

54  
A 81

АКАДЕМИИ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химических наук

На правах рукописи

М.В. Фаворская

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА, ПРОПИЛЕНА И  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИХ НА ГОМОГЕННОЙ КОМПЛЕКСНОЙ  
СИСТЕМЕ  $VCl_4 - AlEt_2 - C_4H_9O_2Cl - CCl_4$

(02.073-физическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации, представленной на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Алма-Ата  
1971

СК

54

А 8) Работа выполнена в лаборатории полимеризационных процессов  
ордена Трудового Красного знамени Института химических наук  
АН КазССР.

Научные руководители:  
академик АН КазССР, профессор Д. В. Сокольский;  
кандидат химических наук Н. Д. Заворохин

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук А. Б. Фасман;  
кандидат химических наук Ю. А. Кушников.

Работа направлена на отзыв в Казахский ордена Трудового  
Красного знамени государственный университет им. С. М. Кирова на  
кафедры высокомолекулярных соединений и физической химии хими-  
ческого факультета.

Автореферат разослан 1971 года

Защита диссертации состоится  
на заседании Ученого Совета ордена Трудового Красного знамени  
Института химических наук АН КазССР.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХН АН  
КазССР.

Отзывы о диссертации просим направлять по адресу:  
г. Алма-Ата, 2, ГСП-1, Красина, 106, Институт химических наук,  
ученому секретарю.

Ученый секретарь Совета,  
кандидат химических наук

(Ю. А. Кушников)

Открытие многих принципиально новых реакций, протекающих в мягких условиях (стереоспецифическая полимеризация олефинов, карбонилирование, гидрирование, диспропорционирование олефинов, фиксация молекулярного азота и др.), разработка ряда современных промышленных процессов в последние годы связано с применением комплексных катализаторов, с привлечением в катализ успешной химии координационных соединений, то есть, с открытием и изучением реакций, протекающих в координационной сфере переходного металла.

Открытие Циглером в 50-х годах нашего века нового способа полимеризации этилена в присутствии  $TiCl_4$  и  $AlEt_2Cl$ , а затем систематическое изучение Натта полимеризации различных ненасыщенных соединений на гетерогенных катализаторах этого типа вызвало немалую лавину работ, посвященных подбору этого интересного класса катализаторов и выяснению кинетики и механизма реакций, протекающих на них.

В промышленном производстве полиэтилена и полипропилена в настоящее время используются в основном гетерогенные катализаторы. Имеется значительное число работ, посвященных кинетике и механизму полимеризации олефинов на таких комплексных системах.

Новое, весьма перспективное направление представляет собой применение полностью растворимых катализаторов, которые дают целый ряд преимуществ как при промышленном использовании процесса, так и при изучении кинетики и механизма полимеризации.

Процессы полимеризации на растворимых комплексных катализаторах за последнее время получили заметное распространение. Однако, как в механизме, так и в кинетике полимеризации на этих системах остается много неясного.

Целью настоящей работы являлось изучение основных закономерностей процессов гомополимеризации пропилена, этилена и их сополимеризации на гомогенной комплексной системе  $VCl_4-Al(i-C_3H_7)_2Cl$  в среде  $CCl_4$  и выяснение некоторых деталей механизма этого процесса.

Диссертация состоит из 5 глав. В первой главе приведен обзор литературы, которая касается целого ряда вопросов, связанных с полимеризацией олефинов на комплексных катализаторах.

Излагаются общие кинетические закономерности полимеризации

олефинов как на гетерогенных, так и на гомогенных комплексных катализаторах; дается систематический обзор методов определения активных центров на комплексных катализаторах; обсуждаются данные, касающиеся сополимеризации этилена с пропиленом и тройной сополимеризации этилена с пропиленом и диеном и, наконец, излагаются сложившиеся в настоящее время представления о механизме действия комплексных катализаторов.

Во 2-й главе описаны методы приготовления и очистки мономеров, растворителей и компонентов катализатора; дано описание вакуумной стеклянной установки для изучения кинетики полимеризации олефинов, приведены методики кинетических измерений и определения молекулярного веса полученных полимеров.

В 3-й, 4-й и 5-й главах изложены, а также обсуждаются наши экспериментальные данные по полимеризации пропилена, этилена и их сополимеризации на гомогенной комплексной системе  $VCl_4-Al(i-C_3H_7)_2Cl-CCl_4$ .

