ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
1967
Том (А) IX № 5

УДК 66.095.264 : 678.742

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ КОНСТАНТ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО И СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НА КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков

Количественная оценка стереоспецифичности катализаторов является одной из важнейших задач при исследовании процессов образования стереорегулярных полимеров.

Целью данной работы является количественное определение стереоспецифичности различных комплексных катализаторов (которую можно охарактеризовать величиной отношения констант изотактического и синдиотактического присоединения мономера) на основании данных по изотактичности полипропилена, полученного на этих катализаторах.

Ранее нами был предложен метод определения степени изотактичности полипропилена по его ИК-спектрам [1], основанный на измерении относительной интенсивности полосы 973 $см^{-1}$ * (D_{973}/D_{1460}). Полоса 1460 $см^{-1}$ используется в качестве внутреннего эталона толщины образца, ее коэффициент поглощения не зависит от типа стереорегулярности полипропилена [2]. Измеряемая описанным ранее методом [1] степень изотактичности соответствует доле пропиленовых звеньев, входящих в изотактические спиральные блоки размером не менее пяти звеньев [2, 3].

Из литературных данных известно, что в спектре кристаллического синдиотактического полипропилена в области 1000—900 $см^{-1}$ присутствуют полосы — интенсивная 977 $см^{-1}$ и средней интенсивности 962 $см^{-1}$ [4]. При аморфизации полимера интенсивность полосы 977 $см^{-1}$ значительно уменьшается, а интенсивность полосы 962 $см^{-1}$ несколько возрастает. В результате в спектре аморфного (расплавленного или растворенного) полимера присутствует дублет 977—962 $см^{-1}$, интенсивность первой полосы в котором приблизительно в 1,3 раза меньше, чем интенсивность полосы 962 $см^{-1}$ [8] **.

Наличие в спектре синдиотактического полипропилена полосы 977 $см^{-1}$ в непосредственной близости от эталонной полосы 973 $см^{-1}$ в принципе может привести к искажению количественных данных о степени изотактичности, особенно в том случае, если в исследуемом образце имеется

* Разные авторы указывают для этой полосы частоту от 978 $см^{-1}$ [5] до 969 $см^{-1}$ [6]. Наиболее часто встречаются частоты 976 $см^{-1}$ [7] и 973 $см^{-1}$ [8]. По-видимому, положение этой полосы зависит от агрегатного состояния полимера [7]. В наших предыдущих работах [1, 3, 9] принято значение 976 $см^{-1}$.

** Авторы работы [8] считают, что полоса 977 $см^{-1}$ характеризует конформацию *TG* в спиральной молекуле синдиотактического полипропилена, а полоса 962 $см^{-1}$ — конформацию *TT* в плоской молекуле. Перераспределение интенсивностей этих полос происходит вследствие перераспределения конформаций звеньев в молекуле синдиотактического полипропилена.

значительная доля закристаллизованных звеньев синдиотактического полипропилена. Следует, однако, учесть, что относительная интенсивность полос 977 и 962 $см^{-1}$ в спектрах кристаллического и аморфного синдиотактического полипропилена ниже, чем интенсивность полосы 973 $см^{-1}$ в спектре изотактического полимера ([8], рис. 1). Проведенные нами измерения ИК-спектров пленок и растворов синдиотактического полипропилена * (в CCl_4, CS_2 и $CHCl_3$) показали, что отношение D_{977}/D_{1460} для кристаллического полипропилена равно 0,14, для аморфного — 0,80 ÷ 0,10, а для изотактического полипропилена — D_{973}/D_{1460} 0,30 ÷ 0,26 и в кристаллическом, и в аморфном состояниях [1]. Спектры кристаллических образцов изотактического и синдиотактического полипропилена легко различимы, так как в области 900—800 $см^{-1}$ спектра изотактического кристаллического полимера присутствует интенсивная полоса 840 $см^{-1}$ [5—7], а в спектре синдиотактического полипропилена — интенсивная полоса 867 $см^{-1}$ [4]. Поэтому для определения степени изотактичности полипропилена предварительно необходимо исследовать характер ИК-спектра полимера в области 1000—800 $см^{-1}$. Если в спектре в диапазоне 900—800 $см^{-1}$ присутствует только полоса 840 $см^{-1}$ или вообще нет интенсивных и узких полос (т. е. полимер находится в аморфном состоянии) и кроме того отсутствует полоса или плечо в области приблизительно 960 $см^{-1}$ (т. е. в полимере отсутствует значительная примесь аморфного синдиотактического полимера), то наличие в спектре полимера полосы 973 $см^{-1}$ указывает на его изотактичность, которую можно измерить в соответствии с методом [1]. В том случае, если в спектре полимера обнаруживается интенсивная полоса 962 $см^{-1}$, которая может находиться совместно с полосой 867 $см^{-1}$, этот полимер в значительной степени синдиотактичен. При этом степень его изотактичности может быть оценена лишь приближенно с учетом вклада синдиотактической доли полимера в интенсивность полосы 973 $см^{-1}$.

