

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Kurosaki, P. R. Young, J. Polymer Sci., C23, 57, 1968.
2. L. Frost, G. Bower, J. H. Freeman, H. A. Burgman et al., J. Polymer Sci., 6, A-1, 215, 1968.
3. J. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2249, 1967.
4. J. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., B4, 267, 1966.
5. J. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., C23, 441, 1968.
6. B. M. Culbertson, J. Polymer Sci., B5, 807, 1967.
7. Н. А. Адрова, М. М. Котон, Т. А. Маричева, А. П. Рудаков, Высокомолек. соед., Б11, 507, 1969.
8. Г. С. Миронов, В. Д. Шеин, М. И. Фарберов, Ж. прикл. химии, 41, 868 1968.

УДК 541.(24 + 64):539.107

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*В. В. Америк, С. А. Бочаров, Д. В. Иванюков,
Г. А. Казарян, Ф. И. Якобсон, В. Ф. Петрова*

В ряде работ было показано, что при полимеризации пропилена на катализитической системе $TiCl_3 + (C_2H_5)_2AlCl$ наблюдается образование «живых» макроцепей [1—4]. Время «жизни» макроцепей определяется условиями полимеризации и, в частности, температурой [4].

Представляло интерес исследовать изменение среднечисленного M_n , средневесового молекулярного веса M_w и величины молекулярно-весового распределения полипропилена в процессе полимеризации. Полимеризацию пропилена на каталитической системе $TiCl_3 + (C_2H_5)_2AlCl$ проводили при постоянной концентрации мономера 5 моль/л, концентрации $TiCl_3$ $3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и при 30°.

Методика проведения полимеризации пропилена описана в работе [3]. Величины M_w , M_n и M_w/M_n определяли по данным гель-проникающей хроматографии. Фракционирование полимера осуществляли на гель-хроматографе фирмы «Waters Associates», модель GPC-200. Колонки были заполнены полистирольным гелем с проникающей способностью $5 \cdot 10^3$ — $1,5 \cdot 10^4$, $5 \cdot 10^4$ — $1,5 \cdot 10^5$ и $7 \cdot 10^5$ — $5 \cdot 10^6$ Å. В качестве растворителя использовали *o*-дихлорбензол. Скорость элюирования растворителя составляла 1 мл/мин; температура определения 135°; концентрация полипропилена в растворе 0,05%; объем пробы 2 мл.

Величины M_w , M_n и M_w/M_n рассчитывали по методике, предложенной в работах [5, 6]. Для построения калибровочной кривой в координатах элюированный объем — $\lg M_w$ (рис. 1) использовали узкие фракции полипропилена. Зависимость величин M_w и M_n от времени полимеризации и выхода полимера приведены на рис. 2. Величина среднечисленного молекулярного веса линейно возрастает с увеличением выхода полимера. Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что в процессе полимеризации число растущих макромолекул остается постоянным во времени. Кроме того, на кривых молекулярно-весового распределения полипропилена, полученного при различной продолжительности реакции, не наблюдается накопления низкомолекулярной фракции «мертвого» полимера (рис. 3).

Таким образом, при полимеризации пропилена на катализитической системе $TiCl_3 + (C_2H_5)_2AlCl$ происходит образование «долгоживущих» макромолекул пропилена, и в рассмотренных условиях полимеризации отсутствуют реакции истинного кинетического обрыва и передачи цепи. Изменение величины молекулярно-весового распределения полипропилена в процессе полимеризации показано на рис. 4. Величина M_w/M_n проходит

через максимум, который соответствует времени полимеризации 15—20 мин., и составляет 6,35.

При дальнейшем увеличении времени полимеризации величина M_w/M_n уменьшается, приближаясь к значению, близкому к 3. Возрастающий участок кривой, по-видимому, соответствует нестационарным условиям поли-

Рис. 1. Калибровочная кривая для определения молекулярного веса полипропилена. Здесь и на рис. 3 счет эквивалентен 4,65 мл элюированного раствора

M_w полипропилена: 1—479 000; 2—520 000; 3—220 000; 4—157 000; 5—97 000; 6—65 000; 7—44 500; 8—34 000; 9—26 300; 10—10 700

Рис. 2. Зависимость величин M_w (1) и M_n (2) от времени полимеризации и M_w (3) и M_n (4) от выхода полимера

Рис. 3. Кривые полидисперсности полипропилена, полученного при различной продолжительности реакции полимеризации:

1—15; 2—20; 3—45; 4—135 мин.

Рис. 4. Изменение величины молекулярно-весового распределения полипропилена во времени

