

УДК 66.095.26+678.742

**ОБ ОЦЕНКЕ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА**

(Замечание по поводу письма в редакцию А. П. Фирсова,  
Б. Г. Каширова, Ю. В. Киссина и Н. М. Чиркова)

*Дж. Натта, П. Пино, Дж. Массанти*

В своем письме в редакцию *Journal of Polymer Science* Фирсов, Каширов, Киссин и Чирков на основании некоторых экспериментальных данных утверждают, что вывод Натта и сотрудников относительно зависимости стереорегулярности полипропилена от природы металла в используемом соединении  $\text{Me}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  является ошибочным [1]. Кроме того, авторы утверждают, что Натта и сотрудники ошибочно предполагали на основании данных о растворимости полипропилена в *n*-гептане, что «фракционирование этого полимера определяется только содержанием в нем стереорегулярных и атактических структур».

Что касается первого утверждения, то приближенная оценка стереоспецифичности катализитической системы при полимеризации пропилена может быть сделана по крайней мере двумя различными методами: 1) по общему количеству кристаллизующейся части в образце полимера, без рассмотрения пространственного строения каждой макромолекулы в целом (т. е. без выяснения является ли она изотактической или стереоблочной); 2) по содержанию изотактических макромолекул [2].

В первом случае грубой оценкой стереоспецифичности катализитической системы может служить общая степень кристалличности полимера, определенная рентгенографически [3].

Во втором случае для полипропилена, имеющего характеристическую вязкость  $[\eta]$  в тетралине при  $135^\circ$ , превышающую 0,25, стереоспецифичность катализатора обычно определяют по содержанию фракции, не растворимой в кипящем гептане. Этот метод получил практическое применение, поскольку он более показателен, по сравнению с другими методами, в оценке свойств катализатора. До настоящего времени экстракция растворителем является фактически единственным методом надежного качественного отделения изотактического полимера высокого молекулярного веса от стереоблоксополимера [4].

В случае очень низкомолекулярных полимеров пропилена экстракцию гептаном применять нельзя, так как изотактический образец очень низкого молекулярного веса обладает большей растворимостью и более низкой температурой плавления [5, 6].

Независимо от того, какой критерий применять, следует сказать, что взгляды Натта и сотрудников на различную стереоспецифичность катализатора, полученного на основе  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , в действительности, по-видимому, не опровергаются экспериментальными данными Чиркова и других (табл. 1).

Кроме того, мы полагаем, что сделанное Чирковым и сотрудниками сравнение стереоспецифичности катализатора  $Zn(C_2H_5)_2 - TiCl_3$  и одной из двух других катализитических систем не является вполне удовлетворительным. Действительно, в опытах Фирсова и других условия полимеризации на системе  $TiCl_3 - Zn(C_2H_5)_2$  существенно отличались от условий,

Таблица 1  
Данные Фирсова и др. [1] о фракционировании образцов полипропилена, полученных в присутствии катализаторов  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Be(C_2H_5)OR$  и  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3$

$Me(C_2H_5)_n$	Фракция и ее содержание в образце, %	Степень кристалличности по ИК-спектрам, %	Степень кристалличности из рентгенограмм, %	Средняя степень кристалличности для всего образца, %
$Be(C_2H_5)_2$	Нерастворимая в кипящем гептане, 91—98	60,5—69,5	—	61,6
$Al(C_2H_5)_3$ То же	То же, 77—80	57—62	54—57	46,7
	Растворимая в кипящем, но нерастворимая в холодном гептане, 8—12	55	55	54,8 5,5
»	Растворимая в холодном гептане, 8—13	18—32	—	2,6

выбранных ими в случае систем  $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$  и  $TiCl_3 - Be(C_2H_5)_2$  (табл. 2).

В соответствии с нашими ранее опубликованными данными [7] при оценке стереоспецифичности системы по методу 2, катализическая система  $Zn(C_2H_5)_2 - TiCl_3$  должна быть значительно менее стереоспецифичной, чем катализаторы  $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_3$  и  $Be(C_2H_5)_2 - TiCl_3$ . Мы, правда, согласны с тем, что применение второго метода оценки для полимеров, полученных на катализаторах  $Zn(C_2H_5)_2 - TiCl_3$ , не дает вполне удовлетворительных результатов вследствие очень низкого молекулярного веса образцов.

