A. Zambelli, A. Surico, A. Marinangelli, J. Polymer Sci., **C16**, 2501 (1967).

36. M. N. Berger, B. M. Grievson, *Makromol. Chem.*, **83**, 80 (1965).
37. B. M. Grievson, Там же, **84**, 93 (1965).
38. G. F. Feldman, E. Perry, *J. Polymer Sci.*, **46**, 217 (1960).
39. L. A. Novakshonova, N. M. Chirkov, V. I. Tsvetkova, *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, preprints. Intern. Sympos. on Macromolecular Chem. Akad. Kiado, Budapest, 1969, v. 2, стр. 249, preprint 4/15.
40. А. И. Махинько, В. П. Коновалов, Н. Д. Заворохин, *Изв. АН КазССР, сер. хим.*, **1969**, № 5, 22.
41. П. Е. Матковский, А. Д. Помогайло, Г. А. Бейхольд, Н. М. Чирков, *Теоретич. и экспер. химия*, **4**, 480 (1968).
42. J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 86 (1958).
43. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, Н. М. Семенова, А. Е. Шилов, см. ³⁹, стр. 267, preprint 4/19.
44. K. H. Reichert, E. Schubert, *Macromol. Chem.*, **123**, 58 (1969).
45. Ю. И. Ермаков, Л. П. Иванов, *Кинетика и катализ*, **8**, 357 (1967).
46. Ю. И. Ермаков, Л. П. Иванов, А. Гельбштейн, Там же, **10**, 484 (1969).
47. И. В. Эмирова, Ю. И. Ермаков, В. Е. Гуль, В. А. Захаров, *Высокомол. соед.* (в печати).
48. В. А. Захаров, Г. Д. Букатов, Ю. И. Ермаков, *Кинетика и катализ*, **12**, 263 (1971).
49. Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров. Материалы I Советско-японского семинара по катализу, июль 1971 г., СССР, Новосибирск, препринт 26.
50. П. Е. Матковский, Н. Д. Заворовский, М. Н. Чирков, *Высокомол. соед.*, **7**, 1484 (1965).
51. Ю. И. Ермаков, Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, В. Б. Скоморохов, *Кинетика и катализ*, **6**, 909 (1965).
52. E. A. Yuongman, J. Boor, Там же, **B4**, 913 (1966).
53. Л. П. Иванов, Ю. И. Ермаков, А. И. Гельбштейн, *Высокомол. соед.*, **A9**, 2422 (1967).
54. T. Kagiya, M. Jzu, S. Machi, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1049 (1967).
55. L. Albright, *Chem. Engng.*, **74**, 169 (1967).
56. Н. П. Мешкова, С. А. Куманькова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, *Высокомол. соед.*, **3**, 1816 (1961).
57. H. N. Friedlander, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 3885 (1964).
58. Л. П. Степовик, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, *ДАН*, **148**, 122 (1963).
59. W. E. Smith, R. G. Zelmer, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2587 (1963).
60. A. Schindler, *Makromol. Chem.*, **70**, 84 (1964).
61. H. P. Schreiber, M. H. Waldman, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1655 (1964).
62. J. C. W. Chien, Там же, **A1**, 1839 (1964).
63. Г. П. Белов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Калтогина, Л. И. Атапелова. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 1275.
64. Г. П. Белов, В. И. Цветкова, С. К. Калтогина, Н. М. Чирков, *Высокомол. соед.*, **A9**, 1269 (1967).
65. L. H. Tung, *J. Polymer Sci.*, **24**, 333 (1957).
66. H. Wesslau, *Makromol. Chem.*, **26**, 102 (1958).
67. T. Davis, R. Tobias, *J. Polymer Sci.*, **50**, 221 (1961).
68. M. Hirooka, H. Kanda, K. Nakaguchi, Там же, **B1**, 701 (1963).
69. Н. М. Егоров, *Пласт. массы*, **1968**, № 3, 3.
70. A. Guyot, J. C. Daniel, M. Durrien, M. Ptack, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 1765 (1965).
71. H. Schneko, W. Sintz, W. Kern, Там же, **A1**, 5, 205 (1967).
72. G. Natta, I. Pasquon, Там же, **34**, 21 (1959).
73. Л. С. Бреслер, Е. Н. Кроначева, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, *ДАН*, **159**, 365 (1964).
74. L. S. Bresler, I. J. Poddubny, V. N. Sokolov, *J. Polymer. Sci.*, **C16**, 4337 (1967).
75. R. K. Graham, Там же, **42**, 501 (1960).
76. J. Trotman, W. Szwarc, *Makromol. Chem.*, **37**, 39 (1960).
77. D. Glusker, F. Stiles, B. Vancoski, *J. Polymer Sci.*, **49**, 297 (1961).
78. G. Natta, L. Rorzy, A. Carbonaro, A. Greco, *Makromol. Chem.*, **71**, 207 (1964).
79. W. Cooper, D. E. Eaves, G. Owen, G. Vanqhan, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 218 (1964).
80. G. Bier, *Makromol. Chem.*, **70**, 44 (1964).
81. C. W. Childers, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 228 (1963).
82. C. Beerman, H. Beatian, *Angew. Chem.*, **71**, 618 (1959).
83. В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, Е. Г. Кушнарева, В. А. Балашов, *Высокомол. соед.*, **9B**, 173 (1967).