Кратко содержание диссертации сводится к следующему.

#### I. Полимеризация пропилена в присутствии гомогенной комплексной системы $VCl_4-Al(i-C_3H_7)_2Cl-CCl_4$ .

Изучена кинетика полимеризации пропилена в зависимости от условий проведения процесса (концентрации компонентов катализатора, мономера, температуры).

Опыты проводились на стеклянной вакуумной установке, давление мономера и температура в течение опыта поддерживались постоянными. О скорости полимеризации судили по падению давления в колбе известного объема.

Было установлено, что кинетика полимеризации пропилена сопровождается некоторыми особенностями, не наблюдавшимися ранее при полимеризации олефинов в присутствии комплексных катализаторов типа Циглера-Натта.

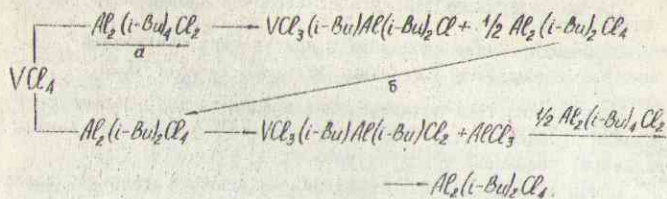
Процесс полимеризации имеет три участка, резко различающиеся по скорости. После небольшого начального нестационарного периода процесс полимеризации протекает со стационарной скоростью. Затем поглощение пропилена резко увеличивается, в течение нескольких минут достигает максимального значения, после чего ско-

рость падает и через некоторое время процесс полимеризации затухает.

Контрольные опыты показали, что ни четыреххлористый ванадий, ни диизобутилалюминийхлорид в  $CCl_4$  в отдельности не вызывают ни полимеризации, ни олигомеризации олефинов. Возможно в образовании активных центров координационно-анионной полимеризации участвуют исходные компоненты комплексной системы, в то время как активные центры олигомеризации образуются из промежуточных продуктов взаимодействия компонентов катализатора.

Наступление резкого увеличения скорости полимеризации (вернее олигомеризации) зависит от соотношения компонентов катализатора  $Al/V$  и температуры. Чем больше это соотношение и ниже температура, тем продолжительнее участок стационарной скорости полимеризации.

Приведенные особенности процесса полимеризации связаны, как мы считаем, с превращениями алюминийорганического компонента системы, которые можно представить себе следующим образом:



Алкилирование  $VCl_4$  и образование координационно-анионных центров может происходить двумя путями (а) и (б), но с различными скоростями. В результате алкилирования и реакций обмена  $([Al(i-Bu)_2Cl]_2 + 2AlCl_3 \rightarrow 2[Al(i-Bu)Cl]_2)$  происходит уменьшение концентрации  $Al(i-Bu)_2Cl$  и, как следствие этого, появление  $AlCl_3$ , который в сочетании с  $Al(i-Bu)_2Cl_2$  и приводит к превращению координационно-анионных центров в катионные.

Таким образом, в ходе процесса полимеризации пропилена мы наблюдаем два механизма процесса, которые сменяют друг друга в зависимости от кислотности образующихся продуктов взаимодействия компонентов катализатора.

Значительное увеличение скорости поглощения пропилена, как мы считаем, и связано с возникновением катионной природы активных центров, на которых с большой скоростью происходит олигомеризация пропилена. В пользу катионного развития процесса говорят и значения молекулярных весов олигомеров, получаемых в этой области (300-600), тогда как на стационарном участке получаются более высокомолекулярные продукты (~10000).

При исследовании кинетики полимеризации в зависимости от концентрации пропилена было установлено, что не при всех концентрациях пропилена наблюдается прямая пропорциональность между скоростью и давлением мономера, а имеется тенденция к изменению порядка реакции по мономеру от первого до второго при низких концентрациях пропилена.

Кинетические кривые, полученные при различных концентрациях пропилена, хорошо трансформируются к одной концентрации мономера; очевидно, в наших условиях мономер не участвует в превращениях, происходящих в катализаторе.

Установлено, что скорость полимеризации в исследованном интервале концентраций  $VCl_4$  имеет первый порядок по его концентрации.

