

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1967

УДК 678.742

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ В СОПОЛИМЕРАХ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ НА КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

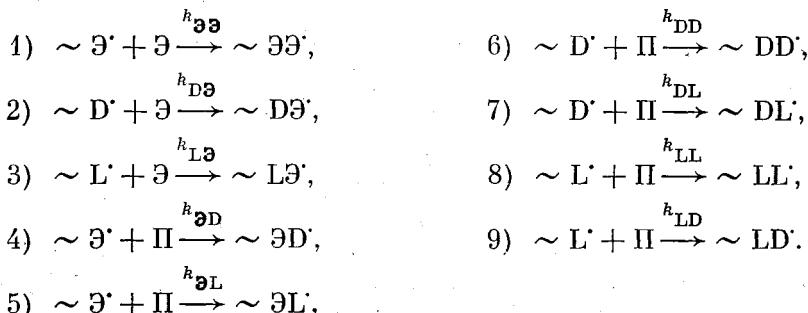
Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков

В литературе давно известны статистические зависимости, описывающие структуру сополимеров, основанные на статистике Бернулли для двухкомпонентных цепей [1, 2]. Однако фактически эти зависимости справедливы только в том случае, если сополимеризация протекает на нестереоспецифических катализаторах и в ней участвуют мономеры с неполярными и малообъемными группами, поскольку только в этих случаях стерическая конфигурация последнего звена в растущей цепи не влияет на величины констант роста для обоих сополимеров, (например, в случае сополимеризации мономеров А и В величина k_{AA} , и аналогично k_{BB} , не должна зависеть от стерической конфигурации предыдущего звена А).

В случае сополимеризации на стереоспецифических катализаторах статистика двухкомпонентных цепей Бернулли заведомо непригодна, поскольку при гомополимеризации на таких катализаторах стереорегулярный полимер образуется именно потому, что $k_{AA\text{-изо}} > k_{AA\text{-сицио}}$.

При сополимеризации этилена и пропилена на комплексных катализаторах пропиленовые звенья в цепи могут иметь две различные стерические конфигурации (обозначаемые как D и L), а этилен — только одну, поскольку его молекула симметрична.

В общем случае, если пропиленовые молекулы взаимодействуют друг с другом только в положении «голова к хвосту», следует различать девять реакций роста цепи:



Обсчет этой сложной схемы проведен нами для двух следующих вариантов образования сополимеров, которые наиболее приближаются к реальным условиям синтеза сополимеров с частично регулярными пропиленовыми блоками (как и в случае гомополимеризации пропилена, см. [3]):

1. Когда величина константы роста для пропилена не зависит от типа

активного центра роста ($\sim D$ или $\sim L$), а зависит только от типа стерической конфигурации, образующейся при присоединении изо- или синдио-. В этом случае $k_{DD} = k_{LL}$ (изо-присоединение), $k_{DL} = k_{LD}$ (синдио-присоединение) и, поскольку при реакциях 2, 3, 4 и 5 стерические факторы не играют роли, $k_{\text{D}\text{D}} = k_{\text{L}\text{L}}$ и $k_{\text{D}\text{E}} = k_{\text{L}\text{E}}$. В дальнейшем сополимеры, полученные при таких условиях синтеза, будут называться симметричными. Такого типа сополимеры могут образовываться при полимеризации при высоких давлениях или при преимущественном синдиотактическом присоединении пропиленовых звеньев [4].

2. Когда стереорегулярность образующихся полипропиленовых блоков связана преимущественно с геометрическими параметрами активного центра (структура таких центров при стереоспецифической полимеризации на гетерогенных катализаторах описана в работах Коссе [5]).

На поверхности катализатора, по-видимому, существуют в равных количествах центры двух типов (D -центры и L -центры). На D -центрах образуются преимущественно D -изотактические пропиленовые последовательности, а на L -центрах — L -изотактические последовательности. Поскольку количество D - и L -центров принимается одинаковым, зависимости, полученные для центров одного типа, справедливы и для полимера в целом.

