

УДК 541.64:547.313.3

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА
В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА
 VOCl_3 — ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИД

И. Л. Дубникова, И. Н. Мешкова, Е. И. Визен,
Н. М. Чирков

В предыдущих сообщениях [1, 2] были изложены кинетические закономерности процесса сополимеризации этилена и пропилена в присутствии комплексного катализатора VOCl_3 — диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ). На основании кинетических данных и результатов фракционирования этилен-пропиленовых сополимеров высказано предположение о том, что система VOCl_3 — ДЭАХ является сложным катализатором и состоит из двух типов активных центров [2].

Более детальное изучение особенностей катализатора в условиях сополимеризации этилена и пропилена осуществить было трудно. Из-за большого различия в реакционной способности этих мономеров скорость процесса сильно зависела от состава мономерной смеси и не характеризовала однозначно активность катализитической системы. С изменением концентраций этилена и пропилена в реакционной зоне менялись свойства сополимеров.

Поэтому в данной работе исследовали поведение системы VOCl_3 — ДЭАХ в условиях полимеризации одного из указанных мономеров — пропилена; изучали влияние температуры, концентрации мономера и металлалика на активность катализатора, вид кинетических кривых полимеризации пропилена, молекулярный вес, структуру и механические характеристики полимерных продуктов.

Экспериментальная часть

Методика изучения кинетики полимеризации описана в [3]. Полимеризацию проводили в среде сухого спектрально чистого *n*-гептана. В ходе полимеризации температура, скорость перемешивания реакционной массы и концентрация мономера поддерживались постоянными. Пропилен подвергали низкотемпературной ректификации и осушке молекулярными ситами марки 13Х. По хроматографическому анализу после ректификации газ содержал 99,5% пропилена и 0,5% пропана. Ванадийокситрихлорид синтезировали из пятиокиси ванадия и хлористого тионила. Концентрация VOCl_3 во всех опытах была $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В работе использовали ДЭАХ, полученный из триэтилалюминия и хлористого алюминия. Весовое отношение $\text{Al} : \text{Cl} = 0,76 : 1$.

Характеристическую вязкость измеряли в тетралине при 135°. Средневязкостный молекулярный вес полипропилена рассчитывали по формуле [4]: $[\eta] = 1,93 \cdot 10^{-4} M^{0.74}$.

Исследование МВР образцов полипропилена проводили методом гель-проникающей хроматографии на гель-хроматографе «Water's» при 135° в о-дихлорбензole для 0,1%-ных растворов полипропилена.

Содержание кристаллической фазы в образцах полипропилена определяли по ИК-спектрам и рентгенографически. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10. Кристалличность рассчитывали по методам [5, 6].

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1, а видно, что полимеризация пропилена в присутствии VOCl_3 и ДЭАХ протекает с возрастанием скорости в начальный период процесса или начинается с максимальной скоростью. В обоих случаях после достижения наибольшей величины скорости полимеризации не остается постоянной во времени. С VOCl_3 — ДЭАХ, как и с катализаторами VOCl_3 — $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ [7], VOCl_3 — Al (изо- C_4H_9)₃ [8], полимеризация пропилена носит нестационарный характер. Наблюдаемое увеличение активности катализатора во времени связано с накоплением каталитических центров, падение скорости — с гибелью центров или с появлением новых центров, менее активных в полимеризации.