При полимеризации пропилена на обычно используемых комплексных катализаторах при температурах не ниже 0° совместное образование кристаллического изотактического и кристаллического синдиотактического полипропилена наблюдается очень редко.

Известны два примера (каталитическая система $\gamma = TiCl_3 - Ga(C_2H_3)_3$ [9] и каталитическая система $TiCl_4$—$Al(C_2H_5)_3$ [10]), когда во фракциях полимера, растворимых в горячем *н*-гептане и составляющих ~ 10% от общего количества полимера, удалось обнаружить заметные количества кристаллического синдиотактического полипропилена. Аморфные синдиотактические сегменты обнаружены при помощи ЯМР-спектров также только во фракциях, растворимых в горячем гептане и нерастворимых в горячем эфире (они составляют 1—5% общего количества полимеров, полученных на системах, содержащих γ-$TiCl_3$), тогда как, например, в полимерах, полученных на системах, содержащих VCl_3, количество синдиотактических сегментов мало [9]. Из-за сравнительно малой интенсивности полосы 962 $см^{-1}$ в спектре аморфного синдиотактического полипропилена его примеси в количестве 15—20% могут остаться незамеченными. Однако ошибка при измерении степени изотактичности полипропилена в этом случае не будет превышать 2—4%. В ИК-спектрах всех образцов полипропилена, исследованных в этой работе, мы не наблюдали полос 962 и 867 $см^{-1}$, что указывает на отсутствие заметных количеств синдиотактических сегментов.

Использование полосы 973 $см^{-1}$ в качестве характеристики изотактичности полипропилена широко обсуждалось в литературе [1, 2, 11, 12]. Однако авторы [13, 14] считают, что полоса поглощения в области 973 $см^{-1}$ не характеризует какую-нибудь стерическую регулярность и связана лишь с присоединением мономерных звеньев пропилена «голова к хвосту». Спра-

* Образец любезно предоставлен нам проф. И. Паскуоном.

ведливость сформулированного выше критерия изотактичности полипропилена может быть подтверждена на двух следующих примерах:

Фракция полипропилена, растворимая в горячем ацетоне. Растворимая в ацетоне фракция полипропилена, полученного на каталитической системе α-$TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$, представляет собой при обычных условиях полностью аморфный продукт и по предложенным ранее критериям изотактичности (растворимость, кристалличность, спектроскопические данные [15]) полностью атактична. Однако в ИК-спектре этой фракции присутствует

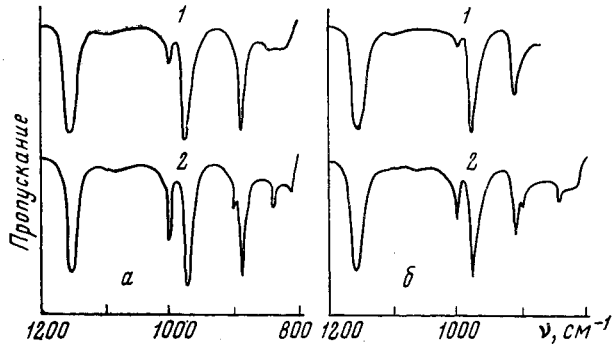

Рис. 1. ИК-спектры:

а — фракции полипропилена, растворимой в горячем ацетоне; *1* — при +20°; *2* — при —150°; *б* — полипропилена, полученного по радикальному механизму при давлении 6800 *атм*; *1* — при +20° (раствор полимера в CCl_4); *2* — при —150°

весьма интенсивная полоса 973 $см^{-1}$ (см. рис. 1, *а*, спектр *1*), из чего можно сделать вывод, что такой полимер по крайней мере частично изотактичен. Этот вывод подтверждается при исследовании ИК-спектров того же образца при низких температурах *. Из рис. 1, *а*, спектр *2*, видно, что при низких температурах в спектре появляются полосы 840 и 998 $см^{-1}$, типичные для кристаллического изотактического полимера [6, 7]. В то же время в спектре охлажденного образца отсутствуют полосы, характерные для кристаллического синдиотактического полипропилена, как например, полоса 867 $см^{-1}$.

Полипропилен, полученный при высоких давлениях по радикальному механизму. В спектре этого полимера, являющегося в обычных условиях вязкой жидкостью, присутствует интенсивная полоса 973 $см^{-1}$ (рис. 1, *б*, спектр 1), что указывает на его изотактичность. В спектре охлажденного образца (рис. 1, *б*, спектр 2) появляются полосы 840 и 998 $см^{-1}$, характеризующие кристалличность изотактического типа. Причины образования частично изотактического полипропилена при полимеризации под давлением 4000—7000 *атм*, а также данные исследования рентгеновских спектров полимера приведены в работе [16].

Еще один пример использования одиночной полосы 973 $см^{-1}$ в спектре полимера в качестве критерия его изотактичности приведен в работе [17] (аморфный полипропилен, полученный на каталитической системе $TiCl_4$ — $Al(C_2H_5)_2Cl$).

Таким образом, приведенные примеры показывают, что наличие в ИК-спектре полипропилена полосы 973 $см^{-1}$ (при отсутствии полос 962 и 867 $см^{-1}$) является свидетельством существования в полимере спиральных изотактических сегментов. Это обстоятельство позволяет количественно измерять степень изотактичности полипропилена по его ИК-спектрам рекомендуемым нами методом [1].

Теоретический расчет ИК-спектра изотактического полипропилена [18, 19] показывает, что полоса 973 $см^{-1}$ соответствует сложному совмест-

* Впервые метод измерения кристалличности полипропилена при низких температурах для оценки его стереорегулярности был предложен А. П. Фирсовым [27].

ному колебанию метильных групп и углеродного каркаса изотактического полимера. Естественно предположить, что для реализации такого колебания необходим участок изотактической спирали полипропилена не менее какой-то определенной длины. При этом степень изотактичности, измеряемая методом [1], как уже указывалось, соответствует доле пропиленовых звеньев в сумме изотактических блоков, длина которых не менее этой минимальной длины [2].

Это обстоятельство позволяет установить связь между степенью изотактичности полипропилена и кинетическими параметрами полимеризации на стереоспецифических катализаторах. При этом необходимо учитывать, что в принципе можно представить две причины нарушения стереорегулярности полимерной цепи: изменение стерического и химического строения цепи.

К нарушениям химического строения цепи могут быть отнесены короткоцепные разветвления, присоединение звеньев «голова к голове», конверсионная полимеризация, различные типы изомеризации мономерных звеньев. Большинство этих нарушений может быть обнаружено по ИК-спектрам полимеров. Так, например, при присоединении мономерных звеньев «голова к голове» в спектре появляется полоса 1135—1110 $см^{-1}$, характерная для группировки $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-$ и полоса ~ 750 $см^{-1}$, соответствующая последовательностям из двух метиленовых групп [13, 20]; при конверсионной полимеризации пропилена должна появляться полоса в области 720—730 $см^{-1}$ [21]; образующимся при изомеризации геминально-диметильным группировкам соответствует полоса 1366 $см^{-1}$ [13], и т. д. Данных о идентификации короткоцепных разветвлений до настоящего времени нет. Можно лишь по аналогии с полиэтиленом, полученным на тех же катализаторах, предполагать, что доля короткоцепных разветвлений в полипропилене не превышает 1—2%. В соответствии с литературными данными в ряде случаев, например, при катионной полимеризации пропилена [13] химические нарушения регулярности полимерной цепи играют существенную роль. Такие же нарушения наблюдались в некоторых случаях при полимеризации пропилена на комплексных катализаторах. Так, например, в полипропилене, полученном на системах $VOCl_3$ — AlR_2Cl и $VO(OR)_3$ — AlR_2Cl, около 5% звеньев построено по типу «голова к голове» [22]. При использовании других катализаторов такое присоединение происходит значительно реже [20, 22]. Конверсионная полимеризация, как правило, протекает в весьма малой степени при использовании обычных комплексных катализаторов [23]. Однако установлено протекание конверсионной полимеризации при использовании систем, содержащих ацетилацетонат ванадия, в среде галоидсодержащих растворителей при низких температурах [21].