В предельном случае можно принять, что стереоспецифичность каждого центра зависит только от его структуры, и не зависит от стерической конфигурации последнего звена в полимерной цепи. По вышеприведенной схеме «тройной» сополимеризации D -, L - и E -центров это означает, что

$$k_{DD} = k_{LD} > k_{LL} = k_{DL} \quad (\text{на } D\text{-центре}), \\ k_{LL} = k_{DL} < k_{DD} = k_{LD} \quad (\text{на } L\text{-центре}).$$

(В символах типа k_{DL} буква D обозначает конфигурацию предыдущего звена полимерной цепи, а буква L — конфигурацию присоединяющегося звена.)

При такой схеме процесса стерические факторы не играют роли при реакциях 2 и 3 (т. е. $k_{\text{D}\text{E}} = k_{\text{L}\text{E}}$), но существенны при реакциях 4 и 5 (на D -центрах $k_{\text{D}\text{D}} > k_{\text{E}\text{D}}$, на L -центрах $k_{\text{E}\text{L}} > k_{\text{D}\text{L}}$). В дальнейшем сополимеры, полученные на катализитических центрах такого типа, будут называться несимметричными.

При расчете используются следующие обозначения: концентрации мономеров [E] и [Π], их отношение $[\Pi] / [\text{E}] = Q$, концентрации активных центров [E], [D] и [L].

Константы сополимеризации:

$$\frac{k_{\text{D}\text{D}}}{k_{\text{E}\text{E}}} = b_1^{\text{D}}, \quad \frac{k_{\text{D}\text{E}}}{k_{\text{D}\text{D}}} = b_2^{\text{D}}, \quad \frac{k_{\text{D}\text{L}}}{k_{\text{D}\text{D}}} = b_3^{\text{D}}, \\ \frac{k_{\text{E}\text{L}}}{k_{\text{E}\text{E}}} = b_1^{\text{L}}, \quad \frac{k_{\text{L}\text{E}}}{k_{\text{L}\text{L}}} = b_2^{\text{L}}, \quad \frac{k_{\text{L}\text{D}}}{k_{\text{L}\text{L}}} = b_3^{\text{L}}.$$

Введение вышеприведенных допущений о характере реакций сополимеризации приводит к следующим соотношениям между константами: в случае симметричных сополимеров $b_1^{\text{D}} = b_1^{\text{L}}$, $b_2^{\text{D}} = b_2^{\text{L}}$ и $b_3^{\text{D}} = b_3^{\text{L}}$; в случае несимметричных сополимеров $b_3^{\text{D}} \cdot b_3^{\text{L}} = 1$, $b_2^{\text{D}} / b_2^{\text{L}} = k_{LL} / k_{DD} = b_3^{\text{D}}$ и, помимо этого, принимая $k_{\text{D}\text{D}} / k_{\text{E}\text{E}} \approx k_{DD} / k_{DL}$, $b_1^{\text{D}} / b_1^{\text{L}} \approx 1 / b_3^{\text{D}}$.

Условия стационарности сополимеризации:

$$d[D]/dt = 0, \quad d[L]/dt = 0, \quad d[\text{E}]/dt = 0,$$

откуда

$$k_{\text{D}\text{E}}[\text{E}]Q + k_{\text{D}\text{L}}[L]Q - (k_{\text{D}\text{E}} + k_{\text{D}\text{L}}Q)[D] = 0,$$

$$k_{\text{E}\text{L}}[\text{E}]Q + k_{\text{L}\text{D}}[D]Q - (k_{\text{L}\text{E}} + k_{\text{L}\text{D}}Q)[L] = 0.$$

В случае симметричных сополимеров $[L] = [D]$,

$$k_{\Theta D} = k_{\Theta L}, \quad k_{LD} = k_{DL}, \quad k_{D\Theta} = k_{L\Theta},$$

