

УДК 66.095.264:678.743

МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА ПОД
ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
 $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4 - Al(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_2\text{Cl}$

Г. П. Буданова, В. В. Мазурек

Возможность осуществления полимеризации винилхлорида (ВХ) по координационно-ионному механизму до сих пор остается невыясненной. Заключения исследователей по этому вопросу расходятся, однако большинство полагает, что под действием катализаторов Циглера — Натта ВХ полимеризуется по свободнорадикальному механизму [1—8]. По мнению Минскера с сотрудниками [9], природа каталитического действия определяется выбором каталитической системы. Ямадзаки с сотрудниками [10—12] при изучении полимеризации ВХ под действием комплексных катализаторов на основе $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$ и этилалюминийхлоридов показали, что полученные ими экспериментальные факты не могут быть объяснены с точки зрения одного определенного механизма. Поэтому авторы допускают возможность образования активных центров как радикального, так и ионного типа в зависимости от условий полимеризации.

В работах по изучению механизма полимеризации в рассматриваемых системах кинетический метод исследования практически не использовался. Выводы о механизме, как правило, основаны на значениях констант сополимеризации ВХ с другими мономерами. Для катализаторов Циглера — Натта такой подход нельзя считать достаточно обоснованным, так как в этом случае возможны значительные отклонения в активности мономеров вследствие их различного поведения в стадии комплексообразования и внедрения в растущую цепь.

Полагая, что изучение кинетики позволит внести большую ясность в вопрос о механизме полимеризации ВХ на такого рода системах, мы провели кинетическое исследование полимеризации ВХ на катализаторе $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4 - Al(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_2\text{Cl}$. Была изучена также кинетика взаимодействия $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$ (ТБТ) с $Al(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_2\text{Cl}$ (ДБАХ) и установлена взаимосвязь между процессом полимеризации и превращениями в каталитической системе.

Экспериментальная часть

Получение и очистка реагентов. ТБТ получали при взаимодействии $TiCl_4$ с *n*-бутиловым спиртом [13] и перегоняли в вакууме (10^{-2} мм), n_D^{20} 1,4931 [14]. Товарный ДБАХ очищали разгонкой в вакууме (10^{-2} мм). ВХ дегазировали в вакууме при 10^{-2} мм, а затем выдерживали над LiC_4H_9 при -30° в течение суток. Чистоту продукта оценивали хроматографически. *n*-Гептан очищали обычным способом и сушили над LiC_4H_9 .

Методика полимеризации и обработка полимеров. Полимеризацию ВХ проводили в *n*-гептане при 25° . Кинетику полимеризации изучали дилатометрически с использованием дилатометров, снабженных прижимным устройством для пробки из самозатягивающейся резины. Предварительно прогретые в вакууме дилатометры заполняли в токе аргона при помощи шприцов. Точность дозировки контро-

лировали взвешиванием. ДБАХ вводили последним. При таком порядке смешения компонентов во всем изученном интервале концентраций катализатора и мономера катализатор оставался в растворе. Однако гомогенность системы нарушалась в ходе полимеризации в результате выпадения в осадок образующегося полимера. Точность термостатирования $\pm 0,1^\circ$. Полимеры отмывали от катализатора метанолом, содержащим 5–10% HCl, промывали чистым метанолом и высушивали в вакууме при 50° до постоянного веса. Вязкости определяли в циклогексаноне при 25°. Молекулярные веса рассчитывали по формуле $P = 810[\eta]^{1.22}$ [15].

Методика изучения взаимодействия компонентов катализатора. Кинетику реакции изучали измерением во времени количества образующегося Ti^{IV} . Известно, что AlR_2Cl даже в случае $TiCl_4$ при 25° восстанавливает четырехвалентный титан лишь до трехвалентного [16]. Стабильность алкильных производных титанатов затрудняет процесс восстановления [17], поэтому для определения количества восстановленной формы титана была принята методика, не учитывающая образование Ti^{IV} .

Через определенные промежутки времени в реакционную смесь вводили раствор H_2SO_4 (1 : 20), после чего титровали 0,01 н. раствором железоаммонийных квасцов в присутствии NH_4CNS в качестве индикатора. Определение проводили в отсутствие кислорода. Точность определения $Ti^{III} \pm 3\%$. Было установлено, что присутствие BX в системе не оказывает влияния на скорость образования Ti^{IV} , поэтому кинетику этого процесса изучали в отсутствие мономера.

