

УДК 66.095.264

**МЕХАНИЧЕСКИЙ ОБРЫВ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ
ПРИ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Ю. В. Киссин

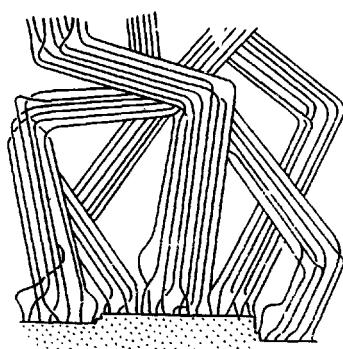
Вопросам полимеризации на комплексных катализаторах Циглера — Натта посвящено огромное число работ [1]. Среди них целый ряд кинетических исследований, позволивших измерить важнейшие константы элементарных актов роста цепи, различных процессов обрыва, концентрацию активных центров на поверхности катализатора [2—5]. Для всех этих работ характерен чисто кинетический подход к интерпретации экспериментальных данных, т. е. в них практически не учитывается целый ряд особенностей проведения процесса стереоспецифической полимеризации (гетерогенный катализ, образование кристаллического полимера, нерастворимого в среде, в которой проводится полимеризация, и т. д.). В то же время с нашей точки зрения некоторые из этих особенностей процесса стереоспецифической полимеризации оказывают существенное влияние на кинетические параметры системы.

Настоящая работа посвящена обсуждению вопроса о влиянии на процесс стереоспецифической полимеризации уже образовавшихся молекул и молекул, находящихся в стадии роста.

Стереоспецифическая полимеризация на гетерогенных комплексных катализаторах (например, полимеризация этилена или пропилена на катализитических системах типа $TiCl_3 - AlR_3$ или $VCl_3 - AlR_3$) характеризуется следующими особенностями: 1) акт полимеризации представляет собой внедрение молекулы мономера между каталитическим центром и связанным с ним растущим концом полимерной молекулы, т. е. внедрение по связи переходный металл — атом углерода; 2) степень заполнения поверхности каталитическими центрами весьма высока и составляет, по крайней мере, десятки процентов от общей поверхности катализатора [2—5]. Эти активные центры можно, по-видимому, считать жестко закрепленными на поверхности; 3) процесс полимеризации в большинстве случаев протекает в кинетической области [6]; 4) большая часть полимера в условиях опыта нерастворима в среде, в которой проводится полимеризация (так, при полимеризации пропилена в среде гептана или жидкого пропилена при температуре $50-70^\circ$ в реакционной среде растворяется не более 20—30 % от общего количества полимера, причем растворенная часть состоит из стерически малорегулярных макромолекул). Отсюда следует, что растущие полимерные молекулы практически сразу же входят в кристаллическую решетку полимера и образуют довольно значительные по величине кристаллиты, которые, в свою очередь, объединяются в еще более крупные кристаллические образования.

При сопоставлении вышеперечисленных особенностей стереоспецифической полимеризации обращает на себя внимание одно противоречие. Известно, что время между последовательными актами присоединения значительно больше, чем время элементарного акта присоединения, т. е. процесс внедрения молекул мономера проходит импульсно. Следовательно, интервалы между актами внедрения, как это известно из статистики, распределены по экспоненциальному закону.

Присоединения мономерных молекул к активным центрам, расположенным на одной плоскости сравнительно близко друг к другу, являются независимыми случайными событиями (подчиняются статистическим законам). В то же время рядом расположенные растущие полимерные цепи при близком расположении активных центров уже на сравнительно небольшом расстоянии от поверхности катализатора (по-видимому, не более нескольких десятков ангстрем) образуют единый кристалл. При этом индивидуальная подвижность цепей полимера резко понижается. Толчки, возникающие при присоединении мономерных звеньев к отдельным центрам, на некотором расстоянии от поверхности, по-видимому, сливаются, нивелируются и переходят в поступательное непрерывное движение всего блока закристаллизованных макромолекул от поверхности катализатора, которое и соответствует скорости полимеризации.



Схематическое изображение участка поверхности катализатора с растущими на ней макромолекулами полимера

Экспериментальные данные показывают, что в рассматриваемых случаях кристаллические пачки имеют размеры, близкие к величинам больших периодов в кристаллических полиолефинах. Так, по данным дебаеграмм и рефрактограмм средний размер кристаллита полипропилена, полученного на катализитической системе $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$, составляет 120—150 Å (по исследованию срезов естественных гранул полипропилена непосредственно после полимеризации, без плавления) *.