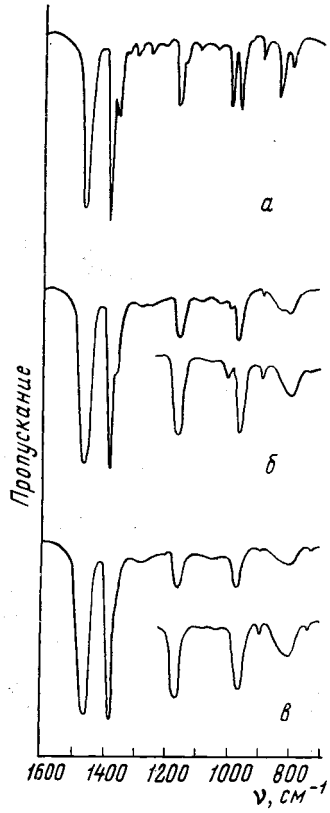

Рис. 2. ИК-спектры различных образцов полипропилена:

а — полимер, полученный на системе α-$TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$; *б* — фракция этого полимера, растворимая в горячем эфире; *в* — полимер, полученный на каталитической системе ацетилацетонат ванадия — $Al(C_2H_5)_2Cl$ при +25°

Возможность такого рода процессов химического нарушения регулярности цепи учитывалась нами при анализе ИК-спектров полимеров. Однако полученные спектры свидетельствовали об отсутствии заметных нару-

шений химической структуры цепи в исследованных нами случаях. На рис. 2 представлены ИК-спектры кристаллического изотактического полипропилена (рис. 2, *а*) и растворимой в горячем эфире фракции полимера, полученного на системе α-$TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$ (рис. 2, *б*), и полипропилена, полученного на системе ацетилацетонат ванадия — $Al(C_2H_5)_2Cl$ при 25° (рис. 2, *в*). В спектрах 2, *б* и 2, *в* относительная интенсивность полосы 973 $см^{-1}$ значительно ниже, чем в спектре 2, *а*, что указывает на существенное уменьшение содержания изотактических структур в этих полимерах. В то же время в спектрах 2, *б* и 2, *в* практически отсутствуют полосы, характерные для химических нарушений регулярности полимерной цепи. Это дает основание утверждать, что уменьшение степени изотактичности в этих случаях происходит за счет изменений стерической структуры цепи, заключающихся в том, что на реальных стереоспецифических центрах наряду с доминирующим изотактическим присоединением звеньев может идти также и синдиотактическое.

В таких случаях образование стереорегулярного полимера принято рассматривать, как результат протекания реакций роста цепи четырех типов по схеме:

$$\sim D^{\cdot} + M \xrightarrow{k_{DD}} \sim DD^{\cdot}, \quad (1)$$

$$\sim D^{\cdot} + M \xrightarrow{k_{DL}} \sim DL^{\cdot} \quad (2)$$

$$\sim L^{\cdot} + M \xrightarrow{k_{LL}} \sim LL^{\cdot}, \quad (3)$$

$$\sim L^{\cdot} + M \xrightarrow{k_{LD}} \sim LD^{\cdot}, \quad (4)$$

где k_{DD} и k_{LL} — константы изотактического присоединения; k_{DL} и k_{LD} — константы синдиотактического присоединения; D и L — энантиоморфные конфигурации пропиленовых звеньев в сополимере.

