

В процессе этой реакции изменяется реакционная способность аминогрупп тетрамина, в результате чего эти группы начинают взаимодействовать с дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты избирательно, что и приводит к образованию растворимых полимеров.

B. B. Коршак, Н. И. Бекасова, B. B. Вагин,
A. A. Изынегов

Поступило в редакцию
5 VI 1972

УДК 541.64:547(313.3+35)

О ЧИСЛЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И ВРЕМЕНИ РОСТА
МАКРОМОЛЕКУЛ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА
НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА — НАТТА

Глубокоуважаемый редактор!

Вопрос о числе активных центров и времени роста макромолекул при полимеризации на катализаторах Циглера — Натта обсуждается в обзорах [1, 2]. В большинстве работ был обнаружен существенный рост числа макромолекул (или связей металл — полимер) с увеличением времени полимеризации или выхода продукта (конверсии). Однако полученные из расчетов число центров и время роста макромолекул зависят от использованной модели полимеризации. Если предположить, что инициирование происходит мгновенно, то путем экстраполяции на нулевое время (или нулевой выход) можно получить число активных центров в начале полимеризации, а рост числа макромолекул со временем можно объяснить реакцией передачи цепи. В этом случае получают времена роста макромолекул порядка минут, максимум десятков минут. Существенно большее время роста макромолекул можно получить в предположении, что число активных центров в течение реакции полимеризации увеличивается и передача цепи отсутствует.

В последнем случае независимость от времени или падение скорости полимеризации с ростом конверсии объясняют падением константы скорости роста цепи, например из-за диффузионных затруднений, связанных с нерастворимостью образующегося полимера [3—5].

Якобсон с сотр. [6, 7] обнаружили, что молекулярный вес полипропилена, полученного на каталитической системе $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$, растет с увеличением конверсии. Основываясь на этом факте, подсчитали, что время роста макромолекул τ составляет выше 5 час. при 30° и ~1 час при 70° . Однако их способ определения τ как максимального времени, в течение которого наблюдается рост характеристической вязкости полимера, неправилен с кинетической точки зрения. Если вместе с авторами [6, 7] предположить, что число центров во времени не меняется, то при расчете τ можно пользоваться, например, зависимостью числа макромолекул от времени и определить время, в течение которого число макромолекул N (моль / моль $TiCl_3$) увеличится на величину числа центров с (моль / моль $TiCl_3$). Используя полученные авторами величины выхода полимера Q (г/моль $TiCl_3$), молекулярный вес M_w [6] и коэффициент полидисперсности ($M_w/M_n = 3,46$) [7], получим следующие величины с и т:

$T, ^\circ C$	40	50	60	70
$c \cdot 10^2, \text{моль}/\text{моль } TiCl_3$	1,5	1,2	1,6	2,2
$\tau, \text{мин.}$	75	30	30	9

В работе [7] была более подробно измерена зависимость молекулярного веса от выхода полимера при 30°. Экстраполяцией величины числа макромолекул к нулевому выходу получается величина $c = 0,3 \cdot 10^{-2}$ моль / моль TiCl₃, (авторы приводят $9,18 \cdot 10^{-2}$ моль / моль TiCl₃) и τ , по-видимому, не превысит 10 мин. Следует упомянуть, что по мере полимеризации коэффициент полидисперсности полимера будет, по всей вероятности, несколько возрастать, а это приведет к еще более низким величинам c и τ .

И. Мейзлик, М. Лесна

Поступило в редакцию
20 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Voog, Jr., Macromolecular Reviews, vol. 2, 115, Interscience Publ., 1967.
2. H. Schnecko, W. Kern, Chemiker Ztg., 94, 229, 1970.
3. G. Bier, W. Hoffmann, G. Lehmann, G. Seydel, Makromolek. Chem., 58, 1, 1962.
4. G. Bier, Makromolek. Chem., 70, 44, 1964.
5. V. W. Buls, T. L. Higgins, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1025, 1037, 1970.
6. Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, В. Ф. Петрова и др., Пласт. массы, 1970, № 3, 11.
7. Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, Д. В. Иванюков, В. Ф. Петрова, В. Ш. Штейнбак, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., Б13, 616, 1971.

УДК 541.64:620.168

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ИХ РАСТЯЖЕНИИ

Глубокоуважаемый редактор!

Деформирование, разрушение и трение полимеров сопровождаются электризацией их поверхности, эмиссией электронов и газовым разрядом. Для визуализации электрических явлений, протекающих во время деформации полимеров, мы применили метод электронно-микроскопического декорирования, основанный на избирательной кристаллизации декорирующих веществ на электрически активных местах поверхности [1].

Пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) деформировали путем одноосного растяжения в вакууме при $\sim 10^{-5}$ мм, термическое испарение золота проводили в момент растяжения пленок, затем осаждали углерод, углеродные пленки с частицами золота отделяли от образцов с помощью желатины и просматривали в электронном микроскопе.

Поверхность нерастянутых пленок оказалась электрически гетерогенной (рисунок, а). На большей части поверхности образовались частицы золота размером 50–100 Å и плотностью до $8 \cdot 10^{11}$ (ПЭТФ) и 10^{11} см^{-2} (ПТФЭ), что соответствует средней плотности электрически активных точечных дефектов на поверхностях диэлектрических и полупроводниковых кристаллов. На картинах декорирования имеются также области, где образовались частицы золота других размеров и плотности, вероятно, связанные с локальными скоплениями неконтролируемых примесей.

На поверхности растянутых пленок ПЭТФ (рисунок, б, в) выявляется система полос шириной порядка 0,1 и длиной 1 мк, расположенных приблизительно параллельно друг другу. Поверхность полос не декорируется, а частицы золота образуются только с одного или другого края полос. Полосы, очевидно, представляют собой разрывы поверхностного слоя полимера. Темную линию внутри полосы (рисунок, в) можно отождествить