и условие стационарности имеет вид

$$k_{D\Theta}[D] - k_{\Theta D}[\Theta]Q = 0.$$

Состав сополимера:

$$\frac{d[\Theta]}{d[\Pi]_D + d[\Pi]_L} = \\ = \frac{[\Theta][k_{\Theta\Theta}[\Theta] + k_{D\Theta}[D] + k_{L\Theta}[L]]}{[\Pi]((k_{\Theta D} + k_{\Theta L})[\Theta] + (k_{DD} + k_{DL})[D] + (k_{LL} + k_{LD})[L])}.$$

Это выражение можно упростить, используя условия стационарности. Цель преобразований — привести уравнение расхода мономеров к каноническому виду уравнения состава сополимера (в предположении постоянства концентраций мономеров): $(\Theta/\Pi)_{\text{пол}} = \frac{1}{Q} \frac{r_1 + Q}{r_2 Q + 1}$.

Из условий стационарности следует:

$$[L] = [D] \frac{k_{DD}}{k_{LL}} \frac{(b_1^D b_3^D Q + b_1^L b_3^D Q + b_2^D b_1^L)}{(b_1^L b_3^L Q + b_1^D b_3^L Q + b_2^L b_1^D)} = [D] \frac{k_{DD}}{k_{LL}} A$$

и

$$[D] = [\Theta] \frac{\frac{k_{\Theta D}}{k_{DD}} Q}{b_2^D + b_3^D Q - b_3^L Q A}.$$

В случае симметричных сополимеров $[D] = [L]$;

$$[D] = [\Theta] \frac{k_{\Theta\Theta} b_1^D}{k_{DD} b_2^D} Q.$$

В случае несимметричных сополимеров $[L] = [D] b_3^D$;

$$[D] = [\Theta] \frac{k_{\Theta\Theta} b_1^D}{k_{DD} b_2^D} Q.$$

В общем случае выражение для состава имеет следующий вид:

$$(\Theta/\Pi)_{\text{пол}} = \frac{1}{Q} \frac{[1/(b_1^D + b_1^L) + Q]}{\left[1 + Q \frac{[(1 + b_3^D)b_1^D + (1 + b_3^L)b_1^D A]}{(b_2^D + b_3^D Q - b_3^L Q A)(b_1^D + b_1^L)} \right]}$$

а выражения для обычно применяемых констант сополимеризации имеют вид:

$$r_1 = \frac{1}{b_1^D + b_1^L},$$

$$r_2 = \frac{(1 + b_3^D)b_1^D + (1 + b_3^L)b_1^D A^*}{(b_2^D + b_3^D Q - b_3^L Q A)(b_1^D + b_1^L)}$$

* Как следует из этого выражения, в общем случае величина r_2 не является константой, так как она зависит от соотношения концентрации мономеров Q . Однако экспериментальные данные показывают, что величина r_2 сохраняется неизменной в широком диапазоне Q . По нашему мнению, это указывает на применимость моделей симметричных и несимметричных сополимеров для описания реальных условий сополимеризации.

В случае симметричных сополимеров

$$r_1 = 1/2b_1^D = 1/2b_1^L, \quad r_2 = \frac{1+b_3^D}{b_2^D} = \frac{1+b_3^L}{b_2^L}$$

В случае несимметричных сополимеров

$$r_1 = \frac{1}{b_1^D(b_3^D + 1)}, \quad r_2 = \frac{1+b_3^D}{b_2^D} = \frac{1+b_3^L}{b_2^L}$$

т. е. r_2 идентично с аналогичным выражением для симметричных сополимеров.

Соотношение стереоизомерных структур в сополимере:

$$\frac{d[\Pi]_D}{d[\Pi]_L} = \frac{k_{\Theta D}[\Theta][\Pi] + k_{DD}[D][\Pi] + k_{LD}[L][\Pi]}{k_{\Theta L}[\Theta][\Pi] + k_{LL}[L][\Pi] + k_{DL}[D][\Pi]} = \frac{Q + b_2^D + b_3 Q}{Q + b_2^L + b_3^L Q} A$$

(из уравнений расходов мономеров).

