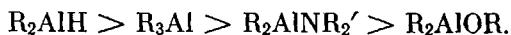


$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$  с эквивалентным количеством диэтиламина. Молекулярный вес низкомолекулярных полимеров определяли методом криоскопии или эбулиоскопии; более высокие молекулярные веса рассчитывали по характеристической вязкости. Из рисунка видно, что средний коэффициент 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

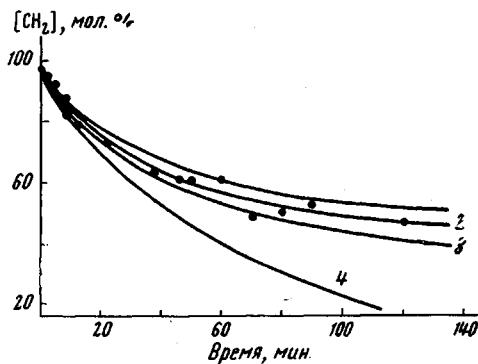
### ЭФФЕКТ СОСЕДНИХ ЗВЕНЬЕВ В ХЛОРИРОВАНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

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 парциальному давлению  $\text{Cl}_2$  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.

По начальным скоростям хлорирования полиэтилена и поливинилхлорида, моделирующих триады  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$  и  $\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}$ , соответственно, были определены индивидуальные константы скорости  $k_0 = 6,07 \cdot 10^{-4}$  и  $k_2 = 0,475 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$ .

Для оценки константы  $k_1$  рассчитывали кинетические кривые хлорирования полиэтилена согласно [2] при различных отношениях  $k_0 : k_1 : k_2$ . Как видно из рисунка,  $k_1 : k_0$  находится в пределах 0,1—0,5. Для точного определения  $k_1$  необходимы дополнительные эксперименты.

Таким образом, в работе впервые определены индивидуальные кинетические константы данной полимераналогичной реакции.

Авторы выражают благодарность Н. А. Платэ за полезное обсуждение.

Поступило в редакцию  
8 VII 1969

Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович,  
И. В. Пастухова, В. А. Агасандян

#### ЛИТЕРАТУРА

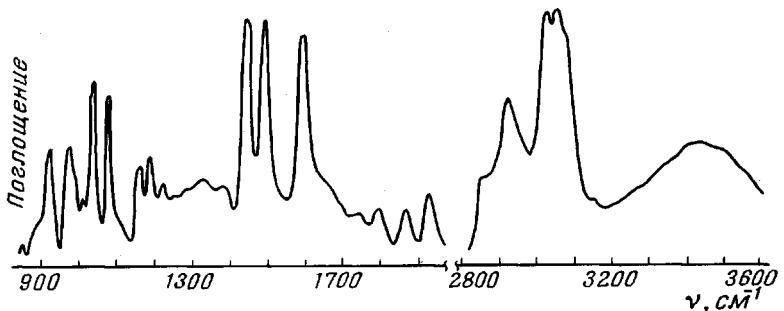
1. Е. М. Феттес, Химические реакции полимеров, изд-во. «Мир», 1967.
2. Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., Б9, 175, 1967.

УДК 66.095.26:678.769

## ОБ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

*Глубокоуважаемый редактор!*

Имеющиеся в литературе данные о полимеризации фенилацетилена (ФА) с применением комплексных металлоорганических [1, 2] и катионных [3] катализаторов, о полимеризации радиационной [4], термической [5, 6] и с применением перекисных инициаторов [7] свидетельствуют о том, что получающиеся полимеры с системой сопряженных связей характеризуются, как правило, низким молекулярным весом ( $M_n = 500-2000$ ). Это объяснялось авторами либо значительным вкладом передачи цепи через



ИК-спектр ПФА

мономер, благодаря наличию в молекуле ФА подвижного атома водорода [7], либо понижением реакционной способности активного центра по мере роста цепи сопряжения [1].

Нами исследовалась полимеризация ФА по анионному механизму с использованием в качестве катализатора  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ . В неполярных растворителях (бензол) ФА на указанной катализитической системе не полимеризуется. Использование в качестве растворителя тетрагидрофурана приводит к образованию низкомолекулярных продуктов ( $\bar{P} = 5-7$ ). Однако полимеризацию ФА удалось осуществить при использовании в качестве