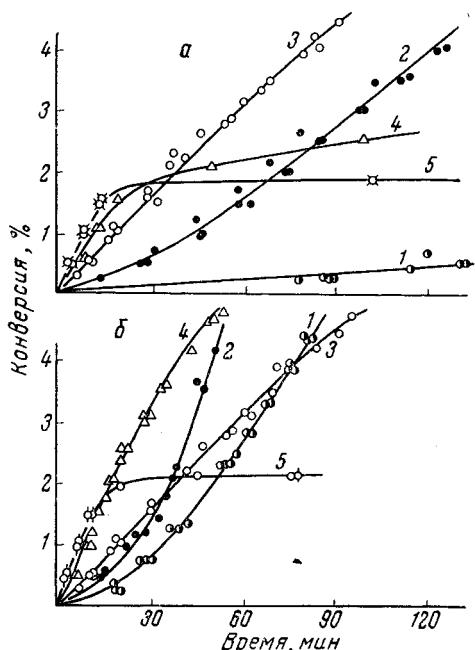


Рис. 1. Зависимость кинетики полимеризации BX от мольного отношения Al : Ti:

а — при концентрации $Ti(OC_2H_5)_3 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; б — при концентрации $Al(C_2H_5-iso)_2Cl = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Растворитель *n*-гептан; 25°; $[BX] = 4,6$ моль/л. Al : Ti равно: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4; 5 — 5

цензии ДБАХ приводит к снижению начальных скоростей полимеризации. Предельная конверсия зависит от концентраций компонентов катализатора и их соотношения.

Обращает на себя внимание отсутствие параллелизма между зависимостью начальных скоростей полимеризации и выходом полимера за 20 час. от мольного отношения Al : Ti. С увеличением соотношения Al : Ti конверсия за 20 час. проходит через максимум, в то время как начальная скорость полимеризации непрерывно возрастает (рис. 2). Следовательно, активность катализитической системы существенно меняется во времени, и оценка ее по выходу полимера за 20 час. не может быть использована в качестве кинетической характеристики. Поэтому при установлении кинетических зависимостей были использованы величины начальных скоростей полимеризации, рассчитанные по конверсии за первые 20 мин.

Были определены порядки по мономеру (рис. 3, а) и компонентам катализатора (рис. 3, б), в соответствии с которыми уравнение для начальной скорости полимеризации может быть записано в виде:

$$w_0 = -\frac{d[M]}{dt} = k \frac{[Al]^{3/2}}{[Ti]^{1/2}} [M]. \quad (1)$$

Сопоставление кинетики полимеризации ВХ с кинетикой взаимодействия ТБТ с ДВАХ в *n*-гептане в сравнимых условиях свидетельствует о взаимосвязи процесса полимеризации с превращениями в катализитической системе (рис. 1, *a* и 4). Чем выше скорость образования Ti^{III} , тем выше начальная скорость полимеризации. Прекращение полимеризации связано с полным превращением исходного ТБТ в соединение трехвалентного титана. Смесь компонентов катализитической системы, выдержанная в отсутствие мономера в течение времени, за которое завершается восстановление Ti^{IV} в Ti^{III} , не полимеризует ВХ.

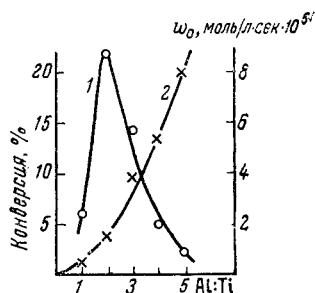


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость конверсии (за 20 час.) (1) и начальной скорости полимеризации (2) от мольного отношения Al : Ti
Растворитель *n*-гептан; 25°; концентрации (моль/л); ТБТ = $1 \cdot 10^{-2}$; ВХ = 4,6