Статистическая обработка такой схемы реакций формально аналогична случаю сополимеризации двух мономеров [24], которая неоднократно рассматривалась в литературе [25].

Если ввести кинетические параметры системы (аналогично константам сополимеризации) $r_1^{\text{пол}} = k_{DD}/k_{DL}$ и $r_2^{\text{пол}} = k_{LL}/k_{LD}$, то соотношение D- и L-звеньев в полимерной цепи $[D]/[L] = (r_1^{\text{пол}} + 1)/(r_2^{\text{пол}} + 1)$.

Доля D-звеньев в сумме блоков длиной от $m + 1$ до ∞ будет равна

$$\varkappa_{(D)_{m+1}} = (r_1^{\text{пол}})^m (r_1^{\text{пол}} + m + 1)/(1 + r_1^{\text{пол}})^{m+1},$$

аналогично для L-звеньев

$$\varkappa_{(L)_{m+1}} = (r_2^{\text{пол}})^m (r_2^{\text{пол}} + m + 1)/(1 + r_2^{\text{пол}})^{m+1}.$$

(Выражения для $\varkappa_{(D)_{m+1}}$ и $\varkappa_{(L)_{m+1}}$ получены путем упрощения соответствующих формул [24] при переходе к статистике Бернулли, т. е. при $P_{jii} = P_{iii}$.)

С нашей точки зрения при стереоспецифической полимеризации наиболее важны следующие два идеализированных варианта образования стереорегулярных полимеров:

1. Величина константы роста не зависит от типа активного центра роста ($\sim D^{\cdot}$ или $\sim L^{\cdot}$), а зависит только от типа образующейся в результате присоединения стерической конфигурации (изо- или синдио-). В этом случае $k_{DD} = k_{LL}$ (изо-присоединение), $k_{DL} = k_{LD}$ (синдио-присоединение), вследствие чего $r_1^{\text{пол}} = r_2^{\text{пол}}$ и $\varkappa_{(D)_{m+1}} = \varkappa_{(L)_{m+1}}$. Такая схема, рассмотренная в работе [24], вероятно, осуществляется при поли-

меризации пропилена, когда преобладает синдиотактическое присоединение мономерных звеньев ($k_{DL} > k_{DD}$), а также при полимеризации при высоких давлениях и на гомогенных катализаторах, если изотактическое присоединение более выгодно, чем синдиотактическое ($k_{DD} > k_{DL}$). В дальнейшем полимеры такого типа будут называться симметричными.

2. При стереоспецифической полимеризации на гетерогенных катализаторах регулярность образующегося полимера определяется преимущественно геометрическими параметрами активного центра. Структура активного центра рассматривается в работах Коссе [26]. На поверхности катализатора существуют в равных количествах центры двух типов: D-центры, на которых образуется преимущественно D-изотактический полимер (например, *DDDLDDDDDDDLDD*), и L-центры, на которых образуется преимущественно L-изотактический полимер (*LLLLDLLLLLLDLL*). В предельном случае можно считать, что величина константы роста определяется только типом центра и не зависит от конфигурации последнего звена в растущей полимерной молекуле. Например, для D-центра $k_{DD} = k_{LD} > k_{LL} = k_{DL}$ в выражении типа k_{DL} — D — конфигурация последнего звена в растущей полимерной цепи; L — конфигурация звена, вступающего в полимерную цепь). Вследствие этого для D-центров $r_1^{\text{пол}} > 1$, $r_2^{\text{пол}} < 1$ и $r_1^{\text{пол}} \cdot r_2^{\text{пол}} = 1$, а для L-центров $r_2^{\text{пол}} > 1$, $r_1^{\text{пол}} < 1$ и $r_1^{\text{пол}} \cdot r_2^{\text{пол}} = 1$. В дальнейшем полимеры, полученные в таких условиях, будут называться несимметричными.