Для симметричных сополимеров $[\Pi]_D / [\Pi]_L = 1$, т. е. общее количество D - и L -пропиленовых звеньев одинаково.

Для несимметричных сополимеров $[\Pi]_D / [\Pi]_L = 1/b_3^D$.

Вероятности последовательных присоединений мономерных звеньев:

$$a_{\Theta \Theta} = \frac{k_{\Theta \Theta}[\Theta][\Theta]}{k_{\Theta \Theta}[\Theta][\Theta] + k_{\Theta D}[\Theta][\Pi] + k_{\Theta L}[\Theta][\Pi]} = \frac{1}{1 + (b_1^D + b_1^L)Q},$$

аналогично

$$a_{\Theta D} = \frac{b_1^D Q}{1 + (b_1^D + b_1^L)Q}, \quad a_{\Theta L} = \frac{b_1^L Q}{1 + (b_1^D + b_1^L)Q},$$

$$a_{DD} = \frac{Q}{(1 + b_3^D)Q + b_2^D}, \quad a_{DL} = \frac{b_3^L Q}{(1 + b_3^D)Q + b_2^D},$$

$$a_{D\Theta} = \frac{b_2^D}{(1 + b_3^D)Q + b_2^D},$$

$$a_{LL} = \frac{Q}{(1 + b_3^L)Q + b_2^L}, \quad a_{L\Theta} = \frac{b_2^L}{(1 + b_3^L)Q + b_2^L}$$

$$a_{LD} = \frac{b_3^L Q}{(1 + b_3^L)Q + b_2^L}$$

Вероятности образования блоков длиной n звеньев:

$$f(\Theta)_n = (a_{D\Theta} + a_{L\Theta}) a_{\Theta \Theta}^{n-1} (a_{\Theta D} + a_{\Theta L}),$$

$$f(D)_n = (a_{\Theta D} + a_{LD}) a_{DD}^{n-1} (a_{D\Theta} + a_{DL}),$$

$$f(L)_n (a_{\Theta L} + a_{DL}) a_{LL}^{n-1} (a_{LD} + a_{L\Theta}).$$

Доля мономера в блоках длиной n звеньев:

$$\delta(\Theta)_n = \frac{n f(\Theta)_n}{\sum_{n=1}^{\infty} n f(\Theta)_n} = \frac{n [(b_1^D + b_1^L)Q]^2}{[1 + (b_1^D + b_1^L)Q]^{n+1}},$$

аналогично

$$\delta(D)_n = \frac{n Q^{n-1} (b_3^D Q + b_2^D)^2}{[(1 + b_3^D)Q + b_2^D]^{n+1}}, \quad \delta(L)_n = \frac{n Q^{n-1} (b_3^L Q + b_2^L)^2}{[(1 + b_3^L)Q + b_2^L]^{n+1}}$$

Доля мономера в блоках длиной от $n + 1$ звеньев до ∞ :

$$\chi(\mathcal{D})_{n+1} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \delta(\mathcal{D})_n = \frac{1 + (n+1)(b_1^D + b_1^L)Q}{[1(b_1^D + b_1^L)Q]^{n+1}}$$

аналогично

$$\chi(D)_{n+1} = \frac{Q^n [(n+1)b_3^D Q + (n+1)b_2^D + Q]}{[(1+b_3^D)Q + b_2^D]^{n+1}}$$

и

$$\chi(L)_{n+1} = \frac{Q^n [(n+1)b_3^L Q + (n+1)b_2^L + Q]}{[(1+b_3^L)Q + b_2^L]^{n+1}}$$

Вышеприведенные статистические зависимости характеризуют особый случай сополимеризации, часто встречающийся на практике, когда при сополимеризации двух мономеров образуется сополимер с тремя типами структурных звеньев. Существуют лишь два предельных случая, когда статистические зависимости трехкомпонентных цепей без уменьшения строгости могут быть заменены зависимостями для двухкомпонентных цепей, обычно рассматриваемыми в теории сополимеризации:

1. $k_{DD} = k_{DL} = k_{LL} = k_{LD}$, т. е. константа скорости присоединения пропилена (или любого другого несимметричного мономера) не зависит от стерической конфигурации предшествующего звена. При этом $b_3^D = 1$, $b_1^D = 1/2r_1$ и $b_2^D = 2/r_2$.