Изгибы пачек, приводящие к образованию кристаллитов, длина которых существенно меньше, чем средняя длина макромолекулы, происходят, по-видимому, как по статистическим причинам, так и вследствие механического взаимодействия пачек между собой. Видимо, можно принять, что среднее расстояние от поверхности катализатора до изгиба пачки близко по величине к среднему размеру кристаллического участка, т. е. равно 100—200 Å. На рисунке схематически изображен участок работающей поверхности катализатора и расположение растущих на нем полимерных цепей. Средний размер плоских участков на базальных поверхностях $TiCl_3$ и VCl_3 вследствие спиральных ростовых дислокаций и других дефектов вряд ли превышает несколько тысяч ангстрем, т. е. на нем могут расти не более нескольких десятков полимерных цепей (в случае полипропилена минимальная площадь, занимаемая катализитическим центром, составляет $35 \text{ } \text{\AA}^2$ — площадь сечения изотактической спиральной цепи полипропилена). Подход молекул мономера к активным центрам, по-видимому, не связан с диффузионными ограничениями вследствие наличия «проходов» между основаниями растущих цепей.

Рассмотрим случай, когда одна из входящих в пачку макромолекул на некоторое время прекратила свой рост (а такая времененная остановка всегда возможна вследствие статистического характера актов присоединения). Один ее конец остается жестко прикрепленным к поверхности катализатора. В то же время большая часть этой макромолекулы увлекается от поверхности катализатора вследствие движения с постоянной скоростью всего полимерного блока. Естественно, что в месте перегиба пачки (см. рисунок) должна наблюдаться значительная концентрация напряжений вдоль полимерной цепи, и в первом приближении можно принять, что макромолекула в точке перегиба пачки жестко закреплена по отношению к движущемуся блоку молекул (если один перегиб не обеспечивает жесткого закрепления цепи, то в качестве такого закрепления могут служить несколько последовательно расположенных перегибов на одной цепи, что можно

* Автор глубоко благодарен М. Я. Кушнереву за съемку рентгенограмм и расчет средних размеров кристаллитов.

свести к некоторому эффективному расстоянию между активным центром и идеально жестким закреплением). Таким образом, макромолекула, временно остановившая свой рост, на определенном участке жестко закреплена в двух точках. При удалении основной части этой молекулы от поверхности катализатора ее фрагмент, заключенный между поверхностью и областью перегиба пачки, начинает растягиваться. Этому растяжению до некоторой степени препятствует то, что в деформируемой области макромолекула находится в едином кристалле с соседними, нерастягивающимися молекулами полимера. Однако ввиду относительной «мягкости» кристаллов полиолефинов такое растяжение одной цепи в пачке не будет связано с преодолением значительных барьеров, соизмеримых, например, с энергией разрыва химической связи.

Это растяжение участка макромолекулы внутри пачки будет, по-видимому, сопровождаться некоторым вращением сегментов цепи (для реализации наиболее выгодного расположения растягиваемой цепи относительно соседних цепей), а также некоторой деформацией кристаллической решетки в направлении, перпендикулярном растяжению (раздвижением соседних цепей).

Растяжение участка макромолекулы внутри пачки будет продолжаться до тех пор, пока усилие в цепи не превысит прочности самой слабой химической связи в цепи (как будет показано ниже, такой связью является связь металл — углерод). После обрыва связи растянутая цепь сожмется до нормальных размеров. Назовем такой тип обрыва механическим. Представляет интерес установить соотношения между частотой, с которой происходят такие обрывы, и кинетическими параметрами системы, а также динамическими свойствами макромолекул, которые, очевидно, играют существенную роль в процессах такого типа.

Как уже отмечено выше, величины длительности интервалов между присоединениями молекул мономера к данному центру распределены экспоненциально. В нормированном виде вид функции распределения следующий:

$$\varphi = e^{-t/t_{cp}}/t_{cp} \left(\int_0^{\infty} \varphi dt = 1 \right),$$

где t — длительность данного интервала; t_{cp} — длительность среднего интервала между соударениями (величина, обратно пропорциональная скорости полимеризации).