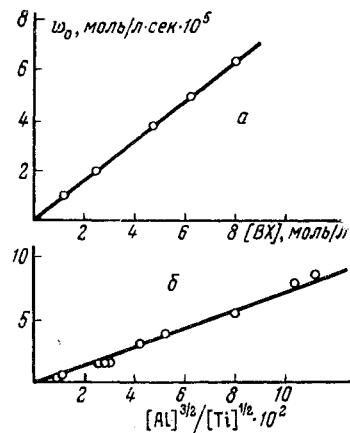


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации:
а — от концентрации мономера при 25°; концентрации (моль/л): ДВАХ = $3 \cdot 10^{-2}$ и ТБТ = $1 \cdot 10^{-2}$; б — от $[Al]^{3/2} : [Ti]^{1/2}$ при 25°, растворитель *n*-гептан, концентрации (моль/л): ДВАХ = $0.3 \cdot 10^{-2} — 6.0 \cdot 10^{-2}$; ТБТ = $0.1 \cdot 10^{-2} — 3.0 \cdot 10^{-2}$; ВХ = 4,6

Уравнение для начальной скорости образования Ti^{III} имеет вид (рис. 5):

$$w_0' = d[Ti^{III}] / d\tau = k'[Al]^3 / [Ti]. \quad (2)$$

Сопоставление уравнений (1) и (2) показывает, что различие состоит в удвоении порядков по компонентам катализатора. Это дает основание предположить, что скорость образования Ti^{III} равна или пропорциональна скорости образования активных центров при условии, что имеет место бимолекулярный обрыв растущих цепей, скорость которого равна скорости инициирования. Установление факта бимолекулярного обрыва, столь типичного для радикальных процессов, не позволяет, однако, сделать определенных выводов о механизме полимеризации. Известно, что в случае гомогенной координационно-ионной полимеризации *α*-олефинов может иметь место бимолекулярный обрыв растущих цепей [18].

Окончательный выбор между рассматриваемыми типами механизмов был сделан на основании исследования зависимости обратного коэффициента полимеризации от скорости, отнесенной к квадрату концентрации мономера.

Эта зависимость (рис. 6) имеет вид, характерный для радикальной полимеризации с передачей цепи через инициатор [19] и отвечает уравнению:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1 + \lambda}{2} \frac{k_3 w}{k_2^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]}, \quad (3)$$

где \bar{P} — среднечисленный коэффициент полимеризации; k_2 и k_3 — константы скорости роста и обрыва цепи соответственно; C_M , C_S и C_I — кон-

станты передачи цепи через мономер, растворитель и инициатор; w — средняя скорость полимеризации, рассчитанная по времени достижения 5%-ной конверсии*; $[M]$, $[S]$ и $[I]$ — концентрации мономера, растворителя и инициатора; λ — доля реакции обрыва цепи за счет диспропорционирования.

В области низких концентраций катализатора обрыв цепей за счет передачи через инициатор невелик. Поэтому начальный отрезок кривой на

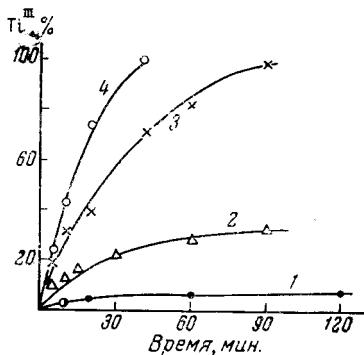


Рис. 4

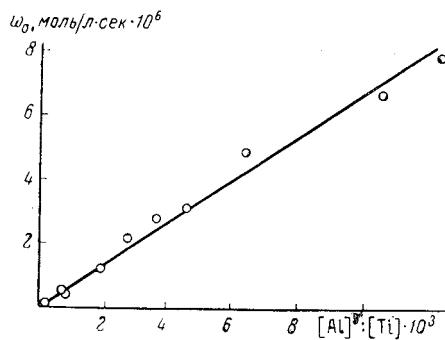


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость кинетики образования Ti^{III} от мольного отношения $Al : Ti$. При концентрации ТБТ = $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; растворитель η -гептан; 25° ; $Al : Ti$ равно: 1 — 2; 2 — 3; 3 — 4; 4 — 5

Рис. 5. Зависимость начальной скорости образования Ti^{III} от $[Al]^3 : [Ti]$ при 25° . Растворитель η -гептан; концентрации (моль/л): ДБАХ = $0,75 \cdot 10^{-2} - 6,0 \cdot 10^{-2}$; ТБТ = $= 0,25 \cdot 10^{-2} - 3,0 \cdot 10^{-2}$

рис. 6 с некоторым приближением можно рассматривать как прямую линию и считать, что начальная ордината равна сумме $C_m + C_s \frac{[S]}{[M]}$.

