

ДИСКУССИИ

УДК 541.64:547.313.3

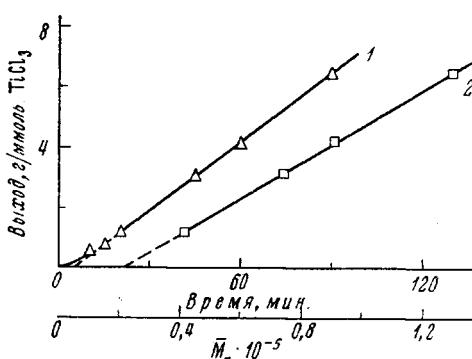
ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЧИСЛА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ  
И ВРЕМЕНИ РОСТА МАКРОМОЛЕКУЛ  
ПРИ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА  
(ПО ПОВОДУ СТАТЬИ И. МЕЙЗЛИКА и М. ЛЕСНЫ)

*Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, Д. В. Иванюков*

Обсуждаются результаты определения числа активных центров и времени роста макромолекул при стереоспецифической полимеризации пропилена с комплексным катализатором  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$ . Показано, что при расчетах числа центров роста и времени жизни макромолекул на основе данных средневесового молекулярного веса необходимо учитывать изменение величины полидисперсности полимера с температурой и глубиной конверсии.

При исследовании реакции полимеризации пропилена с комплексным катализатором  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$  в конденсированных пропан-пропиленовых смесях нами установлена линейная зависимость выхода полимера от молекулярного веса и продолжительности полимеризации [1, 2]. На основании полученных экспериментальных данных был сделан вывод о том, что реакция полимеризации протекает с образованием живущих полимеров. Для каждой из исследованных температур реакции полимеризации обнаружен свой интервал времени, в течение которого наблюдается непрерывный рост молекулярного веса до некоторого предельного значения. Естественно

Зависимость выхода полипропилена от продолжительности полимеризации (1) и  $\bar{M}_n$  от выхода (2) при  $30^\circ$ ;  $[TiCl_3] = 35$  моль/л;  $Al(C_2H_5)_2Cl : TiCl_3 = 3 : 1$  и постоянной концентрации пропилена 5 моль/л



было предположить, что именно этот промежуток времени является величиной, позволяющей приближенно судить о максимальной продолжительности «жизни» макроцепей при данных условиях. Совершенно очевидно, что эта характеристика является чисто качественной и при дальнейшей обработке экспериментальных данных никак не учитывалась. На это мы и обращали внимание в работе [2]. Поэтому не обосновано утверждение Мейзлика и Лесны [3] о том, что максимальное время, в течение которого наблюдается рост молекулярного веса, было взято нами в качестве меры для оценки среднего времени роста макромолекулы  $\tau$ , которое опреде-

ляется по уравнению, предложенному Натта [4]

$$\tau = \frac{c^* \bar{P}_{n\infty}}{R_n},$$

где  $\bar{P}_{n\infty}$  — среднечисленная степень полимеризации;  $R_n$  — скорость полимеризации;  $c^*$  — концентрация активных центров.

Это определение аналогично тому, которое предложено в [3]. Следует отметить, что расчет авторами работы [3] величины  $\tau$  и числа центров роста по данным наших работ [1, 2] является крайне неточным, так как он был выполнен с использованием величины полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=3,46$  в предположении, что полидисперсность не зависит от температуры реакции и времени полимеризации, что не соответствует действительности. Полидисперсность макромолекул полипропилена заметно меняется в ходе реакции полимеризации, как это следует из приведенных нами данных [5].

Из рисунка видно, что при  $30^\circ$  процесс протекает с периодом индукции, который, по-видимому, связан с медленными процессами инициирования (во всех случаях катализитический комплекс был сформирован заранее). Это обстоятельство не позволяет воспользоваться методом экстраполяции к нулевому выходу, сделанному авторами [3] для оценки  $c^*$ . Экстраполяция же стационарного участка прямой дает величину  $c^* \approx 5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль акт. центров}}{\text{моль TiCl}_3}$  [6].

Московский нефтеперерабатывающий завод

Поступила в редакцию  
31 V 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, Д. В. Иванюков, В. Ф. Петрова, В. Ш. Штейнбак, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., Б13, 616, 1971.
2. Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, В. Ф. Петрова, В. Ш. Штейнбак, Д. В. Иванюков, Пласт. массы, 1970, № 3, 11.
3. И. Мейзлик, М. Лесна, Высокомолек. соед., Б15, 7, 1973.
4. G. Natta, J. Rascio, Advances in Catal., and Relat. Sub., 11, 1959, 1.
5. В. А. Америк, С. А. Бочаров, Д. В. Иванюков, Е. А. Казарян, Ф. И. Якобсон, В. Ф. Петрова, Высокомолек. соед., Б13, 902, 1971.
6. Ф. И. Якобсон, Диссертация, 1971.