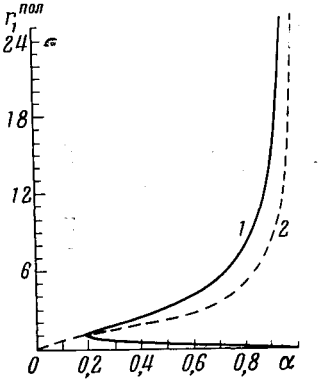

Рис. 3. Зависимость между степенью изотактичности полипропилена α и величиной $r_1^{\text{пол}} = k_{\text{изо}} / k_{\text{синдио}}$: *1* — несимметричные полимеры; *2* — симметричные полимеры

Исходя из приведенных статистических зависимостей, можно рассчитать долю пропиленовых звеньев, входящих в изотактические блоки с количеством звеньев $m + 1$ и более.

В общем случае для однотипных центров степень изотактичности

$$\alpha = [D]\varkappa_{(D)_{m+1}} + [L]\varkappa_{(L)_{m+1}}.$$

Симметричные полимеры. Поскольку $[D] / [L] = 1$ и $r_1^{\text{пол}} = r_2^{\text{пол}}$, то

$$\alpha = \varkappa_{m+1} = (r^{\text{пол}})^m (r^{\text{пол}} + m + 1)/(1 + r^{\text{пол}})^{m+1}.$$

Несимметричные полимеры. Полимер, полученный на D-центрах, по объему составляет 0,5 всего полимера (т. е. для D-центров $[D] + [L] = 0{,}5$). Для полимера, полученного на D- и L-центрах, найдем (подставляя $r_2^{\text{пол}} = 1/r_1^{\text{пол}}$ и $[D]/[L] = r_1^{\text{пол}}$):

$$\alpha = \frac{(r_1^{\text{пол}})^{m+1}(r_1^{\text{пол}} + m + 1) + r_1^{\text{пол}}(m+1) + 1}{(1 + r_1^{\text{пол}})^{m+2}}$$

Ранее нами было установлено [3], что для появления полосы 973 $см^{-1}$ в спектре изотактического полипропилена достаточно существования изотактических блоков размером 5 мономерных единиц, т. е. $m = 4$. Зная эту величину и используя вышеприведенные выражения для α, можно по величине степени изотактичности полипропилена, измеряемой по его ИК-спектрам, рассчитать величину $r_1^{\text{пол}} = k_{\text{изо}} / k_{\text{синдио}}$. Графическая за-

висимость между α и $r_1^{пол}$ для симметричных и несимметричных полимеров представлена на рис. 3. В таблице приводятся данные о степени изотактичности полипропилена, полученного на некоторых каталитических системах. Из таблицы видно, что стереорегулярность полипропилена определяется как типом переходного металла и строением соединения, в котором он находится, так и типом металлорганического соединения и природой взаимодействия между соединением переходного металла и ме-

Степени изотактичности и кристалличности полипропилена, полученного на различных каталитических системах

Каталитическая система	Степень изотактичности, %	Степень кристалличности, %	$k_{изо}/k_{синдио}$
α-$TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_2Cl$	96	74(+20°) *	28—30
α-$TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$	88	62(+20°)	12,5
VCl_3 — $Al(C_2H_5)_3$	81	53(+20°)	8,2
$VOCl_3$ — $Al(iC_4H_9)_3$	61	36(+20°)	4,2
VCl_4 — $Al(C_2H_5)_2Cl$	55	34(+20°)	3,6
$TiCl_4$ — $Al(C_2H_5)_2Cl$ ([Ti]/[Al] = 0,65)	49	0(+20°), 19(—100°)	3,0
Ацетилацетонат ванадия — $Al(C_2H_5)_2Cl$ (t = +25°)	40	0(+20°)	1,8

* Температура, при которой измерялись степень кристалличности.

таллорганическим соединением. Обычно используемые каталитические системы характеризуются весьма различными значениями $k_{изо}/k_{синдио}$ от 15—30 (системы, содержащие α-$TiCl_3$, несимметричные полимеры) до ~ 2 (система на основе ацетилацетоната ванадия, симметричные полимеры).

