

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1962

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 51, № 156, 1961

Дж. Натта, И. Пасквон, А. Замбелли, Дж. Гатти. Каталитические системы высокой стереоспецифичности для полимеризации α -олефинов в изотактические полимеры, стр. 387—398.

G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti. Instituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, Italy

В настоящей работе сравниваются каталитические системы высокой стереоспецифичности для полимеризации α -олефинов. Такие каталитические системы получают из α -, γ - или δ -модификаций фиолетового $TiCl_3$ (включающего или не включающего $AlCl_3$ в виде твердого раствора) и алюминийдиэтилгалогенида или металлоорганических соединений, получающихся при взаимодействии двух молекул алюминийалкилдигалогенида с одной молекулой особого электронодонорного соединения. На этих каталитических системах пропилен полимеризуется в широком интервале температур с образованием сырого продукта, содержащего 90—100% изотактического полипропилена (не экстрагируется кипящим n -гептаном). Фракционированием сырого продукта можно выделить полипропилен с высокой степенью изотактичности, имеющей температуру плавления 177°. Эти результаты соглашаются с данными, полученными при рентгеноструктурном исследовании используемой модификации $TiCl_3$. Было показано, что стереоспецифичность всех изученных каталитических систем не зависит от типа модификации (α , γ или δ) $TiCl_3$ и от присутствия или отсутствия $AlCl_3$ в виде твердого раствора. Приведенные факты являются доказательством того, что активные центры этих катализаторов, по существу, являются одинаковыми. Изменение числа активных центров приводит только к изменению полной скорости полимеризации.

Дж. Натта, П. Коррадини, Дж. Аллегра. Различные кристаллические модификации $TiCl_3$ одного из компонентов катализатора полимеризации α -олефинов. I: α -, β -, γ - $TiCl_3$, II: δ - $TiCl_3$, стр. 399—410.

G. Natta, P. Corradini, G. Allegra. Instituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, Italy.

Кристаллический $TiCl_3$ является типичным компонентом каталитической системы, применяемой для стереоспецифической полимеризации α -олефинов. Поэтому постоянно растет потребность в знании его кристаллической структуры. Известно, что существуют четыре кристаллические модификации $TiCl_3$ (α , β , γ и δ). Три из них: β , γ и δ были впервые описаны в нашей лаборатории. Предварительные данные показывают, что различие в их структуре состоит в том, что β -модификацию можно назвать волокнистой, а α -, γ - и δ — слоистыми. И действительно, кристаллическую решетку β -модификации можно рассматривать как построенную из линейных макромолекул, тогда как основу структур α -, γ - и δ -модификаций составляют двумерные (планарные) макромолекулы с различными периодами идентичности. Аналогия в структурах хорошо объясняет большое сходство физических и химических свойств этих трех модификаций. В первой части настоящей работы описаны наиболее важные структурные характеристики α -, β - и γ -модификаций. Во второй части подробно анализируется структура наиболее известной в настоящее время δ -модификации. Наличие на дебаграммах δ - $TiCl_3$ диффузных гало вместо четких линий свидетельствует о некотором структурном беспорядке в кристаллах. Математические расчеты (не приведенные здесь полностью), основанные на предположении о существовании двух различных статистических моделей последовательности смещения структурных слоев, позволяют найти наиболее вероятный тип последовательности. Так как вероятное смещение между соседними структурными слоями в δ - $TiCl_3$ не может отличаться по типу смещения в упорядоченных α - и γ -модификациях, мы можем утверждать, что наличие беспорядка в последовательностях смещений в δ - $TiCl_3$ приводит к некоторому промежуточному (в статистическом смысле) виду между двумя устойчивыми структурами.

Дж. Натта, Дж. Маззанти, А. Валвассори, Г. Сартори, Д. Фиумани. Соополимеризация этилена и пропилена в присутствии катализатора, приготовленного из триацетилацетоната ванадия, стр. 411—427.