Если образование и распад центров полимеризации происходит с участием мономера, увеличение концентрации мономера должно приводить к ускорению этих процессов. Были получены временные зависимости скорости полимеризации пропилена при 22° для концентраций пропилена 0,33 и 0,53 моль/л, а при -20° — в интервале концентраций 0,16—1,26 моль/л. Как видно из рис. 2, при 22° скорость максимальна в начальный момент полимеризации; при -20° время достижения максимальной скорости меняется в зависимости от концентрации пропилена. С увеличением концентрации от 0,16 до 1,26 моль/л t_{\max} сокращается от 17 до 3 мин. В этих условиях величина максимальной скорости полимеризации непропорциональна концентрации пропилена (рис. 2, б): при $c_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,16$ моль/л $w_{\max} / c_{\text{C}_3\text{H}_6} = 4 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, при $c_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1,26$ моль/л $w_{\max} / c_{\text{C}_3\text{H}_6} = 8,1 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹. Линейная зависимость скорости от концентрации пропилена наблюдается только на стадии дезактивации катализатора: при -20° — после максимума, а при 22° — с начального момента полимеризации. Это означает, что гибель активных центров в системе VOCl_3 — ДЭАХ происходит без участия мономера.

Формирование каталитических центров в циглеровских системах, как известно, происходит в две стадии [9, 10]. Первая — возникновение потенциально-активного центра в результате взаимодействия компонентов катализатора, вторая стадия — инициирование, т. е. присоединение первой молекулы мономера к потенциально-активному центру, появление центра роста полимерной цепи. Кинетические данные, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что возрастание скорости полимеризации пропилена, наблюдаемое при низких температурах в присутствии катализатора VOCl_3 и ДЭАХ, есть результат медленного инициирования потенциально-активных центров. Активация катализатора ускоряется с увеличением концентрации пропилена. При достаточно высоких концентрациях пропилена или при замене пропилена на этилен (показано специальными опытами) максимальная активность системы VOCl_3 — ДЭАХ может быть достигнута сразу после смешения компонент катализатора.

Полимеризацию пропилена проводили в области температур от -30 до 70° . Как видно из экспериментальных данных, представленных на рис. 1, а, в присутствии ванадийокситрихлорида и ДЭАХ скорость полимеризации сложным образом зависит от температуры. Повышение температуры от -30 до 22° приводит к увеличению скорости. Например, при -30° максимальная скорость равна $2 \cdot 10^{-3}$ моль C_3H_6 / л · мин, при -20° — $3,2 \cdot 10^{-3}$ моль C_3H_6 / л · мин, а при 22° — $8 \cdot 10^{-3}$ моль C_3H_6 / л · мин. Начиная с 22° и выше, температура практически не влияет на полимеризацию пропилена. Кинетические кривые для 22 , 40 , 45 и 50° совпадают с точностью 10 — 15% (рис. 1, а).

Чтобы объяснить эти результаты, представлялось целесообразным провести сопоставление установленных закономерностей с закономерностями полимеризации пропилена в случае одного из наиболее простых катализаторов циглеровского типа — катализатора VCl_3 — AlR_3 . Оказалось, что температура по-разному меняет поведение систем VOCl_3 — ДЭАХ и

