

ны  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  для каждого из мономеров); с другой стороны, открывается возможность быстрого расчета величин  $Q$  для одного из мономеров, если известна величина  $Q$  для другого, и величина  $k$ , определенная из условий одного опыта, незначительно отличается от единицы.

Под одним опытом понимается кинетика одного соотношения, снятая во времени с определенным интервалом отбора проб. Число проб соответствует числу точек на рисунке и определяется лишь условиями хроматографирования и может быть достаточно велико.

Поступило в редакцию 16 VI 1969  
*К. А. Макаров, А. Ф. Николаев, А. И. Андреев,  
 Л.Н. Решетова, Г. М. Томашевская,  
 И. А. Булкин*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Макаров, М. Н. Воробьев, А. Ф. Николаев, Е. Сюда, Высокомолек. соед., **Б10**, 757, 1968.

УДК 66.095.26:678.76

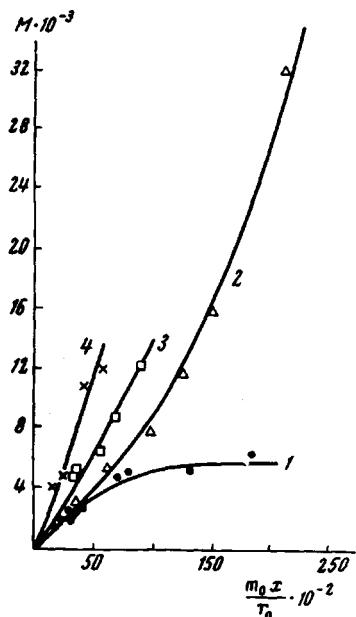
### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА НА МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ЛИТИИ В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Глубокоуважаемый редактор!*

Общеизвестен интерес, который вызывают в последнее время олигомеры и плейномеры различного характера и природы, которые могут быть использованы сами по себе, например в качестве пластификаторов, а также служить полупродуктами для получения различных эластомерных материалов.

В связи с этим представляется особенно заманчивой возможность осуществлять синтез олигомеров и плейномеров, модифицируя определенным образом катализитические системы, уже применяемые в промышленности для синтеза высокомолекулярных полимеров.

Удобными катализаторами для синтеза низкомолекулярных полидиенов и, в частности, полизопрена, оказались щелочные металлы в сочетании с различными алюминийорганическими соединениями. Нами были синтезированы полизопрены разного молекулярного веса от 1000 до 30 000. Полимеризацию осуществляли в запаянных стеклянных ампулах. Катализатором служила дисперсия металлического лития в гексане, а регуляторами моле-

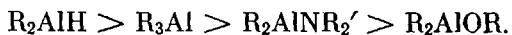


Зависимость молекулярного веса полизопрена от концентрации алюминийорганических соединений; металлический литий 0,023 моля; изопрен 0,4 моля;  $x = 70-80\%$ :

1 —  $HAl(C_4H_9-изо)_2$ ; 2 —  $Al(C_4H_9-изо)_3$ ; 3 —  $Al(C_4H_9-изо)_2N(C_2H_5)_2$ ; 4 —  $Al(C_4H_9-изо)_2OC_4H_9-изо$

кулярного веса — алюминийорганические соединения: триизобутилалюминий, диизобутилалюминийизобутоксид, диизобутилалюминийгидрид и мономицайд  $Al(C_4H_9-изо)_2N(C_2H_5)_2$ , полученный при взаимодействии

$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$  с эквивалентным количеством диэтиламина. Молекулярный вес низкомолекулярных полимеров определяли методом криоскопии или эбулиоскопии; более высокие молекулярные веса рассчитывали по характеристической вязкости. Из рисунка видно, что средний коэффициент полимеризации полученных олигоизопренов является функцией отношения  $m_0x/r_0$ , где  $m_0$  — концентрация мономера,  $r_0$  — концентрация регулятора,  $x$  — степень превращения мономера в полимер, а исследованные алюминийорганические соединения по способности к регулированию молекулярного веса полизопрена располагаются в следующий ряд:



Регулирование молекулярного веса, по всей вероятности, происходит путем обмена полимерными радикалами между растущими полимерными цепями и литийалюминийорганическими соединениями, образующимися при взаимодействии металлического лития, изопрена и алюминийорганического соединения-регулятора [1, 2].

Поступило в редакцию  
6 VI 1969

Г. Н. Петров, О. М. Шибанова

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Петров, Г. Ф. Лисочкин, В. П. Шмагин, О. М. Шибанова. Авт. свид. 224060; Бюлл. изобретений, 1968, № 25.
2. H. Lehmkuhl, Angew. Chem., 78, 675, 1966.

УДК 678.742:678.01:54

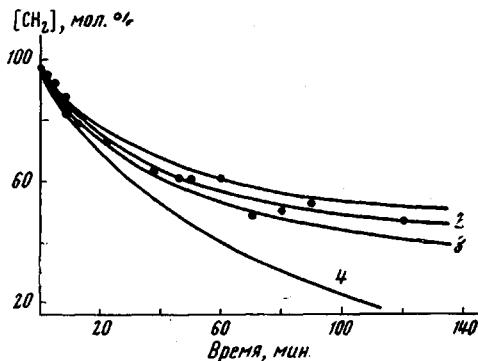
### ЭФФЕКТ СОСЕДНИХ ЗВЕНЬЕВ В ХЛОРИРОВАНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Глубокоуважаемый редактор!

Порядок соседних звеньев может существенно влиять на кинетику и строение продуктов полимераналогичных реакций [1].

При хлорировании полиэтилена группы  $\text{CHCl}$  замедляют хлорирование соседних групп  $\text{CH}_2$ . Поэтому константы скорости хлорирования  $\text{CH}_2$ -групп, находящихся в центре триад  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ,  $\text{CHCl}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$  и  $\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}$ ,  $k_0$ ,  $k_1$  и  $k_2$ , соответственно, должны быть различными.

Расчетные кинетические кривые для соотношений констант скоростей  $k_0 : k_1 : k_2$ , равных  $1 : 0,1 : 0,08$  (1),  $1 : 0,24 : 0,08$  (2),  $1 : 0,5 : 0,08$  (3),  $1 : 1 : 1$  (4). Точки — экспериментальные данные для хлорирования полиэтилена при  $50^\circ$ , концентрации полимера 0,4 вес.% и парциальном давлении  $\text{Cl}_2$  530 мм рт. ст.



Мы изучали кинетику хлорирования полиэтилена в хлорбензоле при  $50^\circ$ . Оказалось, что скорость реакции для однотипных  $\text{CH}_2$ -групп описывается уравнением  $-\frac{d[\text{CH}_2]}{dt} = \text{const} [\text{CH}_2][\text{Cl}_2]$ , однако для реакции в целом порядок по  $\text{CH}_2$ -группам отличен от первого.