84. В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, Е. Г. Кушнарева, Кинетика и катализ, **8**, 1390 (1967).
85. В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, Е. Г. Кушнарева, Там же, **8**, 1381 (1967).
86. Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, см. ¹², стр. 200.
87. В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, Е. Г. Кушнарева, Кинетика и катализ, **10**, 1164 (1969).
88. V. A. Zakharov, Yu. I. Ermakov, Kinetics and Mechanism of Polyreactions preprints, Intern. Symp. on Macromolecular Chem. Akad. Kiado, Budapest, -1969, v. 2, стр. 227, preprint 4/11.
89. Yu. I. Ermakov, V. A. Zakharov, E. G. Kushnareva, Kinetics and Mechanism of Polyreactions preprints, Intern. Symp. on Macromolecular Chem. Akad. Kiado, Budapest, 1969, v. 2, стр. 195, preprint 4/05.
90. Л. М. Лановская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **69**, 678 (1967).
91. L. A. M. Rodriguez, H. M. Van-Looy, I. A. Gabant, J. Polymer Sci., **A1**, 1905 (1966).
92. H. W. Coover, Там же, **C4**, 1511 (1963).
93. K. Fukui, T. Shimidzu, T. Yagi, S. Fukumoto, T. Kagiya, S. Yasa, Там же, **55**, 321 (1961).
94. Ю. И. Ермаков, В. Г. Михальченко, Ю. П. Грабовский, Н. В. Эмирова, Пласт. массы, **1970**, № 9, 7.
95. E. I. Arlman, J. Catalysis, **5**, 178 (1966).
96. E. I. Arlman, Там же, **3**, 89 (1964).
97. E. I. Arlman, P. Cossee, Там же, **3**, 99 (1964).
98. Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, Е. Г. Кушнарева, Ю. П. Грабовский, Кинетика и катализ, **11**, 519 (1970).
99. Л. Г. Каракчиев Ю. И. Ермаков, Г. Д. Коловертнов, Там же, **8**, 188 (1967).
100. Ю. И. Ермаков, Л. П. Иванов, А. И. Гельбштейн, Там же, **10**, 411 (1969).
101. Л. М. Лановская, Н. В. Маклецова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **7**, 747 (1965).
102. А. П. Фирсов, Б. Н. Кашпоров, Н. М. Чирков, Там же, **6**, 352 (1964).
103. K. Fukui, T. Kagiya, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 303 (1963).
104. И. Н. Мешкова, Г. М. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомол. соед., **3**, 1516 (1961).
105. S. S. Medvedev, A. R. Gantmaher, J. Polymer Sci., **C4**, 193 (1967).
106. K. Soga, T. Keii, Там же, **A4**, 2499 (1966).
107. А. П. Фирсов, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1964.
108. О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомол. соед., **7**, 491 (1965).
109. И. И. Моисеев, сб. Проблемы кинетики и катализа, Комплексообразование в катализе, 1968, т. 13, стр. 36.
110. А. П. Фирсов, И. Д. Сандомирская, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомол. соед., **3**, 1352 (1961).
111. И. И. Мешкова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 808.
112. Ю. И. Ермаков, Л. П. Иванов, Е. Г. Кушнарева, В. А. Захаров, А. И. Гельбштейн, Кинетика и катализ, **10**, 590 (1969).
113. М. И. Силинг, А. И. Гельбштейн, Усп. химии, **38**, 479 (1969).

Институт катализа
СО АН СССР, Новосибирск