2. В случае несимметричных сополимеров при $b_3^D = 0$, т. е. когда при росте цепи вообще не происходит инверсии конфигурации пропиленовых звеньев. В этом случае протекает лишь сополимеризация звеньев \mathcal{D} и L (на D -центрах).

Только в этих двух предельных случаях статистические зависимости δ_i и χ_i сводятся к формулам для двухкомпонентных цепей.

Нами получено экспериментальное подтверждение применимости статистических зависимостей для трехкомпонентных цепей к сополимерам, полученным на каталитических системах: $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{VOCl}_3 - \text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и ацетилацетонат ванадия — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ *

Сопоставление экспериментальных и теоретических зависимостей проводилось следующим путем.

1. При помощи ИК-спектров была измерена степень изотактичности пропиленовых блоков в сополимерах различного состава как функция величины D_{973}/D_{1380} (отношение оптических плотностей полос 973 и 1380 cm^{-1}). Описание метода определения степени изотактичности приведено в работе [6].

2. Как показано в работах [3, 4], измеренная таким образом величина соответствует доле пропиленовых звеньев, находящихся в изотактических блоках длиной более четырех звеньев. Поэтому с теоретической точки зрения

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{теор}} &= [\Pi]_D \chi(D)_{n+1} + [\Pi]_L \chi(L)_{n+1} = \\ &= [\Pi]_D \frac{Q^n [(n+1)b_3^L Q + (n+1)b_2^D + Q]}{[(1+b_3^D)Q + b_2^D]^{n+1}} + \\ &\quad + [\Pi]_L \frac{Q^n [(n+1)b_3^L Q + (n+1)b_2^L + Q]}{[(1+b_3^L)Q + b_2^L]^{n+1}}, \end{aligned}$$

где $n = 4$, причем для симметричных сополимеров $[\Pi]_D = [\Pi]_L$, $b_3^D = b_3^L$ и $b_2^D = b_2^L$, а несимметричных сополимеров $[\Pi]_D / [\Pi] = 1/b_3^D$ и $[\Pi]_D + [\Pi]_L = 1$, $b_3^L = 1/b_3^D$ и $b_2^D / b_2^L = b_3^D$.

* Образцы сополимеров любезно предоставлены нам Д. М Лисициным, А. П. Фирсовым, П. Е. Матковским, В. И. Пилиповским и В. В. Пебалком.

3. Необходимые для расчета величины b_3^D определяли по ИК-спектрам полипропилена, полученного на той же катализитической системе и в тех же условиях, что и сополимеры. Формулы и графики, необходимые для расчета b_3^D как для симметричных, так и для несимметричных сополимеров, приведены в работах [3, 4] *.

Величины b_2^D рассчитывали по формуле $b_2^D = (1 + b_3^D) / r_2$, исходя из величины константы сополимеризации r_2 для данной системы [4, 7, 8].

