

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

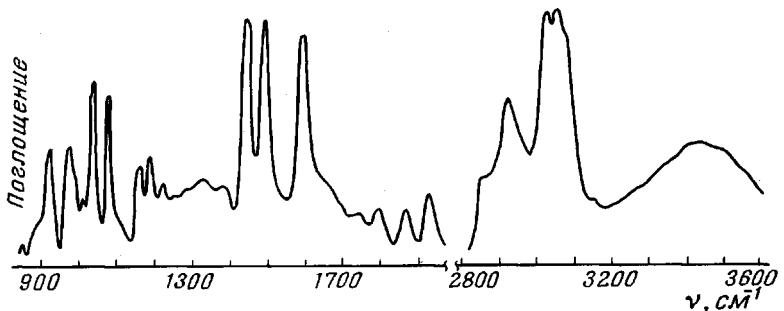
1. Е. М. Феттес, Химические реакции полимеров, изд-во. «Мир», 1967.
2. Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., Б9, 175, 1967.

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

растворителя гексаметанола. Интенсивное фиолетово-черное окрашивание раствора, характерное для анионной полимеризации, свидетельствует о протекании процесса с образованием «живых» полимерных цепей. При концентрации  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  0,11 моль/л и мольном соотношении мономер : катализатор-24 был получен полифенилацетилен (ПФА) с молекулярным весом 2500 (определен криоскопически); конверсия мономера достигала 100 %. Полимер представляет собой порошок оранжевого цвета, растворимый в  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ , ацетоне и других органических растворителях и характеризующийся сигналом ЭПР ( $1,8 \cdot 10^{17} \text{ ПМЧ/г}$ ). ИК-спектр ПФА (рисунок) свидетельствует о наличии сопряженных связей (полоса  $1600 \text{ см}^{-1}$ ) и монозамещенных бензольного кольца. Таким образом, нами впервые осуществлена полимеризация ФА по свободно-анионному механизму.

Поступило в редакцию  
14 VII 1969

*М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов,  
Н. Ф. Зализная, Г. А. Орешкина*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, А. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.
2. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, О. Н. Пирогов, Высокомолек. соед., А9, 1835, 1967.
3. S. Kawahara, H. Noguchi, Makromolek. Chem., 73, 244, 1964.
4. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Высокомолек. соед., 2, 1103, 1960.
5. Р. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомолек. соед., 3, 363, 1961.
6. K. Higashihara, K. Tanimoto, N. Namachi, M. Oiwa, Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 374, 1963.
7. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Го Минь-гао, Высокомолек. соед., 5, 368, 1963.

УДК 66.095.26:678.(742+76)

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДВУХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

*Глубокоуважаемый редактор!*

К настоящему времени в литературе имеется мало данных о полимеризации различных мономеров в присутствии одного  $\text{TiCl}_2$ , хотя известно, что кристаллический  $\text{TiCl}_2$  в определенных, довольно жестких условиях является активным катализатором полимеризации  $\alpha$ -олефинов [1—3]. Сведений о полимеризации стирола и диенов на  $\text{TiCl}_2$ , кроме некоторых патентных данных в литературе не имеется.

Нам удалось получить полимеры  $\alpha$ -олефинов (этилена, стирола) и диенов (бутадиена, изопрена) на одном  $\text{TiCl}_2$  в относительно мягких условиях при комнатной температуре ( $25^\circ$ ) и давлении мономеров ниже атмосферного.

В работе использовали  $\text{TiCl}_2$ , полученный восстановлением  $\text{TiCl}_4$  металлическим титаном [4], с удельной поверхностью после измельчения в вибромельнице и промывки сухим гептаном, равной  $17,3 \text{ м}^2/\text{г}$  (метод БЭТ). Полимеризацию этилена проводили газофазным методом в отсутствие растворителя, стирола — в толуольном растворе. Диеновые мономеры полимеризовали обоими указанными способами. Результаты газофазной полимеризации приведены в табл. 1, а полимеризации в растворе — в табл. 2.

Все мономеры в присутствии  $\text{TiCl}_2$  полимеризуются с меньшей скоростью и образуют более низкомолекулярные продукты, чем на обычных катализаторах Циглера — Натта. При полимеризации бутадиена и изопрена образуются полимеры с преимущественным содержанием 1,4-звеньев.