Допустим, что существует интервал некоторой предельной (критической) длительности t_{kp} , при котором цепь обрывается. Тогда вероятность

для обрыва цепи равна $\alpha' = \int_{t_{kp}}^{\infty} \varphi dt$, а вероятность отсутствия обрыва $\alpha'' = \int_0^{t_{kp}} \varphi dt$ ($\alpha' + \alpha'' = 1$).

Если пренебречь всеми другими видами обрыва полимерной цепи (перенос цепи к металлогорганическому соединению, обрывы на примесях, спонтанный обрыв) *, которые в целом ряде случаев не играют существенной роли, то в случае только механического обрыва выражение для коэффициента полимеризации (v) будет иметь вид

$$v \simeq 1/\alpha' = 1 / \int_{t_{kp}}^{\infty} (e^{-t/t_{cp}}/t_{cp}) dt = e^{t_{kp}/t_{cp}} \quad (1)$$

* Вопрос о передаче цепи через мономер будет обсужден ниже.

Рассмотрим выражения для t_{cp} и t_{kp} . Величина t_{cp} обратно пропорциональна коэффициенту полимеризации, и в расчете на один активный центр $t_{cp} = 1 / k_p c_m$ (мин), где k_p — бимолекулярная истинная константа скорости роста цепи, c_m — концентрация мономера.

По определению t_{kp} — это такое время, за которое напряжение в растягивающейся цепи достигнет предела и она разорвется. Примем, что обрыв произойдет в тот момент, когда растягивающийся участок цепи от поверхности до первого загиба пачки L ($L = 150—200 \text{ \AA}$) растягивается на величину l (\AA). Средняя скорость движения кристаллического блока от поверхности катализатора v равна a / t_{cp} (\AA/min), где a — длина элементарного звена в полимерной цепи — та величина, на которую удлиняется цепь за время t_{cp} *. Время, которое потребуется полимерному блоку, чтобы пройти путь в l (а именно оно и равно t_{kp}) $t_{kp} = l / v = lt_{cp} / a$. Подставляя выражение для t_{kp} в уравнение (1), получаем зависимость для среднего коэффициента полимеризации в случае только механического обрыва:

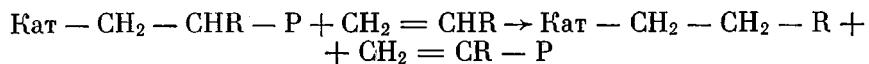
$$v = e^{l/a} **. \quad (2)$$

Выражение для v в случае только механического обрыва можно записать и в общепринятой форме для случая стационарной полимеризации $v = w_{роста} / \Sigma w_{обрыва}$. При этом механический обрыв можно рассматривать как медленно протекающую реакцию, так как из всех актов взаимодействия центра с активной молекулой в ней принимает участие только какая-то доля этих актов (α'). На самом деле обрыв вызывается не актом присоединения молекулы, а происходит в предшествующий ему длительный интервал времени, но количественная трактовка от этого не меняется. Скорость «реакции» механического обрыва пропорциональна частоте взаимодействий активного центра с молекулами мономера и α' , т. е. $w_{мех. обр} = w_{роста} \cdot \alpha'$. Если пренебречь всеми другими видами обрывов, т. е. если

$$\Sigma w_{обрыва} = w_{мех. обр}, \text{ то } v = w_{роста} / w_{роста} \cdot \alpha' = 1 / \alpha' = e^{t_{kp}/t_{cp}}.$$

Таким образом, если принять, что единственным видом обрыва при стереоспецифической полимеризации на гетерогенных катализаторах является механический обрыв, то в соответствии с уравнением (2) коэффициент полимеризации должен не зависеть от концентрации мономера в системе и от пропорциональной ей скорости полимеризации и должен зависеть только от механических характеристик полимерной цепи, определяющих величину l .

Следует отметить, что именно это явление и наблюдается на практике: при стереоспецифической полимеризации на гетерогенных комплексных катализаторах при высоких концентрациях мономера молекулярный вес полимера практически не зависит от концентрации мономера и от скорости полимеризации [7, 8]. Для объяснения этого явления было выдвинуто предположение о протекании реакции переноса цепи через мономер [9]:



(этот процесс сопровождается миграцией атома водорода от β -углеродного атома растущей полимерной цепи к молекуле мономера, вытесняющей эту цепь).