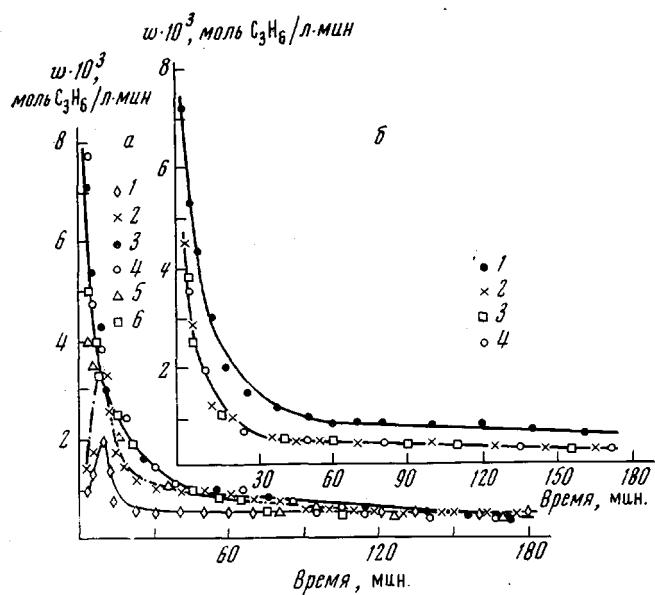


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации пропилена при различных температурах (а) и концентрациях ДЭАХ (б);
 $[VOCl_3] = 1,4 \cdot 10^{-3}$ и $[C_3H_6] = 0,33$ моль/л:
 а — [ДЭАХ] : $[VOCl_3] = 3$ при -30 (1), -20 (2), 22 (3), 40 (4), 45 (5) и 50° (6); б — 22° ; [ДЭАХ] : $[VOCl_3] = 3$ (1); $14,5$ (2); 20 (3) и $53,5$ (4)

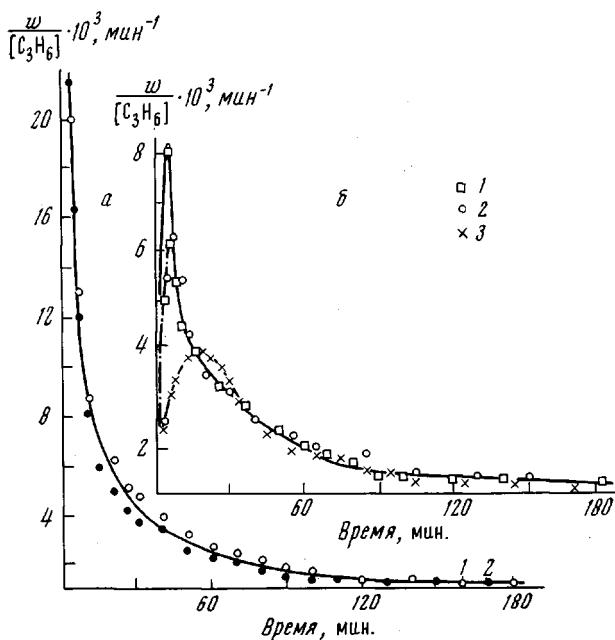


Рис. 2. Изменение катализитической активности системы $VOCl_3$ — ДЭАХ во времени при различных концентрациях пропилена; $VOCl_3 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ДЭАХ] : $[VOCl_3] = 3$:
 а — 22° ; $[C_3H_6] = 0,53$ (1) и $0,33$ моль/л (2); б — -20° ; $[C_3H_6] = 1,2$ (1); $0,65$ (2) и $0,16$ моль/л (3)

$\text{VCl}_3 - \text{AlR}_3$ в процессе полимеризации. Скорость полимеризации с VCl_3 и триизобутилалюминием (ТИБА) (в отличие от $\text{VOCl}_3 - \text{ДЭАХ}$) постоянно растет с повышением температуры; эффективная энергия активации для стационарной полимеризации пропилена равна 12,9 ккал/моль [10]. В условиях нестационарного действия катализатора VCl_3 – триэтилалюминий увеличение температуры приводит к возрастанию максимальной скорости полимеризации и более резкому падению скорости во времени [11].

Таблица 1

Изменение характеристической вязкости и степени кристалличности полипропилена в зависимости от концентрации мономера и температуры полимеризации
 $([\text{VOCl}_3] = 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; мольное отношение $\text{ДЭАХ} : [\text{VOCl}_3] = 3$;
время полимеризации 3 часа)

Опыт, №	T, °C	$[\text{C}_3\text{H}_6]$, моль/л	$[\eta]$, дж/г	Степень кристалличности (%), определенная методом		
				ИК-спектроскопии		рентгенографическим
				[5]	[6]	
1	-30	0,33	1,1	17	27	Не определяются
2	-20	0,16	1,22	21	33	»
3	-20	0,33	1,4	23	31	»
4	-20	0,65	1,6	23	27	»
5	-20	1,26	2,1	20	29	»
6	-10	0,33	2,0	20	30	»
7	0	0,33	2,1	24	40	»
8	22	0,33	2,1	42	45	»
	22	0,33	2,2	37	47	»
9	22	0,53	2,84	35	47	»
	22	0,53	2,94	42	38	»
10	22	12*	3,0		41	»
11	40	0,33	2,3	43	44	23
12	50	0,33	2,0	53	67	33
13	50	0,16	2,0	54	60	—
14	60	0,16	2,4	50	62	—
15	70	0,16	2,2	55	71	—

* Полимер получен в жидким пропилене.