Увеличение температуры приводит к увеличению скорости полимеризации, но ускоряет наступление катионного развития процесса. Понижение температуры приводит к снижению скорости и стабилизации процесса. На стационарном участке полимеризации в интервале температур 0 - +30°C повышение удельной скорости с повышением температуры удовлетворительно подчиняется закону Аррениуса. Энергия активации процесса в этом температурном интервале оказалась равной 8,0 ккал/моль.

С повышением температуры от -10 до +30°C молекулярный вес полипропилена, полученного на стационарном участке, падает от 41400 до 2000.

С ростом концентрации мономера молекулярный вес стремится к предельному значению, но реакция ограничения роста цепи с участием мономера не является единственной реакцией ограничения; ее сопровождает ограничение с участием алюминийалкила и спонтанно.

Из графической зависимости  $1/\bar{P}-1/C_M$  и  $1/\bar{P}-\sqrt{C_{Me}}$  оценены значения отношений  $k_p^m/k_p$ ;  $k_p^{ac}/k_p$  и  $k_p^{ca}/k_p$ , которые оказались равными:  $6,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,56 \cdot 10^{-4}$  и  $0,56 \cdot 10^{-4}$  при  $-10^\circ\text{C}$  и  $1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,76 \cdot 10^{-2}$  и  $7,6 \cdot 10^{-4}$  при  $+20^\circ\text{C}$ , соответственно. Таким образом, при  $-10^\circ\text{C}$  константа скорости ограничения роста цепи мономером примерно в 4 раза выше константы ограничения роста цепи алюминийалкилом и почти на порядок выше константы спонтанного обрыва. При  $20^\circ\text{C}$  скорость обрыва на алюминийалкиле в 20 раз преобладает над обрывом на мономере и примерно в 50 раз выше, чем скорость спонтанного обрыва.

Из кинетических данных при  $20^\circ\text{C}$ , на основании графической зависимости  $C_M/W_n - 1/C_M$  было определено произведение  $k_p \cdot C_0^* = 17,4 \cdot 10^{-2}$  л/мин $\cdot$ г, а используя ранее найденное значение отношения констант  $\sum k_{oi} \cdot C_i / k_p$  оценено значение произведения  $k_i \cdot C_0^* = 5,18 \cdot 10^{-3}$  л/мин $\cdot$ г. Далее, в силу того, что в начальный период полимеризации выполняется условие  $W_n = k_i \cdot k_p \cdot C_0^* \cdot C_M^* \cdot \tau$ , то из зависимости  $W_n/C_M \cdot g_v - \tau$  было оценено и произведение  $k_i \cdot k_p \cdot C_0^* = 1,22$  л $\cdot$ г/мин $\cdot$ г $\cdot$ г.

Исходя из этих данных были рассчитаны константы скоростей реакций иницирования и роста полимерной цепи, а также число активных центров роста  $C_0^*$ . Расчет показал, что значения  $k_p$  и  $k_i$  при  $20^\circ\text{C}$  равны 3,9 и 0,11 л/моль $\cdot$ сек, соответственно. Как видно, присоединение первого мономерного звена к каталитическому центру, образованному после передачи цепи на алюминийалкил происходит в 30 раз медленнее, чем присоединение последующих мономерных звеньев. Число активных центров роста  $C_0^*$  оказалось равным  $7,4 \cdot 10^{-4}$  моль/г  $VCl_4$  при  $20^\circ\text{C}$  и  $1,18 \cdot 10^{-4}$  моль/г  $VCl_4$  при  $-10^\circ\text{C}$ , то есть, можно сказать, что как при отрицательных, так и при положительных температурах активна лишь небольшая часть введенного  $VCl_4$ .

Исходя из значений  $k_p$ , величины констант скоростей отдельных реакций ограничения роста цепи при  $20^\circ\text{C}$  оказались равными  $k_p^m = 6,3 \cdot 10^{-3}$  л/моль $\cdot$ сек,  $k_p^{ac} = 1,46 \cdot 10^{-1}$  л/моль $\cdot$ сек и  $k_p^{ca} = 3,0 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$ .

Эффективность активного центра  $f = 7$ , а время жизни, определенное несколькими методами, оказалось равным 9-17 минутам.

## 2. Полимеризация этилена на гомогенной комплексной системе $VCl_4 - Al(i-C_4H_9)_2Cl - CCl_4$ .

Полимеризация этилена на гомогенной комплексной системе  $VCl_4 - Al(i-C_4H_9)_2Cl - CCl_4$ , за исключением непродолжительного начального периода, протекает со стационарной скоростью довольно продолжительное время, причем, продолжительность стационарного участка, как и в случае пропилена, зависит от соотношения компонентов катализатора  $Al/V$ .