Из вышеизложенного следует, что в принципе факт независимости молекулярного веса полимера от концентрации мономера может быть объяснен и без введения допущения о протекании реакции переноса цепи к мономеру, исходя из модели механического обрыва.

* В случае полиэтилена $a = 2,5 \text{ \AA}$; в случае изотактического полипропилена — $2,17 \text{ \AA}$.

** Более точное выражение для v , учитывающее то обстоятельство, что в полимерную цепь входят не все молекулы мономера, а только те из них, для которых $0 < t < t_{kp}$, имеет вид $(a/l) \ln v = 1 - (\ln v + 1) / (v - 1)$, но так как $(\ln v + 1) \ll v$, то результаты расчетов v по этой формуле и по формуле $v = e^{l/a}$ совпадают.

Выбор между этими двумя потенциально возможными процессами ограничения роста цепи, обладающими одинаковыми кинетическими характеристиками, представляет собой весьма трудную задачу. Ниже приведены некоторые данные, подтверждающие правомерность представления о механическом обрыве полимерных цепей.

Прежде всего представляется интерес количественная оценка коэффициента полимеризации в случае механического обрыва. Выражение для коэффициента полимеризации (2) в простейшем случае включает только одну переменную величину — l (длину, на которую растягивается отрезок полимерной молекулы длиной 150—200 Å, прежде чем разорвется самая слабая связь на этом отрезке).

В литературе известны данные о величинах модулей растяжения некоторых полимеров в высокоориентированном состоянии, полученные с использованием рентгеновских методов [10], и относящиеся к очень малым деформациям. В соответствии с теоретическими представлениями [11] в случае полимеров с большим молекулярным весом прочностные свойства определяются преимущественно динамическими параметрами молекулярных цепей, а не межмолекулярными взаимодействиями. В соответствии с этим с достаточной степенью точности можно принять, что приведенные в работе [10] данные о величинах усилий, необходимых для растяжения ориентированных образцов полимеров на 1% (в пересчете на сечение одной полимерной цепи), соответствуют свойствам изолированных молекул. В случае полипропилена для растяжения отрезка макромолекулы на 1% требуется усилие $1,41 \cdot 10^{-5}$ дин. Предел экстраполяции этой величины на большие деформации определяется тем, что растяжение полипропиленовой цепи протекает главным образом за счет изменения углов внутреннего вращения, при котором спираль распрямляется и стремится перейти в плоский зигзаг. Для оценочного расчета можно принять, что вышеприведенное значение упругости сохраняется вплоть до растяжения цепи на 10%.

После этого молекула полимера приобретает конфигурацию, близкую к плоскому зигзагу (насколько это позволяет ей отталкивание метильных групп), и ее упругость должна понижаться до величины, соответствующей упругости полиэтилена — $4,28 \cdot 10^{-5}$ дин (растяжение за счет изменения углов между углеродными атомами).

Оценка прочности связей может быть проведена с помощью приближенной формулы [12]: $\sigma_p = 0,1 K_q \cdot r$, где K_q — силовой коэффициент связи, а r — расстояние между растягиваемыми атомами. В свою очередь $K_q = 4\pi^2 c^2 v^2 m \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}$, где m — приведенная масса двух атомов растягиваемой связи, v — частота нормального колебания этой связи. В случае связи С—С величина σ_p составляет $6 \cdot 10^{-4}$ дин [12]. Для связей типа Ti—С или V—С $r = 2,1 \div 2,2$ Å, $v \approx 500$ см⁻¹ (например, в спектре $TiCl_3CH_3$ $v = 540$ см⁻¹), а $\sigma_p = 2 \div 3 \cdot 10^{-4}$ дин. Следовательно, связь металл — углерод является самой слабой в растягиваемом участке цепи.