Каталитическая активность сопоставляемых систем неодинаково зависит и от концентрации сокатализатора. При полимеризации пропилена на VCl_3 – ТИБА с увеличением концентрации алюминийалкила (или, что то же, мольного отношения ТИБА : VCl_3) ускоряется процесс восстановления ванадия до двухвалентного состояния, более быстрым становится снижение скорости во времени, снижается величина максимальной скорости полимеризации [11]. В присутствии VOCl_3 – ДЭАХ кинетические закономерности полимеризации сложнее. Система VOCl_3 – ДЭАХ катализирует полимеризацию пропилена, только начиная с мольного отношения ДЭАХ : $\text{VOCl}_3 = 0,7 : 1$. Рост концентрации ДЭАХ в определенном интервале мольных отношений, как и в системе VCl_3 – ТИБА, усиливаетdezактивацию катализатора (рис. 1, б). При большом избытке ДЭАХ последующее увеличение его концентрации не приводит к заметным изменениям в процессе полимеризации. Как видно из рис. 1, б, в изученных условиях увеличение концентрации ДЭАХ от $2 \cdot 10^{-2}$ до $7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (т. е. мольного отношения от 14,5 до 53,5) уже не влияло на величину скорости и характер кинетических кривых полимеризации.

Различие, наблюдаемое в поведении катализаторов VOCl_3 – ДЭАХ и VCl_3 – AlR_3 , по-видимому, связано с тем, что при взаимодействии компо-

ментов системы VOCl_3 — ДЭАХ возникает не один (как в случае VCl_3 — AlR_3 , [11]), а несколько типов активных центров. Температура и сокаталлизатор могут по-разному влиять на скорость образования и распада каждого центра. В результате, с изменением условий полимеризации может меняться состав каталитических центров и общая активность катализатора; характер кинетических закономерностей будет усложняться.

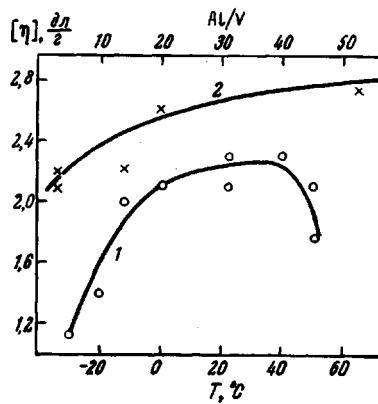


Рис. 3

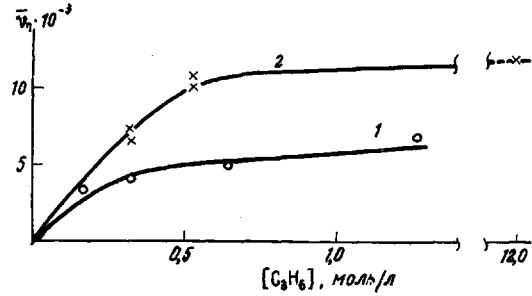


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости полипропилена от температуры полимеризации при $[\text{ДЭАХ}] : [\text{VOCl}_3] = 3$ (1) и от мольного отношения [ДЭАХ] : $[\text{VOCl}_3]$ при 22° (2); $[\text{VOCl}_3] = 1,4 \cdot 10^{-3}$ и $[\text{C}_3\text{H}_6] = 0,33$ моль/л

Рис. 4. Зависимость средневязкостной степени полипропилена от концентрации мономера при -20 (1) и 22° (2); $[\text{VOCl}_3] = 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ДЭАХ] : $[\text{VOCl}_3] = 3$

Молекулярный вес полипропилена, образующегося в присутствии катализатора VOCl_3 —ДЭАХ, растет в начальный период полимеризации и постепенно достигает постоянной величины. В изученных условиях возрастание характеристической вязкости полипропилена наблюдалось в течение первого часа полимеризации. Для сопоставления полимеров по молекулярным весам использовали образцы, полученные за 3 часа полимеризации.