G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, D. Fuimani. Instituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, Italy

В более ранних работах была описана сополимеризация этилена с пропиленом в присутствии катализатора, приготовленного из галогенидов ванадия. Можно также получить линейные высокомолекулярные полностью аморфные сополимеры с молярным содержанием этилена до 80%, используя катализаторы, приготовленные из негалоидных соединений ванадия и алкилалюминийгалогенидов (в реакционной смеси соотношение между концентрациями этилена и пропилена следует сохранять постоянным). Если катализатор из $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и триацетилацетоната ванадия приготавливается и используется для сополимеризации при температуре ниже 0°, то выход сополимера оказывается гораздо большим, чем при проведении реакции при комнатной температуре. Повышение скорости полимеризации при низких температурах является особенностью этой катализитической системы, поскольку такое увеличение скорости не наблюдается при использовании катализаторов, приготовленных из хлоридов ванадия и AlR_3 . При —20° состав сополимера не зависит от времени полимеризации, молярного соотношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{VAc}_3$, концентраций катализатора и суммарной концентрации мономеров. Средний молекулярный вес сополимера уменьшается с увеличением отношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{VAc}_3$ и с увеличением концентрации катализатора, что объясняется переносом цепи через металлоорганические соединения, которые присутствуют в системе. При постоянных отношениях между концентрациями мономеров и между компонентами катализатора общая скорость полимеризации первого порядка по отношению к концентрации мономеров и катализатора константы сополимеризации равны $r(\text{C}_2\text{H}_4) = 15,0$ и $r(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,04$ и не изменяются в интервале температур от —20 до +25°. Произведение этих констант (0,6) показывает, что чередование мономерных звеньев в цепи предпочтительнее, чем статическое распределение, которое реализуется в том случае, когда произведение констант равно единице.

Дж. Натта, Дж. Маззанти, А. Валвассори, Г. Сартори, А. Барбагалло. Кинетика сополимеризации этилена и пропилена, стр. 429—454.

G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, A. Barbagallo. Instituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, Italy

В статье обсуждаются величины констант сополимеризации в системах этилен—пропилен и этилен—бутен-1, о которых сообщалось в более ранних работах, и распределение в цепях образующихся сополимеров мономерных звеньев. В данной работе изучалась кинетика сополимеризации этилена и пропилена в присутствии катализатора, приготовленного из триалкилалюминия и тетрахлорида ванадия. Придерживаясь таких условий приготовления катализатора, которые приводят к получению катализатора с активностью, не изменяющейся со временем, авторы получили возможность установить, что скорость сополимеризации в изучаемой системе—первого порядка по отношению к концентрации катализатора и суммарной концентрации мономеров. При одинаковой суммарной концентрации мономеров скорость сополимеризации очень быстро возрастает с увеличением концентрации этилена. Энергии активации четырех возможных элементарных реакций роста цепи оказались практически равными.

Е. Бити, Ф. Северини, С. Тoffano. Окисление изотактического полибутидана перекисными соединениями, стр. 455—462.

E. Beati, F. Severini, S. Toffano. Instituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, Italy

С помощью аналитических измерений содержания перекисных групп (диалкилперекиси + алкильгидроперекиси) и измерений характеристической вязкости изучалась реакция прямого окисления перекисными соединениями изотактических α -олефинов с одновременным или последующим распадом при температурах 75—90°. В статье описаны и сравниены результаты, полученные при автокатализическом окислении и окислении в присутствии летучего инициатора (гидроперекиси *транс*-бутила) как меченого C^{14} , так и немеченого.

Дж. Натта, Л. Порри, П. Коррадини, Дж. Занини, Ф. Киампелли. Изотактические *транс*-1,4-полимеры 1,3-пентадиена, стр. 463—474.

G. Natta, L. Porri, P. Corradini, G. Zanini, F. Ciampelli. Instituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, Italy

При использовании гетерогенной катализитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{VCl}_3$ были получены *транс*-1,4-полимеры 1,3-пентадиена с изотактической конфигурацией третичных углеродных атомов. Полимеры, образующиеся из *цис*- или *транс*-изомеров пентадиена, более стереорегулярны, чем полимеры, полученные из смеси двух изомеров. Изотактический *транс*-1,4-полипентадиен может существовать в двух модификациях: кристаллической и паракристаллической (одномерно регулярной). Модификации

характеризуются различными рентгенограммами и различными плотностями. *транс*-1,4-Изотактические полипентадиены содержат третичные атомы углерода, которые фактически асимметричны. Это дает возможность получения оптически активных полипентадиенов при использовании в качестве катализатора системы, содержащей оптически активный триалкилалюминий.

Ф. Дануссо, Дж. Мораглио, Дж. Джинотти. *цис*-Полибутадиен. Растворимость, соотношения между молекулярным весом и характеристической вязкостью в различных растворителях и конформация молекул, стр. 475—485.