В нашем случае она оказалась равной $1,05 \cdot 10^{-3}$. В литературе приводится значение для $C_m = 4 \cdot 10^{-4}$ (при 25°) [20]. Разность между найденным нами значением $1,05 \cdot 10^{-3}$ и величиной C_m следует отнести за счет передачи через η -гептан, количественная характеристика которой для ВХ в литературе отсутствует.

Как показано на рис. 7, увеличение концентрации ДБАХ в системе приводит к резкому уменьшению молекулярного веса полимеров. Это позволяет полагать, что передача цепи через инициатор сводится к передаче через Al -органический компонент. Наличие передачи цепи через Al -органическое соединение наблюдалось во многих случаях радикальной полимеризации полярных мономеров [21].

В соответствии с этим, заменив концентрацию инициатора на концентрацию ДБАХ и положив $(1 + \lambda) / 2 = 1$, в результате преобразования уравнения (3) приходим к выражению:

$$\frac{1/\bar{P} - (C_m + C_s [S]/[M])}{[Al]} = \frac{k_3 w}{k_2^2 [M]^2 [Al]} + \frac{C_{Al}}{[M]}, \quad (4)$$

позволяющему рассчитать величину относительной константы k_3 / k_2^2 (рис. 8). Она оказалась равной 220 моль·сек·л⁻¹. Для построения расчетной кривой была выбрана серия опытов, характеризующаяся малым изменением концентрации компонентов катализатора. (Глубина превращения

* Другие способы расчета этой величины, например путем вычисления среднего арифметического из начальной скорости полимеризации и скорости при 5%-ной конверсии, приводят практически к тем же значениям.

ТБТ к моменту прекращения полимеризации не превышала 3—5%). Это позволило принять $[Al] \approx [Al]_0$.

Рассчитанная таким образом величина k_3 / k_2^2 практически совпадает со значением $k_3 / k_2^2 = 210$ моль·сек·л⁻¹, найденным при полимеризации ВХ под действием изучаемой катализитической системы в присутствии этилацетата (рис. 9). В этом случае зависимость $1 / \bar{P} — w / [M]^2$ имеет линейный характер, что указывает на отсутствие передачи цепи через инициа-

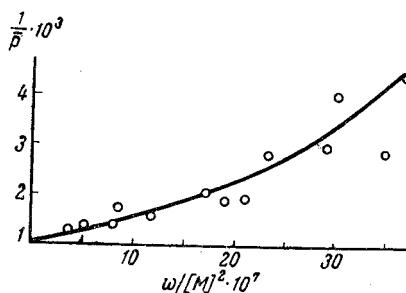


Рис. 6

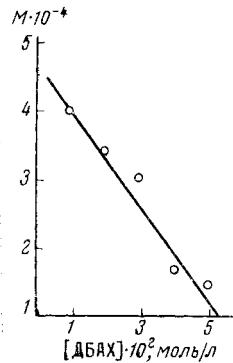


Рис. 7

$$\text{Рис. 6. Зависимость } \frac{1}{\bar{P}} — \frac{w}{[M]^2} \text{ при } 25^\circ$$

Концентрации (моль/л): ДБАХ = $0,75 \cdot 10^{-2}$ — $6,0 \cdot 10^{-2}$; ТБТ = $0,25 \cdot 10^{-2}$ — $3,0 \cdot 10^{-2}$; ВХ = 4,6

Рис. 7. Зависимость молекулярного веса полимера от концентрации ДБАХ

Растворитель *n*-гептан, 25°; концентрации (моль/л): ТБТ = $1 \cdot 10^{-2}$; ВХ = 4,6

тор. По-видимому, это является следствием комплексообразования ДБАХ с электронодонором (этилацетатом) *. Значение k_3 / k_2^2 , полученное при полимеризации ВХ на катализитической системе $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ — этилацетат в гомогенных условиях, также оказалось равным 210 моль·сек·л⁻¹ [23].

Согласно данным [24], при радикальной полимеризации ВХ величина относительной константы k_3 / k_2^2 находится в пределах 795—255 моль·сек·л⁻¹, причем последнее из указанных значений, которое очень близко к вычисленному нами, авторы считают более достоверным.