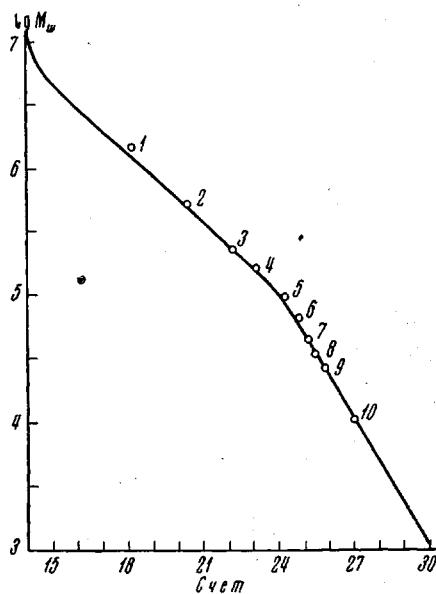


Рис. 1

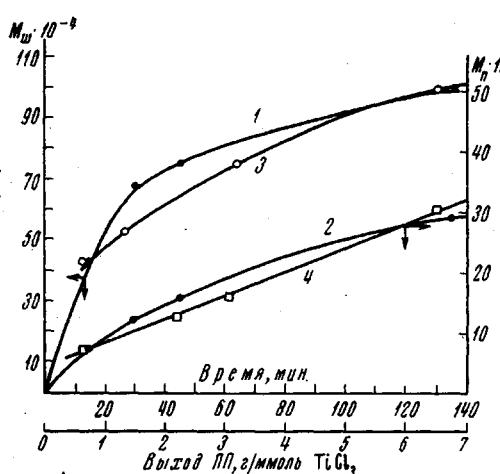


Рис. 2

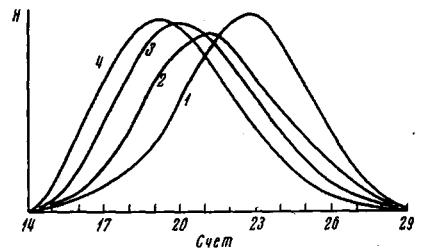


Рис. 3

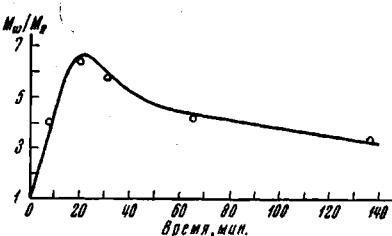


Рис. 4

меризации, когда непрерывно вступают в работу новые активные центры. Непосредственным экспериментальным доказательством увеличения концентрации активных центров в начальный период времени является нелинейная зависимость величины M_n от выхода полимера в течение первых 15—20 мин. реакции полимеризации. Максимум на кривой зависимости M_w/M_n — точно соответствует времени полимеризации, начиная с которого наблюдается линейная зависимость величины среднечисленного молекулярного веса полипропилена от выхода. И только после достижения

стационарных условий реакции полимеризации, когда концентрация «работающих» активных центров не изменяется во времени, полидисперсность полипропилена уменьшается. Однако, несмотря на образование «живых» макромолекул, молекулярно-весовое распределение полипропилена достаточно широкое. Образование полипропилена с широким молекулярно-весовым распределением при гетерогенном катализе в пределах времени жизни макромолекул, по-видимому, можно объяснить изменением величины элементарных констант скоростей роста k_p и обрыва k_o с увеличением длины макромолекул [7]. В этом случае, как было теоретически показано Роем [7], введение агента обрыва цепи должно приводить к снижению величины полидисперсности макромолекул. Действительно, при полимеризации пропилена в одинаковых условиях (70° , $\tau = 120$ мин., концентрация $TiCl_3 0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в присутствии агента обрыва цепи — водорода — и без него величина полидисперсности полимера уменьшается до 4,87 с 7,75 при уменьшении величины M_w с 1 279 640 до 52 162.

Таким образом, при полимеризации пропилена на катализитической системе $TiCl_3 + (C_2H_5)_2AlCl$ при 30° наблюдается образование «живых» макромолекул, и широкая полидисперсность образующегося полимера, по-видимому, объясняется изменением величины k_p и k_o с увеличением длины макроцепей.

Выводы

1. Методом гель-проникающей хроматографии изучены изменения средневесового (M_w), среднечисленного (M_n) молекулярных весов и полидисперсности (M_w/M_n) полипропилена, образующегося в процессе полимеризации на комплексном катализаторе $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$.

2. Установлено, что при полимеризации пропилена в конденсированных пропан-пропиленовых смесях образуются долгоживущие макроцепи полипропилена.

3. Показано, что причинами высокой полидисперсности полимера являются нестационарность процесса полимеризации в начальный момент времени и зависимость элементарных констант скоростей роста и обрыва от длины макромолекулы.

Московский нефтеперерабатывающий
завод

Поступила в редакцию
2 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Nagemayeg, M. J. Edwards, J. Polymer Sci., C4, 88, 1963.
2. G. Bieger, Makromolek. Chem., 70, 44, 1964.
3. Аngl.пат. 10455221, 1964.
4. Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, В. Ф. Петрова, В. Ш. Штейнбак, Д. В. Иванюков, Пласт. массы, 1970, № 3, 11.
5. R. F. Baug, 6-й Международный симпозиум по гель-хроматографии, Майами, 1968.
6. Новые методы исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина, В. П. Зубова, изд-во «Мир», 1968,
7. R. J. Roe, Polymer, 2, 60, 1961.

УДК 547'128:542.952.6

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОСИЛОКСАНОВ КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ АМИНОВ И ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Ю. А. Южелевский, А. С. Шапатин, Б. Л. Кауфман,
Н. Н. Федосеева, Н. Г. Тен, Д. Я. Жинкин**

В патентной литературе описана полимеризация органоциклотрисилоксанов при совместном действии аминов и гидроксилсодержащих соединений — воды [1], спиртов и силанов [2]. С помощью разработанной ранее