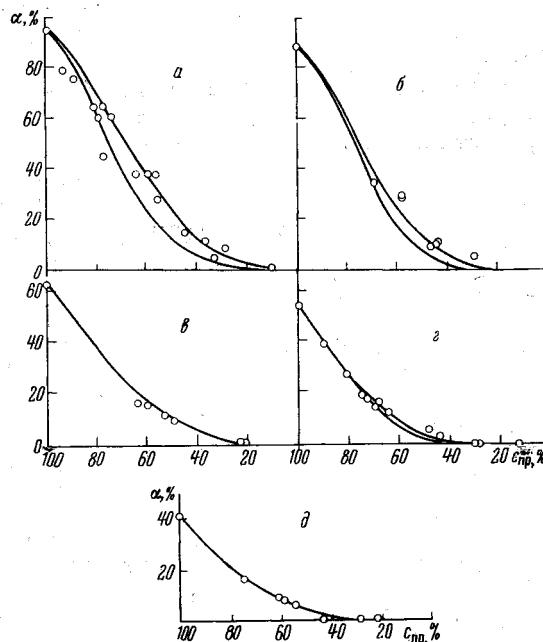
4. Состав сополимеров определяли по методу, описанному в работах [4, 9], при помощи ИК-спектров. Теоретический расчет составов сополимеров (для данного Q) проводили, исходя из величин констант сополимеризации r_1 и r_2 [4, 7, 8].

5. Сополимеры, полученные на гетерогенных системах $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, рассматривали как несимметричные, а сополимеры, полученные на растворимой системе ацетилацетонат ванадия — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ — как симметричные.

В таблице приведены значения констант b_3^D и b_2^D , необходимые для расчета теоретической степени изотактичности $\alpha_{\text{теор}}$.

На рисунке $a - \partial$ приведены зависимости степени изотактичности пропиленовых блоков от состава сополимера для всех исследованных катализитических систем. Сплошные линии рассчитаны теоретически путем сопоставления величин $\alpha_{\text{теор}}$ и состава сополимера для данного Q ; величины Q брали в пределах 200—2, а точки — экспериментальные данные.

Из рисунка $a - \partial$ следует, что во всех случаях экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с теоретическими расчетами, т. е. реальное распределение изотактических пропиленовых блоков в сополимерах разного состава практически совпадает с теоретически рассчитанным для трехкомпонентных цепей Бернульли. Из сопоставления кривых рисунка $a - \partial$ следует, что степень изотактичности пропиленовых звеньев в сополимерах зависит главным образом от двух параметров: состава сополимера (степень изотактичности резко уменьшается по мере роста содержания этилена в сополимере) и от стереоспецифичности катализитической системы (уменьшается в ряду $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 > \text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} >$ ацетилацетонат ванадия — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$).



Распределение изотактических блоков в сополимерах этилена и пропилена, полученных на катализаторах:

$a - \alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $b - \text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $c - \text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$; $d - \text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

На рисунке a , b и c приведены по две теоретических кривых, поскольку разные авторы приводят различные значения r_1 и r_2 для этих систем (см. [4, 7, 8]); c ПР — содержание пропилена в сополимере

* В работе [3] все расчеты приведены для функции $r_1^{\text{ПР}} = k_{DD} / k_{DL}$; таким образом, $b_3^D = 1 / r_1^{\text{ПР}}$.

Вышеприведенные данные, как и данные работы Буччи [10], позволяют с большей уверенностью пользоваться сравнительно простыми статистическими моделями (цепи Бернулли) для описания структуры сополимеров, полученных на комплексных катализаторах.

Значения констант b_3^D и b_2^D

Кatalитическая система	b_2^D	b_3^D
$\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	9,45	0,040
$\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	7,16	0,075
$\text{VOCl}_3 - \text{Al}(iso\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	17,6	0,227
$\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	15,1	0,286
Ацетилацетонат ванадия — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	38,5	0,540

Упрощенная статистическая модель сополимеров. Все приведенные выше формулы распределения звеньев в сополимерах могут быть значительно упрощены в том случае, если $r_1 \cdot r_2 = 1$. Справедливость этого допущения во многих случаях продемонстрирована в работах [7, 8], в которых приведены величины r_1 и r_2 для различных катализитических систем. В большинстве случаев величина $r_1 \cdot r_2$ находится в диапазоне 1,2—0,6. Предварительные расчеты показывают, что такие изменения в величине $r_1 \cdot r_2$ не влияют существенно на сделанные ниже выводы.