При деформациях выше 10% связь между упругостью цепи полипропилена и прочностью связи металл — углерод может быть приближенно выражена формулой $\sigma_p = 1,41 \cdot 10^{-5} (10\%) + 4,28 \cdot 10^{-5} (\frac{l-0,1L}{L} \cdot 100\%)$. Представляя в это выражение рассчитанные значения σ_p для участка цепи $L = 150 \div 200$ Å, получаем $l = 17 \div 25$ Å. В случае изотактического полипропилена $a = 2,17$ Å. Отсюда при расчете по формуле (2) оценочная величина коэффициента полимеризации при механическом обрыве составляет $2 \cdot 10^3 \div 10^5$. Эта величина по порядку совпадает с экспериментально наблюдаемыми величинами коэффициентов полимеризации полипропилена, полученного на системах типа $TiCl_3 - AlR_3$ и $VCl_3 - AlR_3$ — $2,5 \cdot 10^3 \div 1,5 \cdot 10^4$ [13, 14].

Выражение (2) выведено в предположении, что обрыв цепи происходит в результате одного длительного промежутка времени между активными соударениями. Более строгое выражение для молекулярного веса полимера

можно получить, если учесть возможность накапливания деформации в цепи в результате случайного преобладания интервалов с $t > t_{cp}$ в течение времени роста цепи. Анализ показывает, что при этом выражение для степени полимеризации в случае только механического обрыва имеет следующий вид:

$$\bar{n} = n_{cp} e^{n_{cp}} \left| \sum_{n=1}^{n_{kp}} [n_{cp}^{n-1} / (n-1)!] \right|,$$

где n_{cp} — среднее количество мономерных звеньев на участке длиной L , n_{kp} — минимальное количество звеньев на участке длиной L , при котором цепь полимера еще не обрывается. Как видно, и в этом случае молекулярный вес полимера не зависит от концентрации мономера в опыте. При расчете по этой формуле получаются более низкие значения степеней полимеризации, чем при использовании формулы (2). Так, для $L = 200 \text{ \AA}$ ($n_{cp} = 93$) и $l = 27 \text{ \AA}$ ($n_{kp} = 80$) $\bar{n} \approx 10^3$. Однако следует учесть, что при накапливании напряжения в цепи в течение длительного времени жесткость зажима в области перегиба пачки может ослабляться и растяжение может распространяться на участок цепи существенно длиннее L , что приведет к росту \bar{n} .

Очевидно, механический обрыв не должен иметь места даже при образовании кристаллического полимера в том случае, если процесс полимеризации производится на растворимых катализаторах, так как в этом случае активные центры подвижны. В то же время нет никаких оснований отвергать при гомогенном катализе возможность переноса цепи к мономеру, так как активные центры по природе в обоих случаях, по-видимому, близки друг другу.

Имеющиеся в литературе данные о полимеризации этилена [15, 16] на гомогенных катализаторах свидетельствуют о том, что в этих случаях не наблюдается процессов обрыва цепи, скорость которых зависела бы от концентрации мономера (т. е. реакций переноса цепи к мономеру). Это обстоятельство также свидетельствует в пользу гипотезы о механическом обрыве.

Исходя из модели механического обрыва, следует ожидать, что при понижении числа активных центров на поверхности гетерогенного катализатора процессы взаимодействия между макромолекулами в околоверхностном слое будут значительно уменьшаться. Это может приводить к образованию складчатых структур и, как следствие, к уменьшению числа ситуаций, приводящих к механическому обрыву. Следовательно, при малой степени заполнения поверхности активными центрами и при сохранении «механической» прочности связи металла — углерод молекулярный вес полимера должен увеличиваться. В то же время, если исходить из предпосылки о переносе цепи к мономеру в ходе химической реакции между мономером и растущей полимерной цепью, то уменьшение числа центров на поверхности никак не должно сказываться на процесс обрыва цепи.

Нами проведено исследование процесса полимеризации пропилена на катализитической системе $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (растворитель — *н*-гептан, 70°, концентрация TiCl_3 — 2–3 г/л, $\text{Al} : \text{Ti} = 1$) в условиях отравления большей части активных центров сильным катализитическим ядом — CS_2 [17].