Из табл. 1 и рис. 3 видно, что характеристическая вязкость образцов полипропилена, полученных при одной концентрации мономера, увеличивается с повышением температуры полимеризации. С повышением температуры возрастает величина предельной степени полимеризации пропилена. На рис. 4 приводятся зависимости средневязкостной степени полимеризации \bar{n} от концентрации пропилена -20 и 22° , из которых следует, что предельное значение \bar{n} при -20° равно 6800, а при 22° около 11 200.

Увеличение предельной степени полимеризации с температурой, наблюдаемое в присутствии VOCl_3 и ДЭАХ, не является типичным для полимеризации на катализаторах циглеровского типа. Как правило, величина энергии активации реакции ограничения цепи мономером E_0^M больше или близка к энергии активации роста цепи E_p [13]: при полимеризации пропилена на катализаторе $\text{TiCl}_3 - \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\Delta E = E_0^M - E_p = 10,2$ ккал/моль [12], на $\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ~0 ккал/моль [14], а для $\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ $-5,8$ ккал/моль [10, 11]. Поэтому повышение температуры полимеризации для большинства циглеровских катализаторов приводит к снижению предельного значения \bar{n} .

Алюминийалкил, используемый в качестве сокаталлизатора в циглеровских системах, обычно принимает участие в реакциях обрыва или передачи полимерной цепи; с увеличением концентрации алюминийорганического соединения молекулярный вес полимеров уменьшается [8, 15, 16].

В присутствии катализатора VOCl_3 – ДЭАХ зависимость молекулярного веса полипропилена от концентрации ДЭАХ (как и температурная зависимость) вносит аномальный характер. На рис. 3 имеются экспериментальные данные, которые показывают, что увеличение мольного отношения ДЭАХ : VOCl_3 приводит к росту молекулярного веса полипропилена.

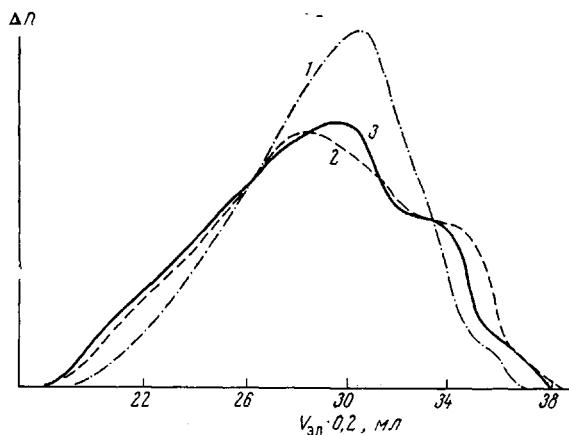


Рис. 5. Гель-хроматограммы полипропилена ($V_{\text{эл}}$ – элюционный объем, Δn – инкремент показателя преломления) за время полимеризации 10 (1); 30 (2); 180 мин. (3); $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 9$ (1); 48 (2) и 30 (3); 22° , [ДЭАХ] : $[\text{VOCl}_3] = 3$; $[\text{C}_3\text{H}_6] = 0,53$ моль/л

Полученным результатам можно дать следующее объяснение. Полипропилен, образующийся на системе VOCl_3 – ДЭАХ, является сложным полимерным продуктом, состав которого меняется в зависимости от условий полимеризации. Повышение температуры и концентрации алюминий-алкила приводит к накоплению полимера с более высоким молекулярным весом.

Это же подтверждается при исследовании МВР полипропилена. Методом гель-хроматографии были сняты кривые МВР образцов полипропилена, полученных за разное время полимеризации, рис. 5.