F. Danusso, G. Moraglio, G. Gianotti. *Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, Italy*

Методом стереоспецифической полимеризации было приготовлено несколько образцов *цис*-полибутадиена с содержанием *цис*-формы около 98 %. Эти образцы фракционировали осаждением. Ряд полученных средних фракций исследовали вискозиметрическим, осмотическим и седиментационным методами (исследования проводились с разбавленными растворами). Определены зависимости $[\eta]$ от M для бензола, толуола и изобутилацетата при $20,5^\circ$ (эта температура для раствора полизобутилена в изобутилацетате является θ -температурой). Рассчитаны конфигурационные параметры равновесных форм молекул в хороших растворителях и сродство к растворителям. Дано сравнение полученных значений с известными значениями этих же величин для других полимерных углеводородов.

Дж. Натта, Дж. Маззанти, Р. Лонги, Дж. Далл'Аста, Ф. Бернардини. Стереоспецифическая полимеризация 2-винилпиридида, стр. 487—504.

G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, G. Dall'Asta, F. Bernardini. *Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, Italy*

Некоторые металлоорганические соединения и амиды сильно электроположительных металлов, например, лития, натрия, бериллия, магния и алюминия, катализируют полимеризацию 2-винилпиридида. Если на соединениях бериллия и алюминия образуются слабо кристаллизующиеся 2-винилпиридиновые полимеры, то на производных магния можно получить полимеры, обладающие, по данным рентгеноструктурного анализа, высокой кристалличностью. В настоящей работе изложены результаты систематического изучения полимеризации в присутствии амидов или металлоорганических соединений магния. В частности, было изучено влияние на течение полимеризации и на свойства полученных полимеров следующих факторов: молярного отношения мономер — катализатор, температуры, времени полимеризации и природы связанных с Mg заместителей. Использование инфракрасной спектроскопии позволило авторам заключить, что часть макромолекул содержит в качестве концевых групп органические радикалы, которые первоначально были связаны с металлом в соединении, использовавшемся как катализатор. Стереоспецифичность процесса должна быть приписана вероятности координации катализатора по отношению к мономерным молекулам, присоединяющимся к растущей цепи. На самом деле добавка к системе органических оснований Люиса приводит к уменьшению либо к исчезновению стереоспецифичности. Полученные результаты привели авторов к заключению, что стереоспецифическая полимеризация 2-винилпиридида происходит по анионно-координационному механизму. Из 4-винилпиридида в присутствии катализаторов, стереоспецифичных в случае полимеризации 2-винилпиридида, образуются аморфные, некристаллизующиеся полимеры. Авторы объясняют это тем, что в случае 2-винилпиридида атом азота слишком удален от двойной (винильной) связи, чтобы иметь возможность образовать с катализатором комплекс, способствующий одинаковой ориентации всех мономерных молекул в момент элементарного акта полимеризации.

Дж. Натта, П. Коррадини, И. В. Басси. Структура изотактических полиальдегидов, стр. 505—526.

G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi. *Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, Italy*

Кристаллические полимеры, имеющие химическую структуру полиацеталей, которые были получены авторами при полимеризации альдегидов при низкой температуре и в присутствии стереоспецифических катализаторов, образованных из металлоорганических соединений, проявляют свойства, характерные для полимеров изотактической структуры. В работе обсуждаются конфигурации цепей различных изотактических полиальдегидов. В частности, описаны структуры полиацетальдегида, полин-бутиralльдегида и полипропиональдегида. Полимерные цепи этих полиальдегидов имеют спиральную конфигурацию с периодом повторения 4,8 Å и упаковку макромолекул, соответствующую упаковке тетрагональных пространственных групп. Вокруг каждой винтовой оси четвертого порядка внутри элементарной ячейки изоморфные энантиаморфные макромолекулы распределены статистически.

Дж. Натта, П. Коррадини, Д. Сианести, М. Мореро. Явления изоморфизма микромолекул, стр. 527—539.

G. Natta, P. Corradini, D. Sianesti, M. Morero. Instituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, Italy

С помощью рентгеноструктурного анализа и исследования инфракрасных спектров стереорегулярных полимеров и сополимеров винилароматических мономеров было доказано существование изоморфизма цепей, а также, в ряде случаев, нового типа изоморфизма мономерных звеньев. Изоморфизм макромолекул, приводящий к образованию истинных твердых растворов, наблюдается в случае плавления и кристаллизации смесей гомополимеров (например, изотактического полистирола) и кристаллических сополимеров (например, стирола и *n*-метилстирола), имеющих одинаковый период идентичности и очень близкие константы решетки. Изоморфизм мономерных звеньев обнаруживается при сополимеризации мономеров, имеющих близкую химическую природу и размеры, например, стирола и *o*-фторстирола. Это позволяет получать широкий набор кристаллизующихся сополимеров, которые характеризуются физическими свойствами (константы решетки, температуры плавления и т. д.), последовательно меняющимися внутри интервала между свойствами чистых гомополимеров.