В тех случаях, когда порядок подачи компонентов в систему был $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{CS}_2 - \text{TiCl}_3$, полимеризация пропилена протекала с постоянной скоростью (но значительно меньшей, чем в опытах, в которых CS_2 не добавляли) в течение более 5 час. Получающийся при этом полимер по стереорегулярности, определяемой методами ИК-спектроскопии [18, 19], не отличался от полимера, полученного в отсутствие CS_2 . Эти данные, как и данные, приведенные в [17], позволяют предположить, что введение CS_2 не приводит к модификации катализитической системы, т. е. оставшиеся

неотравленными активные центры имеют то же строение, что и в отсутствие CS_2 . Было обнаружено, что в тех опытах, в которых скорость полимеризации сильно уменьшалась (\sim в 20 раз) по сравнению с эталонным опытом, наблюдается увеличение молекулярного веса от 480 000 до 780 000 (измерен вискозиметрически, расчет по формуле, приведенной в [20]). Полученные данные также свидетельствуют в пользу возможности механического обрыва полимерной цепи.

Можно предположить, что уменьшение вероятности механического обрыва ответственно, по крайней мере частично, за увеличение молекулярного веса при переходе от каталитической системы $\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ к системе $\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, удельное число активных центров которой ниже [9]. Известно, что полимеры, полученные на этих системах в одинаковых условиях, имеют различный молекулярный вес: в первом случае характеристическая вязкость полимера в тетралине при 135° равна 2,5—3,0, а во втором — 4,5—6,0.

При механическом обрыве лимитирующей стадией процесса является разрыв связи металл—углерод. По-видимому, этот процесс, как и в случае спонтанного обрыва цепи на комплексном катализаторе, сопровождается переносом атома водорода и регенерацией центра:



Ввиду того что эти процессы переноса являются нелимитирующими, замена атома водорода на дейтерий в мономере не должна приводить к каким-либо изотопным эффектам и изменять молекулярный вес. В то же время при химической реакции переноса цепи к мономеру можно ожидать значительного изотопного эффекта и, как следствие, увеличения молекулярного веса при замене H на D. Эксперимент показывает [21], что при использовании комплексных катализаторов замена этилена на тетрадейтероэтилен не приводит к росту молекулярного веса полимера.

Еще один критерий выбора между химической реакцией ограничения роста цепи мономером и процессом механического обрыва состоит в следующем: скорость переноса цепи к мономеру не должна зависеть от длины полимерной цепи, и, в частности, этот процесс должен начинаться сразу же после начала полимеризации. В то же время при механическом обрыве очень короткие цепи не должны в него вовлекаться вследствие проскальзывания. Минимальная длина макромолекулы, способной к механическому обрыву, по-видимому, должна составлять не менее 150—200 Å, т. е. не менее 60—100 звеньев. Следовательно, при фракционировании полимера в случае механического обрыва практически не должны выделяться кристаллические фракции очень низкого молекулярного веса. Отсюда вытекает также, что в случае механического обрыва в самом начале процесса полимеризации все полимерные цепи должны быть связаны с активными центрами. К сожалению, экспериментальных данных, позволяющих таким образом установить возможность протекания механического обрыва, в настоящее время нет.

В заключение следует остановиться еще на двух вопросах, связанных с механическим обрывом.

Если среди расположенных на поверхности каталитических центров, некоторые обладают более низкой константой скорости роста цепи, чем большинство других, то в модели механического обрыва они постоянно будут находиться в стадии натяжения, и процессы обрыва растущих на них молекулярных цепей будут происходить значительно чаще, чем для остальных полимерных цепей. Выражение для отношения коэффициента полимеризации на «медленных» центрах и среднего коэффициента полимеризации имеет вид

$$v_i/\bar{v} = e^{-l/a(1-t_{cp}^i/\bar{t}_{cp})},$$

где t_{cp}^i — средний интервал между активными соударениями для медлен-

ного центра; $\bar{t}_{\text{ср}}$ — среднее значение длительности интервала для данной системы $t_{\text{ср}}^i > \bar{t}_{\text{ср}}$.

Существование «медленно действующих» центров должно приводить к расширению молекулярновесового распределения полимеров, получаемых на гетерогенных катализаторах. Можно предположить также, что именно вследствие этого явления молекулярный вес атактической части полипропилена, как правило, ниже, чем для кристаллической части (это будет иметь место в том случае, если некоторые центры обладают и пониженной стереоспецифичностью и пониженной скоростью роста цепи).

В принципе механический обрыв возможен и при процессах сополимеризации на гетерогенных катализаторах. Это может происходить вследствие того, что молекулы сополимера вблизи поверхности катализатора, где их концентрация весьма велика, будут перепутываться и образовывать петли. Оценка частоты петель в сополимерах дана в [22].