Как видно из рисунка, исследованный полипропилен характеризуется широким мультимодальным МВР. Уже через 10 мин. после начала полимеризации образуется полимер, неоднородный по молекулярному весу. На гель-хроматограмме этого полимера (рис. 5) в области низкомолекулярных фракций имеется слабое плечо, которое становится четко выраженным на кривых МВР образцов полипропилена, полученных за более длительное время полимеризации – 30 и 180 мин. (рис. 5).

Для понимания явлений, происходящих в процессе катализа и полимеризации пропилена с VOCl_3 и ДЭАХ, помимо кинетических измерений проводили изучение структуры полимеров, полученных при различных температурах и различных концентрациях ДЭАХ.

С помощью ИК-спектров по методам [5, 6] оценивали кристалличность пленок полипропилена, рентгенографически устанавливали содержание кристаллической фазы в порошкообразных образцах. Кристалличность полипропилена сильно зависит от условий полимеризации. Согласно экспериментальным данным, представленным в табл. 1, изменение температуры полимеризации от -30 до 50° приводит к увеличению содержания кристаллической фазы изотактического типа в полипропиленовых пленках от 17 до 53% (по методу [5]) и от 27 до 63% (по методу [6]); рентгенографическим методом кристаллическая структура была обнаружена только у полимеров, полученных при температурах выше 40° .

К статье И. Л. Дубниковой и др.

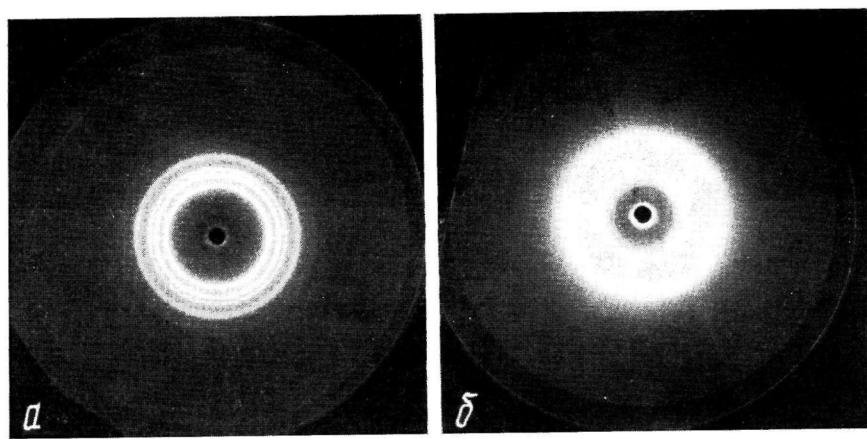


Рис. 6. Рентгенограммы образцов полипропилена, полученных при 45° (a) и -20° (b)

Известно, что кристалличность полимеров определяется пространственной упорядоченностью полимерных молекул, длиной (молекулярным весом) цепей и условиями кристаллизации. В нашем случае содержание кристаллической фазы в полимере не зависело от молекулярного веса полипропилена. Полимерные образцы, полученные при одной температуре полимеризации, сильно различались по молекулярным весам, но имели близкую степень кристалличности (табл. 1, опыты 2–5, 8–10). Наоборот, полимеры одинакового молекулярного веса, полученные при различных температурах, характеризовались разной степенью кристалличности.

Наблюдаемое изменение степени кристалличности полипропилена в зависимости от температуры полимеризации не может быть обусловлено изменением скорости кристаллизации макромолекул в процессе полимеризации. Как уже отмечалось, содержание кристаллической фазы в продукте определяли и в порошкообразных образцах, полученных непосредственно при полимеризации, и в пленках, когда условия кристаллизации были одинаковыми для всех полимеров. В обоих случаях наблюдалась тенденция к увеличению кристалличности полипропилена с ростом температуры полимеризации. Следовательно, изменение кристалличности полипропилена происходит в результате изменения структуры полимерных цепей.