Явление изодиморфизма наблюдается в кристаллических сополимерах, полученных из мономеров, гомополимеры которых имеют различные кристаллические структуры (например, стирол—*n*-фторстирол), а также в сополимерах стирола с мономерами, образующими только аморфные гомополимеры (например, *n*-метилстирол, *n*-хлорстирол). Подобные сополимеры кристалличны не во всех случаях, а только при определенном составе сополимера.

Дж. Прайс, М. Литтон, В. Рэнби. Влияние заместителей на свойства кристаллических полиуглеводородов. I. Метилзамещенные полимеры арилпропена и арилбутена, стр. 541—549.

J. A. Price, M. R. Lytton, B. G. Ranby. Research and Development Division, American Viscose Corporation, Marcus Hook, Pennsylvania

Приготовлены новые *o*-олефины: 2-аллил-*n*-ксилол, 4-аллил-*o*-ксилол, 5-аллил-*m*-ксилол, 4-*o*-толилбутен-1 и 4-*o*-толилбутен-1. Из этих олефинов, а также из известных уже *ortho*-, *meta*- и *para*-замещенных аллилтолуолов были получены кристаллические полимеры на катализаторах из алюминийалкилов и хлоридов титана. Изучались физические свойства этих полимеров, находящихся как в порошкообразном состоянии, так и в спрессованном виде. Используя дифференциальный термический анализ, измерения динамического модуля и дилатометрический метод, авторы определили температуры плавления T_m и температуры стеклования полученных полимеров; использовался также метод изучения «оптического плавления» по исчезновению двулучепреломления образца при нагревании. На основании предлагаемых теоретических соображений объяснено влияние на свойства полученных полимеров длины олефиновых звеньев между углеводородной цепью и заместителем, а также введения метильных групп в *ortho*-, *meta*- и *para*-положения соответственно. Результаты данной работы находятся в хорошем соответствии с данными, полученными для изотактических метилзамещенных полистиролов. Введение метильной группы в *ortho*-положение вызывает существенное повышение обеих температур переходов, в то время как введение метильной группы в *meta*- или *para*-положения вызывает лишь небольшое изменение этих температур.

С. Аггаруэл, Г. Тиллей, О. Свайтинг. Изменения ориентации кристаллических областей при растяжении и последующей релаксации пленок из полиэтилена, стр. 551—567.

S. L. Aggarwal, G. P. Tilley, O. J. Sweeting. Central Research and Film Division Laboratories, Olin Mathilson Chemical Corporation, New Haven, Connecticut

Для изучения изменений в картинах дифракции рентгеновских лучей при ориентации кристаллических областей растянутой и релаксированной полиэтиленовой пленки использовалась микролучевая трубка. Коллиматор микролучевой камеры (диаметром 100 μ) допускал последовательное изменение ориентации вблизи шейки растянутого образца. При растяжении полиэтилена оси *a* кристаллитов ориентируются перпендикулярно направлению растяжения, а плоскости, в которых оси *b* и *c* перпендикулярны оси *a*, но ориентированы беспорядочно, постепенно ориентируются осами *c* вдоль направления растяжения, хотя полная ориентация их не достигается. При релаксации или ориентации осей *c* вдоль оси предшествующего растяжения улучшается, или происходит складывание ориентированных кристаллитов по оси *b*. В последнем случае преимущественное кристаллографическое направление, параллельное направлению растяжения, характеризуется индексом (*uOw*). Эти ориентационные изменения в процессе растяжения и релаксации растянутых образцов свидетельствуют о том, что кристаллиты в пленках полиэтилена состоят из параллельно расположенных пластинок с осями *b* и *c*. Выяснено различие между направлениями в кристаллической решетке и решетке, образованной в результате растяжения

релаксации. Работа иллюстрирована рядом картин дифракции рентгеновских лучей и диаграмм, характеризующих пространственные изменения в образцах.

П. Джайл, Д. Ренекер. Морфология дендритных кристаллов полиэтилена, стр. 569—582.

P. H. Geil, D. H. Reneker. Polychemicals Departament E. I. du Pont de Nemours and Company, Du Pont Experimental Station, Wilmington, Delaware

Дендритные кристаллы полиэтилена, описанные в статье, являются хорошим объектом для иллюстрации многих деталей морфологии кристаллов полиэтилена, например, развития спирального роста, очертаний складчатых областей, связей между соседними пластинами и характера излома отдельных плоскостей. В статье предложена терминология, которая может быть использована при описании пластинчатых кристаллов, построенных из полимерных молекул.