Дать количественное выражение для коэффициента сополимеризации в этом случае трудно, однако приближенное рассмотрение показывает, что он будет зависеть от расстояния между петлями (которые в этом случае играют роль жесткого закрепления макромолекулы), от расстояния между активными центрами на поверхности катализатора, от типа растворителя. В то же время коэффициент полимеризации сополимеров, как и в случае гомополимеров, практически не должен зависеть от концентрации мономера в системе.

Экспериментальная проверка преподложения о механическом обрыве в случае сополимеризации на гетерогенных катализаторах затруднена вследствие отсутствия достоверных данных о зависимости молекулярных весов сополимеров от условий опыта.

Автор глубоко благодарен Т. Н. Хазановичу, А. И. Китайгородскому, В. А. Кабанову, Н. А. Плате и Н. М. Чиркову за плодотворное обсуждение результатов и интерес к работе.

Выводы

1. Предложен механизм механического обрыва при стереоспецифической полимеризации на гетерогенных катализаторах, заключающийся в возможности отрыва находящейся в кристаллической пачке полимерной цепи от каталитического центра при временном прекращении процессов внедрения мономера.

2. Показано, что скорость механического обрыва пропорциональна скорости полимеризации, и следовательно, с точки зрения кинетики процесс механического обрыва идентичен процессу переноса полимерной цепи через мономер.

3. Приведен ряд экспериментальных данных, указывающих на возможность протекания механического обрыва.

Институт химической
физики

Поступила в редакцию
8 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Итоги науки, Химические науки, № 9, Химия и технология синтеза карбокцептных полимеров, изд-во «Наука», 1967.
2. Л. А. Новокшонова, Г. П. Берсенева, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A9, 562, 1967.
3. S. Tanaka, H. Morikawa, J. Polymer Sci., A3, 3147, 1965.
4. G. Natta, I. Pasquon, J. Polymer Sci., 39, 21, 1959.
5. С. М. Межиковский, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1151.
6. Л. А. Новокшонова, Диссертация, 1967.
7. Л. А. Новокшонова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Изд-во АН СССР, серия химич., 1967, 1176.

8. О. Н. Пирогов, Диссертация, 1967.
 9. G. Natta, I. Pasquon, Advances Catal. and Related Subjects, 11, 2, 1959.
 10. I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamane, J. Polymer Sci., C15, 75, 1966.
 11. Г. М. Бартенев, А. А. Валишин, Высокомолек. соед., А10, 26, 1968.
 12. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, изд-во АН СССР, 1952.
 13. Л. А. Новокшонова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Сб. Карбоцепные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 48.
 14. О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 7, 491, 1965.
 15. Э. А. Фушман, М. П. Герасина, С. П. Уткин, Л. Н. Распопов, Н. М. Чирков, А. А. Брикенштейн, В. И. Цветкова, Пласт. массы, 1966, № 10, 3.
 16. Э. А. Фушман, Диссертация, 1967.
 17. К. Веселы, Й. Амброж, Р. Вилим, О. Камржик, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960 г., секция II, стр. 337.
 18. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А10, 1097, 1968.
 19. W. Heinein, J. Polymer Sci., 38, 545, 1959.
 20. F. Danusso, G. Moraglio, Makromolek. Chem., 28, 252, 1958.
 21. А. Ф. Рекашева, Л. А. Киприанова, Высокомолек. соед., 3, 1446, 1961.
 22. Р. Портэр, Ю. Джонсон, Химия и технология полимеров, 1966, № 11, 3.
-

MECHANICAL TERMINATION AT STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION ON HETEROGENEOUS COMPLEX CATALYSTS

Yu. V. Kissin

Summary

It has been proposed that at stereospecific polymerization on heterogeneous catalysts with high concentration of surface active centers mechanical termination of polymer chains can occur. Termination takes place when catalytic center temporarily stops monomer addition but the polymer chain connected to the center continues to be drawn from the catalyst surface by the neighbouring chains making up the common crystalline bunch. Rate of mechanical termination is proportional to polymerization rate, thus from the kinetic point of view it is undistinguishable from chain transfer to monomer. Some experiments carried out indicate possibility of mechanical termination.