Высказанное предположение можно подтвердить результатами рентгенографического анализа и спектрами полимеров. На рис. 6 приведены рентгенограммы образцов полипропилена, полученных при температуре полимеризации -20 и 45° . На рентгенограмме полимера, синтезированного при 45° (рис. 6, а), четко видны четыре дифракционных кольца с межплоскостными расстояниями $6,40, 5,32, 4,77$ и $4,14 \text{ \AA}$, типичные для кристаллического изотактического полипропилена. В ИК-спектре этого полимера присутствуют полосы поглощения кристаллического изотактического полипропилена $810, 843, 973, 999$ и 1169 см^{-1} . Рентгенограмма второго образца (рис. 6, б) характеризуется наличием широкого диффузного кольца. С кристаллографической точки зрения, этот полимер является некристаллическим веществом; в ИК-спектрах полосы кристалличности отсутствуют. Полимер имеет атактическую структуру. Таким образом, с повышением температуры полимеризации меняется стереоизомерный состав образующихся полимеров. Это означает, что стереоспецифические свойства системы $\text{VOCl}_3 - \text{ДЭАХ}$ (в отличие от других катализаторов циглеровского типа [15]) зависят от условий проведения процесса полимеризации. Повышение температуры полимеризации, увеличение концентрации ДЭАХ способствуют формированию каталитических центров, обладающих стереорегулирующим действием.

На рис. 7 представлены диаграммы «напряжение – относительное удлинение» для образцов полипропилена, синтезированных при $-20, 22$ и 50° . Во всех трех случаях кривые растяжения носят S-образный характер и не имеют площадки вынужденной эластичности. Полипропилен, полученный с катализатором $\text{VOCl}_3 - \text{ДЭАХ}$, обладает свойствами каучукоподобных полимеров. Из диаграмм «напряжение – относительное удлинение» были определены некоторые механические показатели полипропилена. Полученные данные приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, ме-

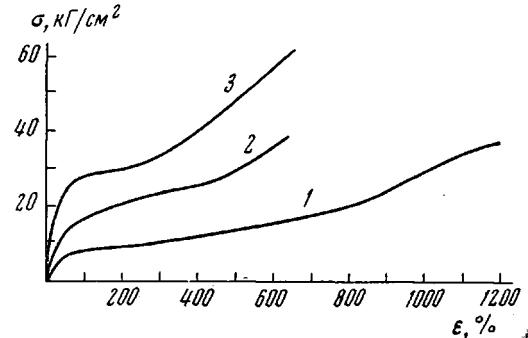


Рис. 7. Диаграммы «напряжение – относительное удлинение» образцов полипропилена, полученных при -20 (1), 22 (2), 50° (3); скорость растяжения образцов 100 мм/мин

химические свойства полипропилена зависят от температуры полимеризации. В результате увеличения кристалличности полипропилена с повышением температуры полимеризации возрастает модуль упругости и предел прочности полимера при растяжении, уменьшается относительное удлинение при разрыве.

Совокупность экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, достаточно однозначно свидетельствует о том, что при взаимодействии ванадийокситрихлорида и ДЭАХ образуются одновременно несколько типов центров полимеризации пропилена, различающихся по активности и стереоспецифическим свойствам. Количество центров каждого типа

Таблица 2

Зависимость модуля упругости E , напряжения разрыва σ и удлинения при разрыве ε полипропилена от температуры полимеризации T_p

$T_p, ^\circ\text{C}$	$[\eta], \text{дл/г}$	$E, \text{кГ/см}^2$	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$\varepsilon, \%$
-20	2,1	8	36	1200
22	2,84	18	38	650
50	1,7	28	62	650

зависит от условий полимеризации. Повышение температуры и концентрации сокатализатора (ДЭАХ) способствуют накоплению центров роста изотактического полипропилена с более высоким молекулярным весом.