Для получения более точных количественных данных о стереоспецифичности катализитической системы  $TiCl_3 - Zn(C_2H_5)_2$  необходимо проведение дальнейших исследований, в частности из-за довольно низкого молекулярного веса получающихся полимеров. Последнее обстоятельство было объяснено [8] как следствие высокой скорости реакции передачи цепи алкильным группам цинкарила по сравнению с соответствующими реакциями в системе  $TiCl_3 - AlR_3$ .

Что касается второго замечания Фирсова и других, то Натта с сотрудниками уже указывали, что фракционирование полипропилена определяется не только содержанием в нем стереорегулярных и атактических структур. Мы высказывали предположение о том, что пространственная конфигурация макромолекул оказывает гораздо большее влияние на растворимость, чем молекулярный вес, по крайней мере в интервале молекулярных весов  $10^4 - 10^6$  [2]. Кроме того, влияние молекулярного веса на растворимость изотактических полимеров уже было подчеркнуто и в других статьях, где был описан кристаллический полипропилен, растворимый в эфире [9].

Таблица 2  
Условия полимеризации пропилена в присутствии  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , использованные Фирсовым с сотр. [1]

Металлоорганическое соединение	$R^*$	Давление	Температура, °C
$Al(C_2H_5)_3$	~ 3	200—600 <i>мм</i>	30—70
$Be(C_2H_5)_2$	~ 3	200—600 <i>мм</i>	30—70
$Zn(C_2H_5)_2$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	4—9 <i>ат</i>	50—70

$R$  — молярное отношение металлоорганического соединения и соединения металла переходной валентности.

В заключение следует сказать, что статья Фирсова и сотрудников не опровергла существования зависимости стереоспецифичности катализатора от природы как соединения металла переходной валентности, так и металлоорганической компоненты, используемых при приготовлении катализатора, и это положение, судя по текущей научной литературе, в настоящее время вряд ли является спорным.

Вопрос же о факторах, определяющих неодинаковую стереоспецифичность катализаторов на основе различных металлоорганических соединений, остается, по нашему мнению, открытым.

Институт промышленной химии  
Миланского политехнического института  
Институт промышленной  
органической химии Университета Пизы  
Научно-исследовательская лаборатория  
отдела нефтехимии Монтекатини в Милане

Поступила в редакцию  
3 II 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Фирсов, Б. Г. Кашпоров, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 4, 1124, 1962; J. Polymer Sci., 62, 104, 1962.
2. G. Natta, P. Pino, C. Mazzanti, Gazz. chim. ital., 87, 328, 1957.
3. G. Natta, P. Corradini, M. Cesari, Rend. Accad. Naz. Lincei, (8), 22, 11, 1957.
4. G. Crespi, F. Ranalli, The Plastics Inst. Trans., 27, 68, 1959; F. Ranalli, G. Crespi, Materie plast., 3—4, 181, 1959.
5. P. Longi, G. Nazzanti, A. Roggero, A. M. Lachi, Makromolek. Chem., 61, 63, 1963.
6. G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, J. Polymer Sci., 51, 387, 1961.
7. G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 21, 1959.
8. G. Natta, E. Giachetti, I. Pasquon, G. Pajaro, Chimica e industria, 42, 109, 1960.
9. G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, Makromolek. Chem. (в печати).

## CONCERNING EVALUATION OF THE STEREOSPECIFICITY OF PROPYLENE POLYMERIZATION CATALYSTS

*J. Natta, P. Pino, J. Massanti*

### Summary

One may approximately evaluate the stereospecificity of the catalytic system for polymerization of propylene from the over-all degree of crystallinity of the polymer as determined by X-ray analysis, or from the content of fractions in the polymer, insoluble in boiling hexane. The latter method is inapplicable to low molecular weight polypropylene specimens. Polymerization catalysts based on various organometallic components exhibit varying degrees of stereospecificity in the polymerization of propylene and the conclusions of Natta and coworkers in this respect are in fact not obviated by the remarks of Firsov, Chirkov et al. published in the Journal of Polymer Science. Fractionation of polypropylene is determined by its content of stereoregular macromolecules, as well as by the molecular weights of the polymer, as has been stressed already in earlier publications of Natta and coworkers.