Уменьшение скорости полимеризации этилена через определенный промежуток времени, зависящий от соотношения  $Al/V$ , связано с превращением анионно-координационных центров в катионные. Известно, что этилен плохо полимеризуется на катионных центрах вследствие чего и наступает уменьшение скорости полимеризации, сопровождающееся, как и при полимеризации пропилена, резким изменением цвета образующегося комплекса.

При исследовании влияния концентрации этилена на кинетику полимеризации также было отмечено увеличение порядка реакции от первого до второго при понижении давления мономера.

Скорость полимеризации этилена линейно зависит от концентрации  $VCl_4$  в исследованном интервале его концентраций.

Обычно применяемые гомогенные системы при полимеризации этилена не стационарны, причем, нестационарность таких систем связывается с бимолекулярным механизмом гибели активных центров роста. Для нашей системы бимолекулярный закон гибели активных центров не выполняется, с чем свидетельствует прямая зависимость скорости полимеризации от концентрации  $VCl_4$ , а также независимость скорости полимеризации от разбавления раствора катализатора чистым растворителем.

Скорость полимеризации этилена повышается с повышением температуры полимеризации от 0 до  $30^\circ\text{C}$ . Общая энергия активации, определенная в этом температурном интервале, равна 6,6 ккал/моль.

При проведении полимеризации при отрицательных температурах (от  $-10^\circ$  до  $-20^\circ$ ) было установлено, что процесс протекает с явно выраженным индукционным периодом, обусловленным, очевидно, замедленной реакцией образования активных частиц из компонентов катализатора; затем полимеризация протекает со стационарной ско-

росты, как и при положительных температурах. Энергия активации в этой области температур оказалась равной 5,9 ккал/моль.

Было установлено, что на исследуемой нами системе скорость полимеризации этилена примерно в 200 раз превышает скорость полимеризации пропилена. Сравнение эффективных констант скоростей в экспоненциальной форме показало, что величины предэкспонент примерно одного порядка. Поэтому наблюдаемое резкое различие в скоростях полимеризации этилена и пропилена, по-видимому, обусловлено, в основном различиями в энергиях активации роста полимерных цепей, что подтверждается и литературными данными.

При изучении влияния различных факторов на молекулярный вес полиэтилена было установлено, что процесс роста полимерной цепи сопровождается реакциями ограничения роста с участием мономера, алюминийалкила и спонтанно. Причем, при низких давлениях этилена, как и в случае пропилена, преобладает ограничение роста цепи с участием алюминийалкила и спонтанно.

Сочетая кинетические и вязкостные данные, были оценены константы некоторых элементарных актов полимеризации этилена, которые оказались равными:  $k_i = 0,35$  л/моль·сек;  $k_p = 2430$  л/моль·сек;  $k_d^M = 0,14$  л/моль·сек и  $C_d^* = 1,1 \cdot 10^{-4}$  моль/г  $VCl_4$  при  $20^\circ$ .

Необходимо отметить, что при полимеризации этилена не удается четко зафиксировать в начальный период полимеризации линейное увеличение скорости во времени, поэтому для оценки константы скорости роста полимерной цепи воспользовались известной зависимостью изменения степени полимеризации во времени.

Концентрация активных центров роста, как и в случае пропилена, составляет всего лишь несколько процентов от концентрации вводимого в реакцию  $VCl_4$ . Такая низкая концентрация активных центров связана, очевидно, с существованием нескольких изомерных форм каталитического комплекса, находящихся в динамическом равновесии, из которых энергетически более выгодно образование неактивных структур.

Нельзя не отметить, что если производительность работающих центров для пропилена в расчете на эффективную концентрацию ваннадия ( $C_d^*$ ) даже без учета молекулярно-взвешового распределения составляет несколько цепей, то в случае этилена эта величина

увеличивается до нескольких десятков полимерных цепей (сколо 30). Исходя из этого факта можно предположить, что в гомогенной комплексной системе  $VCl_4-Al(i-C_3H_7)_2Cl-CCl_4$  имеет место дегенерация активных центров.

Время жизни растущих цепей, определенное независимыми методами составляет 2-6 минут.