Совокупность изложенных фактов дает основание считать, что ВХ под действием катализитической системы ТБТ — ДБАХ полимеризуется по радикальному механизму.

Представление о радикальном механизме полимеризации позволяет объяснить некоторые особенности изучаемого процесса. Сравнивая ход кинетических кривых 2 на рис. 1, *a* и 4, замечаем, что скорость полимеризации ВХ с конверсией увеличивается, в то время как скорость образования Ti^{III} на данной стадии остается постоянной. Очевидно, наблюдаемые различия следует отнести за счет особенностей полимеризации ВХ в этих условиях и связать их в первую очередь с гетерофазностью изучаемого процесса. Однако влияние эффекта гетерофазности на кинетику процесса в условиях проведения полимеризации ВХ в растворе невелико, на что указывает практическое совпадение полученной нами величины относительной константы k_3 / k_2^2 с ее значением для гомогенной радикальной полимеризации.

* Установленный нами экспериментальный факт отсутствия передачи цепи через комплекс ДБАХ с этилацетатом находится в соответствии с существующими представлениями о механизме передачи цепи через Al-органический компонент, как реакции вытеснения алкильного радикала в AlR_3 макрорадикалом [22].

Тот факт, что при больших мольных отношениях Al : Ti не наблюдается S-образного хода кинетических кривых, объясняется тем, что эффект гетерофазности компенсируется относительно быстрым падением скорости полимеризации вследствие дезактивации каталитической системы.

Механизм инициирования, по-видимому, сводится к промежуточному образованию неустойчивого алкилтитанового соединения, распад которого сопровождается выделением свободных радикалов. В соответствии с установленными кинетическими зависимостями этот механизм может быть вы-

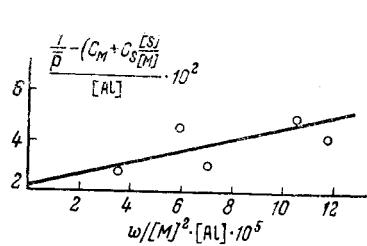


Рис. 8

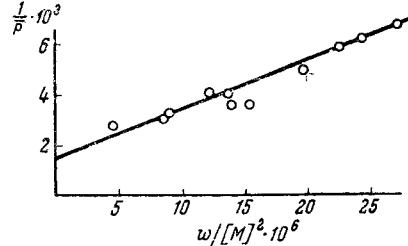


Рис. 9

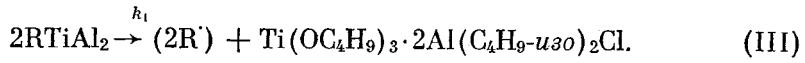
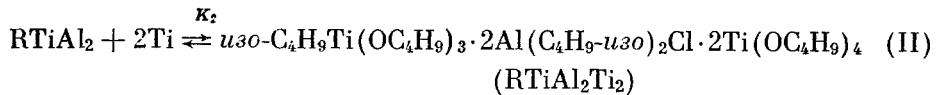
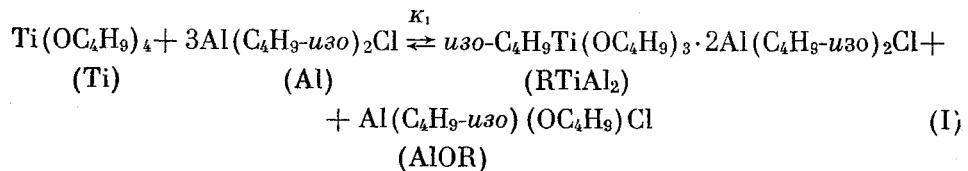
Рис. 8. График для определения k_3 / k_2^2 при 25°

Растворитель *n*-гептан; концентрации (мол/л): ДБАХ = $0,75 \cdot 10^{-2}$ — $6,0 \cdot 10^{-2}$; ТБТ = $0,25 \cdot 10^{-2}$ — $3,0 \cdot 10^{-2}$; ВХ = 4,6

Рис. 9. Зависимость $\frac{1}{P} - \frac{w}{[M]^2}$ при полимеризации ВХ на каталитической системе ТБТ — ДБАХ — этилацетат (ЭА), при 25°

