

УДК 678.01:53

**О ЗАВИСИМОСТИ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ
КАТАЛИЗАТОРА α - $TiCl_3$ — $Me(C_2H_5)_n$ В ПРОЦЕССЕ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА ОТ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ**

(Ответ Д. Натта П. Пино, Д. Маццанти)

A. П. Фирсов, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков

Нам хотелось бы высказать ряд замечаний по поводу письма, присланного в редакцию журнала Д. Натта, П. Пино и Д. Маццанти в ответ на наше письмо [1].

Можно с удовлетворением констатировать, что в нем признается не-применимость метода фракционирования полимера n -гептаном для количественной оценки процентного содержания стереорегулярных структур в случае низкомолекулярного полипропилена, в частности в случае полипропилена, полученного на каталитической системе α - $TiCl_3$ — $Zn(C_2H_5)_2$.

Следует отметить некоторую непоследовательность авторов письма. С одной стороны, они обращают внимание на то, что считали процесс фракционирования полипропилена определяемым «не только стереорегулярными структурами», но также и молекулярно-весовым распределением. С другой стороны, во всех своих работах они использовали метод фракционирования как количественный метод определения изотактических структур полипропилена (также и в случае низкомолекулярного полимера) [2, 3].

К сожалению, в настоящее время не существует достаточно надежного метода непосредственного количественного определения изотактичности полипропилена. Однако, на наш взгляд, вся сумма косвенных данных указывает на то, что на стереоспецифичность каталитических систем α - $TiCl_3$ — $Me(C_2H_5)_n$ в процессе полимеризации пропилена природа металла металлоорганического компонента катализатора не оказывает заметного влияния. Практически кристалличность во всех случаях (с точностью до ошибки измерения) одинакова [1]. Авторы письма исключили из рассмотрения $Zn(C_2H_5)_2$ на том основании, что процесс полимеризации в случае этого сокатализатора проводился в других условиях. Этот вывод является результатом опечатки в нашей публикации [5] (на стр. 104 следует читать $[Zn]/[Ti] = 0,8 - 14,6$, а не $0,8:14,6$). Таким образом, наши опыты проводились при молярном отношении $Zn(C_2H_5)_2/TiCl_3$ от 0,8 до 14,6, в том числе и при отношении 3, таком же, как и для $Be(C_2H_5)_2$ и $Al(C_2H_5)_3$, а не при отношении $5,5 \cdot 10^{-2}$, как указывают авторы письма.

Вообще же следует отметить, что изменение условий полимеризации

пропилена в наших опытах в ряде случаев существенно отражалось на фракционном составе и на молекулярном весе образуемого полимера и почти не влияло на его кристалличность [1, 4].

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Фирсов, Б. Н. Кашгоров, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 4, 1124, 1962.
2. G. Natta, J. Polymer Sci., 34, 21, 1959.
3. G. Natta, I. Pasquon, Advances in Catalysis, 11, 4, 1959.
4. А. П. Фирсов, Н. Д. Сандромирская, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1352, 1961.
5. A. P. Firsov, B. N. Kashgorov, Yu. V. Kissin, N. M. Chirkov, J. Polymer Sci., 62, 104, 1962.

DEPENDENCE OF THE STEREOSELECTIVITY OF THE α -TiCl₃—Me(C₂H₅)_n IN THE POLYMERIZATION OF PROPYLENE ON THE METAL OF THE ORGANOMETALLIC COMPOUND

(REPLY TO G. NATTA, P. PINO, D. MAZZANTI)

A. P. Firsov, Yu. V. Kissin, N. M. Chirkov

Summary

The authors note that D. Natta and collaborators agree that the fractionation method is inapplicable for the quantitative determination of isotactic structure in the case of low molecular polypropylene (Zn(C₂H₅)₂ co-catalyst). On the basis of crystallinity data the authors believe that the nature of the metal in the organometallic component of the catalyst TiCl₃—Me(C₂H₅)_n has no appreciable effect on the stereospecific action of the latter in propylene polymerization.