### 3. Сополимеризация этилена с пропиленом на гомогенной комплексной системе $VCl_4-Al(i-C_3H_7)_2Cl-CCl_4$ .

Процесс сополимеризации этилена с пропиленом протекает нестационарно, в отличие от полимеризации отдельных мономеров. Скорость полимеризации тем выше, чем больше содержание этилена в исходной смеси мономеров. При одном и том же составе исходной смеси, скорость сополимеризации прямо пропорциональна общему давлению мономеров.

Результаты хроматографического анализа газовой фазы реактора показали, что в системе очень быстро устанавливается постоянное отношение между концентрациями этилена и пропилена. Эта зависимость, как было показано Чирковым с сотрудниками, может иметь место лишь в том случае, если отношение скоростей вхождения сомономеров в полимер, определяющее дифференциальный состав сополимера, равно отношению концентраций мономеров в исходной газовой смеси. На этом основании, с помощью кинетических данных без анализа продуктов сополимеризации, были оценены константы относительной реакционной способности этилена и пропилена, которые оказались равными  $r_1 = 2,8$  и  $r_2 = 0,066$ , что согласуется с литературными данными.

Как было показано, одной из причин нестационарности процесса сополимеризации является изменение равновесных концентраций мономеров в реакционной фазе с накоплением растворимого сополимера. Уменьшение скорости в начальный период объясняется еще и тем, что в момент начала реакции отношение между концентрациями этилена и пропилена в реакционной зоне отличается от того, что устанавливается в ходе процесса сополимеризации.

Вместе с сотрудниками пришли к выводу, что резкое различие в скоростях гомополимеризации этилена и пропилена на системе

$VCl_4 - Al(C_6H_5)_3$ , а также скоростей сополимеризации при различных содержаниях этилена в реакционной зоне обусловлено настолько различиями в значениях элементарных констант, сколько различиями в концентрации активных центров.

Графическая зависимость наших экспериментальных данных в виде  $Q/\bar{k}_{zp} - F'$  имеет линейный характер:

$$\frac{Q}{\bar{k}_{zp}} = r_1 \cdot \frac{1}{k_{22} C_o^*} + r_2 \cdot \frac{F'}{k_{11} C_o^*} \quad (I)$$

где  $Q = r_1 F'^2 + 2F' + r_2 / (F'+1)$ ;

$F'$  - отношение молярных концентраций этилена и пропилена в реакционной зоне.

Это возможно лишь в том случае, если концентрация растущих центров не зависит от соотношения между концентрациями мономеров в реакционной зоне, то есть  $C_o^*$  постоянна.

Величина концентрации активных центров роста, определенная с использованием уравнения (I) и величины  $\bar{k}_{11}$ , равной  $\bar{k}_p$  ( $\bar{k}_p = 2430$  л/моль·сек), оказалась величиной того же порядка, что и при полимеризации этилена и пропилена ( $C_o^* = 1,34 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $VCl_4$ ). На основании этого же уравнения были оценены константы перекрестного присоединения  $\bar{k}_{21} = 883$  л/моль·сек и  $\bar{k}_{12} = 865$  л/моль·сек и константа гомополимеризации пропилена  $\bar{k}_{22} = 58,5$  л/моль·сек.

Полученные сополимеры этилена с пропиленом являются истинными сополимерами. Их ИК-спектры отличаются от ИК-спектров полиэтилена и полипропилена своим уширением полос в области 725-750 и 970  $cm^{-1}$ , что наблюдается в случае образования истинных сополимеров.

Для придания этилен-пропиленовым сополимерам необходимой ненасыщенности, проводилась тройная сополимеризация этилена с пропиленом и диеном. Установлено, что даже при относительно больших концентрациях дициклопентадиена ( $2,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л) скорость вхождения смеси этилен-пропилен в тройной сополимер понижается незначительно.

Необходимо отметить, что исследованная нами гомогенная комп-

лексная система дает возможность получать с хорошими скоростями этилен-пропиленовый эластомер, содержащий крайне необходимые для серной вулканизации ненасыщенные связи.

#### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что кинетика полимеризации пропилена сопровождается рядом особенностей, не наблюдавшихся ранее при полимеризации  $\alpha$ -олефинов на комплексных катализаторах. Впервые удалось показать, что в ходе полимеризации пропилена в четыреххлористом углероде происходит изменение механизма процесса от анионно-координационного до катионного, связанное с превращениями алюминий-органического компонента системы.