Выводы

1. Рассмотрен вопрос о влиянии синдиотактических блоков на качественную и количественную оценку степени изотактичности полипропилена. Приведены примеры (низкомолекулярный полипропилен, полученный по радикальному механизму при высоких давлениях, и фракция полипропилена, растворимая в ацетоне), подтверждающие правильность ранее предложенного спектроскопического критерия изотактичности полипропилена [1, 2, 3].

2. При использовании статистических методов для описания структур стереорегулярного полимера, установлена зависимость между степенью изотактичности полипропилена, измеряемой по методу [2], и величиной отношения констант изотактического и синдиотактического присоединения при полимеризации пропилена. Степень изотактичности полипропилена соответствует доле пропиленовых звеньев, входящих в изотактические блоки размером более 4 звеньев.

3. Приведены данные о степени изотактичности полипропилена, полученного на различных комплексных катализаторах.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, **152**, 1162, 1963.
2. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **7**, 1288, 1965.
3. Ю. В. Киссин, Диссертация, 1965.
4. M. Peraldo, Spectrochim. acta, **21**, 1509, 1965.
5. W. Heinen, J. Polymer Sci., **38**, 545, 1959.

6. Е. И. Покровский, М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, **115**, 552, 1957.
7. K. Abe, K. Yanagisava, J. Polymer Sci., **36**, 536, 1959.
8. M. Peraldo, G. Natta, A. Zambelli, Makromolek. Chem., **89**, 273, 1965.
9. I. Pasquon, G. Natta, A. Zambelli, A. Marinagelli, A. Surico, Материалы симпозиума по макромолекулярной химии в Праге, 1965, p. 351.
10. I. C. Woodbrey, Q. A. Trementozzi, J. Polymer Sci., **C8**, 113, 1964.
11. Б. З. Волчек, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 260.
12. V. L. Folt, J. J. Shipman, S. S. Krimm, J. Polymer Sci., **61**, S-17, 1962.
13. G. Natta, C. Valvassori, G. Ciampelli, G. Mazzanti, J. Polymer Sci., **A3**, 1, 1965.
14. T. Miyazawa, J. Polymer Sci., **B2**, 847, 1964.
15. J. P. Sibilia, R. C. Wincklehofer, J. Appl. Polymer Sci., **6**, S-56, 1962.
16. А. А. Жаров, Ю. В. Киссин, О. Н. Пирогов, Н. С. Ениколопов, Высокомолек. соед., **6**, 962, 1964.
17. Ю. В. Киссин, Г. П. Белов, И. В. Еремина, Е. А. Величенкова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **5**, 1117, 1963.
18. T. Miyazawa, J. Polymer Sci., **C7**, 59, 1964.
19. J. H. Schachtschneider, R. G. Snyder, J. Polymer Sci., **C7**, 99, 1964.
20. J. van Schooten, S. Mostert, Polymer, **4**, 135, 1963.
21. S. Yuguchi, H. Iwamoto, J. Polymer Sci., **B2**, 1035, 1964.
22. J. van Schooten, E. W. Duck, K. Berkenbosch, Polymer, **2**, 357, 1961.
23. W. C. Tincher, Makromolek. Chem., **85**, 34, 1965.
24. R. L. Miller, J. Polymer Sci., **46**, 303, 1960.
25. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
26. E. J. Arlman, P. Cossee, J. Catalysis, **3**, 99, 1964. А. П. Фирсов, И. В. Еремина, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **6**, 377, 1964.

DETERMINATION OF CONSTANTS OF ISOTACTIC AND SYNDIOTACTIC ADDITION AT PROPYLENE POLYMERIZATION WITH COMPLEX CATALYST

Yu. B. Kissin, V. I. Tsvetkova, N. M. Chirkov

Summary

By means of statistical dependences describing the structure of stereoregular polymers it has been found correlation between polypropylene isotacticity measured on IR-spectra and ratio of iso-syndio additions with complex catalyst. The degree of isotocticity corresponds to the share of propylene units in isotactic helical blocks bonger than of 4 units. The effect of syndiotactic polypropylene admixtures and chemical irregularities in chains on the results of quntatitative measurments of polypropylene isotacticity has been considered. The data on the isotacticity of polypropylene obtaned with different catalysts are given.