Растворитель *n*-гептан; концентрации (мол/л): ДБАХ = $0,75 \cdot 10^{-2}$ — $6,0 \cdot 10^{-2}$; ТБТ = $0,25 \cdot 10^{-2}$ — $3,0 \cdot 10^{-2}$; ВХ = 2,0; ЭА = 1,0

ражен в виде следующей схемы:



Для малых глубин превращения можно принять:

$$[\text{AlOR}] = [\text{RTiAl}_2] + [\text{RTiAl}_2\text{Ti}_2]. \quad (5)$$

Полагая далее, что равновесия (I) и (II) устанавливаются быстро и в ходе процесса поддерживаются равновесные концентрации реагентов, можно показать, что

$$d[\text{Ti}^{III}] / d\tau = k_1 K_1 [\text{Al}]^3 [\text{Ti}] / (1 + K_2 [\text{Ti}]^2). \quad (6)$$

Есть основания считать, что при распаде комплекса большая часть реагирующих молекул вступает в реакцию диспропорционирования и лишь небольшая доля участвует в генерировании свободных радикалов [25]. Обозначим эту долю через α . Тогда уравнение для скорости инициирования можно записать в следующем виде:

$$w_{\text{ин}} = d[\text{R}] / d\tau = \alpha k_1 K_1 [\text{Al}]^3 [\text{Ti}] / (1 + K_2 [\text{Ti}]^2). \quad (7)$$

При условии

$$K_2 [\text{Ti}]^2 \gg 1 \quad (8)$$

уравнение (6) для скорости образования Ti^{III} преобразуется в уравнение
 $d[Ti^{III}] / d\tau = k_1 K_1 [Al]^3 / K_2 [Ti]$. (2,a)

Последнее идентично экспериментально установленному уравнению (2), в котором в соответствии с (2, a) $k' = k_1 K_1 / K_2$. Согласно уравнению (8) уравнение (7) переходит в

$$w_{ин} = ak_1 K_1 [Al]^3 / K_2 [Ti] = ak' [Al]^3 / [Ti]. (7,a)$$

Подставим полученное значение $w_{ин}$ в обычное уравнение для скорости радикальной полимеризации и сравним его с уравнением (1):

$$-\frac{d[M]}{d\tau} = \frac{k_2 w_{ин}^{1/2} [M]}{k_3^{1/2}} = \frac{k_2 a^{1/2} k'^{1/2} [Al]^{3/2} [M]}{k_3^{1/2} [Ti]^{1/2}} = k \frac{[Al]^{3/2} [M]}{[Ti]^{1/2}}. (9)$$

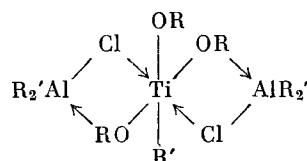
Из уравнения (9) следует, что

$$a = k^2 k_3 / k' k_2^2. (10)$$

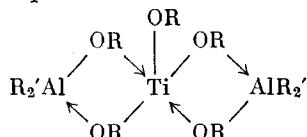
Для расчета a значение k_3 / k_2^2 было принято равным $210 \text{ моль}\cdot\text{сек}\cdot\text{л}^{-1}$. По наклону прямых рис. 3, а и 5 определены соответственно k и k' .

Вычисление таким образом значение a равно $7,8 \cdot 10^{-3}$. Следовательно, лишь 0,8% алкильных групп переходит в свободные радикалы, инициирующие полимеризацию. При изучении распада титаналкилов обнаружить образования свободных радикалов [25, 26] не удавалось. По нашим данным это обстоятельство объясняется тем, что выход их чрезвычайно мал.

В заключение остановимся на возможной структуре предполагаемых комплексов. Строение комплекса $RTiAl_2$ можно представить в следующем виде:

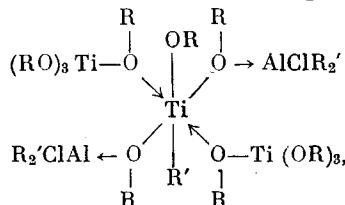


Комплексы аналогичного строения



были обнаружены Шиловым [26] при изучении взаимодействия $Ti(OCH_2CH_3)_4$ с $Al(C_2H_5)_3$ методом ЭПР.