В том случае, если $r_1 \cdot r_2 = 1$, уравнение состава сополимера значительно упрощается: $(\Pi / \varTheta)_{\text{пол}} = r_2 Q$, и статистические зависимости можно привести к виду:

$$\pi(\varTheta)_{n+1} = \frac{1 + (n+1) \left(\frac{\Pi}{\varTheta} \right)_{\text{пол}}}{\left[1 + \left(\frac{\Pi}{\varTheta} \right)_{\text{пол}} \right]^{n+1}}$$

$$\pi(D)_{n+1} = \frac{\left(\frac{\Pi}{\varTheta} \right)_{\text{пол}}^n \Gamma(n+1) \frac{b_3^D}{1+b_3^D} \left(\frac{\Pi}{\varTheta} \right)_{\text{пол}} + n+1 + \frac{1}{1+b_3^D} \left(\frac{\Pi}{\varTheta} \right)_{\text{пол}}}{(1+b_3^D)^n \left[1 + \left(\frac{\Pi}{\varTheta} \right)_{\text{пол}} \right]^{n+1}}$$

Таким образом, при допущении $r_1 \cdot r_2 = 1$ распределение этиленовых звеньев в сополимерах не зависит от типа катализитической системы (т. е. от абсолютных значений r_1 и r_2) и определяется только составом сополимера. В то же время распределение пропиленовых звеньев в изотактических блоках зависит от двух факторов: состава сополимера и специфичности катализатора ($b_3^D = k_{\text{сийдио}} / k_{\text{изо}}$).

Выводы

- При сополимеризации этилена и пропилена на комплексных катализаторах полученный сополимер следует рассматривать как состоящий из звеньев трех типов: этиленовых и D- и L-пропиленовых.
- Выведены формулы для основных параметров сополимеров, полученных на комплексных катализаторах: состав сополимеров, соотношение D- и L-пропиленовых звеньев в сополимере, статистические формулы распределения по блокам для всех трех типов звеньев.
- Проведено сопоставление теоретического распределения пропиленовых звеньев в изотактических блоках и экспериментальных данных о степени изотактичности пропиленовых блоков в сополимерах, полученных на

катализитических системах α - $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$, VCl_3 — $Al(C_2H_5)_3$, $VOCl_3$ — $Al(iso-C_4H_9)_3$, VCl_4 — $Al(C_2H_5)_2Cl$ и ацетилацетонат ванадия — $Al(C_2H_5)_2Cl$. Во всех исследованных случаях реальное распределение изотактических пропиленовых блоков совпадает с теоретически рассчитанным для трехкомпонентных цепей Бернулли.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
27 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 127.
2. К. Бемфорд, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 182.
3. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A9, 1104, 1967.
4. Ю. В. Киссин, Диссертация, 1965.
5. P. Cosse, J. Agtman, J. Catalysis, 3, 80, 89, 99, 1962.
6. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 152, 1162, 1963.
7. А. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд-во иностр. лит., стр. 228.
8. G. Bieg, A. Gumboldt, G. Schleitzer, Makromolek. Chem., 58, 43, 1962.
9. Ю. В. Киссин, И. Т. Попов, Д. М. Лисицын, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Производство шин, резино-технических и асбестотехнических изделий, ЦНИИТНефтехим, 1966, № 7, 22.
10. G. Bucci, T. Simonazzi, J. Polymer Sci., C7, 203, 1964.

STUDY OF DISTRIBUTION OF MONOMER UNITS IN ETHYLENE — PROPYLENE COPOLYMERS OBTAINED ON COMPLEX CATALYSTS

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

Summary

Statistical questions of ethylene and propylene copolymerization on complex catalysts to the copolymer consisting of ethylene, *D*- and *L*-propylene units have been considered. The formulae for the copolymer composition and units distribution in blocks of different length have been derived. Comparison of the formulae with the experimental data on isotacticity of propylene blocks in the copolymers of different composition has shown that real distribution of isotactic blocks of propylene coincides with the one theoretically calculated for three component system.