Изучение химической природы каталитических центров системы $\text{VOCl}_3 - \text{ДЭАХ}$ сопряжено с большими экспериментальными трудностями. Активные частицы весьма нестабильны, концентрация их низка. По нашим данным, среднее число активных центров не превышает 10% от количества введенного ванадийокситрихлорида. Каталитическая система $\text{VOCl}_3 - \text{ДЭАХ}$ имеет сложный композиционный состав. Сразу после смешения компонентов в системе образуется нерастворимый осадок, состоящий из галоидных соединений четырех- и трехвалентного ванадия, в жидкой фазе могут присутствовать следы пятивалентного ванадия. При более глубоком восстановлении в системе появляются растворимые комплексы соединений двухвалентного ванадия и алюминийэтилдихлорида. Проверяли активность осадка и жидкой фазы катализатора; было установлено, что растворимые продукты реакции VOCl_3 и ДЭАХ не способны катализировать полимеризацию пропилена. Полимер не образовывался в фильтрате, отделенном от каталитического осадка, а также в гомогенной системе, полученной при взаимодействии каталитического осадка с алюминийэтилдихлоридом. На этом снновании был сделан вывод, что активные центры полимеризации пропилена находятся в гетерогенной фазе.

Гетерогенные центры могут различаться между собой по валентному состоянию ванадия и природе алюминийорганического соединения, играющего роль сокатализатора. Нам представляется более вероятным, что различные типы активных центров полимеризации пропилена, имеющиеся в системе $\text{VOCl}_3 - \text{ДЭАХ}$, включают соединения ванадия разной валентности. Центры, на которых образуется изотактический полипропилен, по-видимому, близки по составу к активным центрам катализатора $\text{VCl}_3 - \text{AlR}_2\text{Cl}$. Низкомолекулярный атактический продукт получается на комплексах ванадия высшей валентности.

Выводы

- На основании кинетических закономерностей полимеризации пропилена, экспериментальных зависимостей молекулярного веса, степени кристалличности полипропилена от условий полимеризации, характера МВР

полимеров сделано заключение о существовании в системе VOCl_3 — диэтилалюминийхлорид нескольких типов катализитических центров, различающихся по активности и стереоспецифическим свойствам.

2. Показано, что повышение температуры полимеризации, увеличение концентрации диэтилалюминийхлорида способствуют образованию центров роста изотактического полипропилена с более высоким молекулярным весом.

3. Экспериментально установлено, что активные центры полимеризации пропилена, образующиеся в системе VOCl_3 — диэтилалюминийхлорид, находятся в гетерогенной фазе катализатора.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Мешкова, И. Л. Дубникова, Н. М. Чирков, Пласт. массы, 1971, № 12, 6.
2. И. Н. Мешкова, И. Л. Дубникова, Е. И. Визен, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **B11**, 486, 1969.
3. И. Н. Мешкова, Г. М. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **З**, 1516, 1961.
4. J. Moga glio, Chem. Ind., **41**, 10, 1959.
5. J. J. Brader, J. Appl. Polymer Sci., **3**, 370, 1960.
6. W. Heine, J. Polymer Sci., **38**, 545, 1959.
7. J. Pasquon, M. Dente, F. Norduzzi, Chem. Ind., **41**, 387, 1959.
8. П. Е. Матковский, Н. Д. Заворожин, Н. М. Чирков, Изв. АН КаzССР, Отд. хим. н., **2**, 1966, 36.
9. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **З**, 1161, 1961.
10. Л. А. Новокшонова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1176.
11. Л. А. Новокшонова, Г. П. Берсенева, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **A9**, 562, 1967.
12. А. П. Фирсов, Н. Д. Сандомирская, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **4**, 1812, 1962.
13. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
14. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachatti, Makromolek. Chem., **23**, 258, 1957.
15. Л. А. Новокшонова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 48.
16. Л. А. Новокшонова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **7**, 898, 1965.