Соответственно для комплекса $RTiAl_2Ti_2$ предлагается строение:



согласующееся со способностью титанатов образовывать ассоциаты со степенью ассоциации, равной трем [27].

Согласно принятой нами схеме образования Ti^{III} , отщепление алкила происходит при бимолекулярном взаимодействии комплексов $RTiAl_2$, тогда как в случае $RTiAl_2Ti_2$ эта реакция не идет или идет со значительно меньшей скоростью. Возможно, что такое различие связано со стericическими затруднениями, возникающими в комплексе $RTiAl_2Ti_2$.

Авторы выражают глубокую благодарность Б. Л. Ерусалимскому за помощь в обсуждении результатов работы.

Выводы

- Изучена кинетика полимеризации винилхлорида в *n*-гептане при 25° под действием каталитической системы $Ti(OC_4H_9)_4 - Al(iso-C_4H_9)_2Cl$.
- Показано, что винилхлорид в указанных условиях полимеризуется по свободнорадикальному механизму.
- Предложена кинетическая схема реакции инициирования.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
19 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

- S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., 64, 492, 1961.
- T. Tsuruta, T. Nobuse, Vinyl Japan, 2, 26, 1962.
- B. С. Этлис, К. С. Минскер, Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 1, 1403, 1959.
- W. B. Baker, J. Polymer Sci., 42, 578, 1960.
- U. Giannini, S. Cesca, Chimica e industria, 44, 371, 1962.
- N. Ashikari, Chem. High Polymer Japan, 19, 728, 1962.
- N. Ashikari, Rev. Electr. Commun. Lab., 12, 570, 1964.
- R. Latham, R. S. Dragoo, J. Polymer Sci., 56, 267, 1962.
- K. С. Минскер, Ю. А. Санголов, Г. А. Разувайлов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Прага, 1965, препринт, 1961.
- N. Yamazaki, K. Sasaki, S. Kambara, Polymer Letters, 2, 487, 1964.
- N. Yamazaki, K. Sasaki, S. Kambara, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sect., 68, 881, 1965.
- N. Yamazaki, M. Aridoni, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Токио — Клото, 1966, препринт, З.1.09.
- O. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1950, 329.
- I. Shihara, W. T. Schwartz, W. Howard, Chem. Revs., 61, 1, 1961.
- H. S. Mickle, A. S. Michaels, A. L. Moore, J. Polymer Sci., 60, 121, 1962.
- H. Martin, J. Stedefeder, Liebig's Ann. Chem., B 618, 17, 1958.
- P. H. Moyer, J. Polymer Sci., A3, 199, 1965.
- J. C. W. Chien, J. Amer. Chem. Soc., 81, 86, 1959.
- B. Baysal, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 8, 529, 1952.
- F. Danusso, D. Sianesi, Chimica e industria, 37, 965, 1955.
- T. Huff, E. Perri, J. Polymer Sci., A1, 1553, 1963.
- T. Huff, E. Perri, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4277, 1960.
- В. Мазурек, Г. П. Буданова, Г. Т. Нестречук, А. В. Меркурьев, Тезисы докладов XIII научной конференции Ин-та высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград, 1965, стр. 27.
- W. G. Bengough, R. A. Thompson, Trans. Faraday Soc., 61, 1735, 1965.
- H. De Vries, Resueil trav. chim., 80, 866, 1961.
- Т. С. Джабиев, Р. Д. Сабирова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 5, 441, 1964.
- D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, J. D. Swanwick, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 1953, 2025.

MECHANISM OF VINYLCHLORIDE POLYMERIZATION WITH CATALYTIC SYSTEM $Ti(OC_4H_9)_4 - Al(iso-C_4H_9)_2Cl$

G. P. Budanova, V. V. Mazurek

Summary

Kinetics of vinylchloride polymerization with $Ti(OC_4H_9)_4Al(iso-C_4H_9)_2Cl$ in heptane at 25° C and kinetics of the catalyst components interaction at the same conditions have been studied. Kinetic equations include reaction of bimolecular termination of active centers. Using dependence of reciprocal degree and rate of polymerization ratio of propagation constant to square root of termination constant has been determined well coinciding with the values at radical vinylchloride polymerization. The results confirm radical mechanism of polymerization. The kinetic scheme of initiation well accounting for the results has been proposed.