2. Скорость полимеризации пропилена, за исключением начального и конечного периода процесса, имеет стационарный характер, причем, продолжительность стационарного периода зависит от соотношения компонентов катализатора.

3. Из кинетических данных при полимеризации пропилена оценены значения констант скорости роста ( $\bar{k}_p$ ) и инициирования ( $\bar{k}_i$ ) полимерной цепи, которые при 20°C оказались равными 3,9 и 0,11 л/моль·сек.

4. Найдено, что число активных центров роста при полимеризации пропилена на данной системе составляет  $7,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $VCl_4$ . Эффективность активного центра равна примерно 7 цепям, а время жизни растущей цепи, определенное несколькими независимыми методами, оказалось в пределах 9-17 минут.

5. Кинетика полимеризации этилена на  $VCl_4 - Al(i-C_4H_9)_2 Cl - CCl_4$  за исключением начального периода, также стационарна. Продолжительность стационарного участка, как и для пропилена, зависит от соотношения  $Al/V$ .

6. Показано, что для системы  $VCl_4 - Al(i-C_4H_9)_2 Cl - CCl_4$  бимолекулярный закон гибели активных центров не выполняется.

7. Установлено, что при примерно одинаковой концентрации активных центров и близких значениях предэкспоненциального множителя в выражениях для эффективных констант ( $\bar{k}_{zp}$ ) скоростей полимеризации этилена и пропилена, различия в величинах самых элементарных констант скоростей роста полиэтиленовой и полипро-

пиленовой цепи обусловлено, в основном, различием в энергии активации этих актов.

8. На основании кинетических и вязкостных данных оценены константы некоторых элементарных актов полимеризации этилена и число активных центров роста, которые оказались равными при 20°C:  $k_1 = 0,35$  л/моль·сек,  $k_p = 2430$  л/моль·сек,  $k_t = 0,14$  л/моль·сек и  $C_p^* = 1,1 \cdot 10^{-4}$  моль/г  $VCl_4$ . Оценка  $k_p$  произведена по вязкостным данным. Эффективность работающих центров, даже без учета молекулярно-вещного распределения, составляет несколько десятков полимерных цепей (~30).

9. Оценены константы относительной реакционной способности этилена ( $r_1 = 2,88$ ) и пропилена ( $r_2 = 0,066$ ) и константы перекрестного присоединения:  $k_{12} = 865$  л/моль·сек,  $k_{21} = 880$  л/моль·сек, а также  $k_{22} = 58,5$  л/моль·сек.

10. Установлено, что концентрация растущих центров не зависит от соотношения между концентрациями мономеров в реакционной зоне.

11. Исследованная нами гомогенная комплексная система  $VCl_4 - Al(i-C_4H_9)_2Cl - CCl_4$  дает возможность получать с хорошими скоростями этилен-пропиленовый каучук, содержащий крайне необходимые для серной вулканизации ненасыщенные связи за счет введенного в цепь диена.

Основное содержание диссертации изложено в статьях:

1. Д.В.Сокольский, Н.Д.Заворохин, М.В.Фаворская "Полимеризация пропилена на гомогенной комплексной системе  $VCl_4 - Al(i-C_4H_9)_2Cl$ ". Докл.АН СССР, 187, №6, 1325, 1969.

2. Д.В.Сокольский, М.В.Фаворская, Н.Д.Заворохин "Полимеризация пропилена на гомогенной комплексной системе  $VCl_4 - Al(i-C_4H_9)_2Cl - CCl_4$ ". Изв.АН КазССР, №3, 10, 1970.

3. Д.В.Сокольский, Н.Д.Заворохин, М.В.Фаворская, М.Шарипов "Особенности полимеризации этилена на гомогенной системе  $VCl_4 - Al(i-C_4H_9)_2Cl$ ". Докл.АН СССР, 196, №2, 364, 1971.

Отдельные разделы диссертации докладывались и обсуждались:

1. На 4-й республиканской конференции молодых ученых-химиков, Алма-Ата, 1969 г., тезисы докладов, стр. 80.

2. На 2-й научной конференции молодых ученых АН КазССР, Алма-Ата, 1970 г., материалы конференции, стр. 220.

УД 68026

Отпечатано на роталпринте Министерства просвещения Казахской ССР. Заказ 45. Тираж 200 экз.

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР