

Однако в этом случае термостатированную кювету заменяли сосудом Дьюара, в который помещали охлажденный раствор диангидрида и затем быстро вводили раствор диамина; в этот же момент включали кинокамеру, регистрировавшую нарушение равновесия измерительного моста со скоростью 12 кд/сек.

## Выводы

1. Установлено, что наиболее неустойчивыми диангидридами к гидролизу являются диангидриды пиromеллитовой и 3,4,3',4'-difенилсульфонитетракарбоновой кислот.

2. Показано, что скорость сополимеризации диангидридов с диаминами протекает со скоростью, во много раз превышающей скорость гидролиза диангидридов. Эффект гидролиза ангидридных групп занимает незначительное место в общей схеме образования полиамидокислот в растворе.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
7 V 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. W. Frost, J. Kesse, J. Polymer Sci., 8, 1039, 1961.
2. Г. А. Закоцкиков, Г. А. Руженцева, Высокомолек. соед., 8, 1231, 1966.
3. Г. А. Закоцкиков, К. Н. Власова, Г. М. Золотарева, Высокомолек. соед., Б9, 234, 1967.
4. Г. А. Закоцкиков, Г. М. Зубарева, Г. М. Золотарева, Высокомолек. соед., Б9, 837, 1967.

УДК 66.095.264

## О СМЕШАННОМ ХАРАКТЕРЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ СИСТЕМЫ $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

*И. Н. Мешкова, И. Л. Дубникова, Е. И. Визен,  
Н. М. Чирков*

В работе сделана попытка путем анализа кинетических данных о сополимеризации этилена и пропилена в присутствии  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  (ДЭАХ) и данных об однородности этиленпропиленовых сополимеров установить характер катализатора: состоит ли система из однотипных активных центров или является смешанным катализатором.

## Экспериментальная часть

Методика изучения кинетики полимеризации и сополимеризации, характеристики мономеров, растворителя,  $\text{VOCl}_3$  и ДЭАХ были такими же, как и в работе [1].

Фракционирование этиленпропиленовых сополимеров проводили на стеклянной колонке с насадкой ( $d = 0.16 - 0.25 \text{ мм}$ ) методом градиентной элюции при 96°. В качестве растворяющей смеси растворитель — осадитель использовали *n*-ксилол и *n*-бутиanol. Объем растворяющих смесей — 100 мл; количество выделяемых фракций в среднем равно 10.

Фракционный состав сополимеров определен с помощью ИК-спектров [2]\*, молекулярный вес — вискозиметрически [3].

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена типичная скоростная кривая сополимеризации этилена и пропилена в присутствии  $\text{VOCl}_3$  и ДЭАХ. Сополимеризацию проводили в квазистатических условиях; концентрации мономеров, температуру и скорость перемешивания реакционной массы поддерживали по-

\* Спектроскопические измерения выполнены в группе Ю. В. Киссина.

стоянными. Наблюдаемое падение скорости сополимеризации во времени являлось следствием изменения числа активных центров. Для установления закона дезактивации катализитических центров проведен графический анализ скоростных кривых сополимеризации. Кинетические данные были представлены в полулогарифмических координатах  $\lg w - t$ . Как видно из рис. 2 (кривая 1), эта зависимость носит линейный характер лишь через

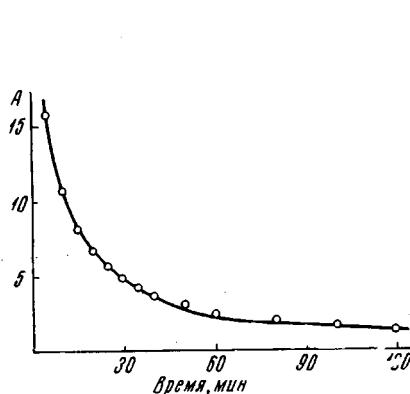


Рис. 1. Кинетическая кривая сополимеризации, 22°,  $[VOCl_3] = 0,13 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[ДЭАХ] = 0,79 \cdot 10^{-3}$  моль/л, давление мономерной смеси 250 мм рт. ст., концентрация  $C_3H_6$  в исходной смеси мономеров 51,3%, объем *n*-гептана 100 мл  
A — скорость сополимеризации  $w \cdot 8,3 \cdot 10^3$  моль  $(C_2H_4 + C_3H_6)$ /мин

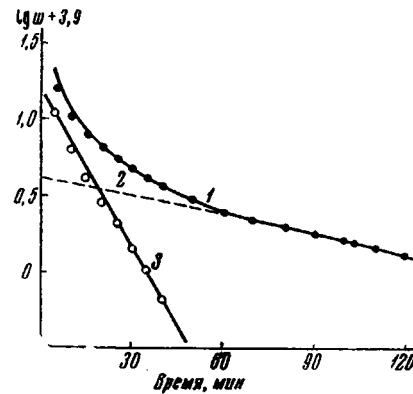


Рис. 2. Полулогарифмическая анафороза кинетической кривой сополимеризации

Полулогарифмические зависимости: 1 —  $\lg w - t$ ; 2 —  $\lg w_2 - t$ ; 3 —  $\lg w_1 - t$

некоторое время после начала сополимеризации. Если предположить, что система  $VOCl_3$  — ДЭАХ является смешанным катализатором, состоящим из двух типов нестабильных активных центров, то, трансформируя линейный участок кривой 1 к нулевому моменту времени, из отсечения прямой 2 на оси ординат по закону реакции первого порядка можно найти величину начальной скорости сополимеризации для наиболее долгоживущих центров ( $w_{02}$ ), а из наклона прямой 2 — константу дезактивации этих центров ( $k_{d2}$ ). Рассматривая наблюдаемую скорость сополимеризации как

#### Выход и состав этиленпропиленовых сополимеров, полученных при различных концентрациях катализатора

(22°, мольное отношение ДЭАХ:  $VOCl_3 = 6 : 1$ , давление мономерной смеси 250 мм рт. ст., содержание  $C_3H_6$  в мономерной смеси 51,3%, объем *n*-гептана 100 мл, продолжительность сополимеризации 2 часа)

Сополимер	$[VOCl_3] \cdot 10^3$ , моль/л	Выход сополимера, г		Содержание низкомолекулярного продукта, вес. %		
		вычислено	найдено	из кинетических данных *		из кривых распределения по составу ***
				из кинетических данных *	из кривых МВР **	
а	0,13	2,05	2,03	63,5	—	53
б	0,27	3,22	2,96	66,6	46	61
в	0,385	3,00	3,02	67,0	57	68
г	0,54	4,01	5,40	73,5	50	68

\* Предполагается, что этот продукт образуется на наиболее стабильных центрах. \*\* Продукт характеризуется интервалом  $[\eta]$  в пределах первого пика на кривых МВР. \*\*\* Содержание  $C_3H_6$  от 70 до 50 мол. %.

сумму скоростей  $w_1$  и  $w_2$ , из зависимостей  $w - t$  и  $\lg w_2 - t$  легко рассчитать значения  $w_1$  в любой момент времени  $t$ . Описанным выше способом была проведена математическая обработка кинетических кривых сополимеризации этилена и пропилена, полученных при различных исходных концентрациях  $\text{VOCl}_3$  и ДЭАХ.

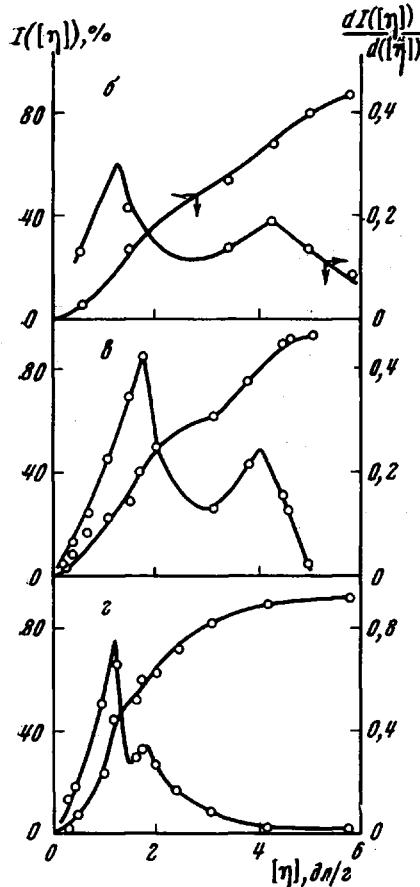


Рис. 3. Интегральные и дифференциальные кривые МВР сополимеров. Обозначения те же, что и в таблице

Было показано, что изменение  $w_1$  во времени происходит также по мономолекулярному закону (см. рис. 2, кривая 3). Константы мономолекулярного распада  $k_{d_1}$  и  $k_{d_2}$  при всех изученных концентрациях компонент катализатора имеют постоянные значения: при  $22^\circ$   $k_{d_1} = 0,126 \pm 0,017 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_{d_2} = 0,013 \pm 0,003 \text{ мин}^{-1}$ . Выходы полимеров, рассчитанные по константам распада и начальным скоростям сополимеризации

$$\text{по уравнению } Q = \int_0^t w_0 e^{-k_{d_1} t} dt + \\ + \int_0^t w_0 e^{-k_{d_2} t} dt \text{ и полученные в опытах,}$$

как видно из таблицы, совпадают с хорошей точностью.

Фракционирование сополимеров показало, что для всей серии исследованных образцов характерно бимодальное молекулярновесовое распределение (МВР). Это находится в соответствии с высказанным предположением о смешанном катализаторе. Кривые МВР представлены в интегральной и дифференциальной формах на рис. 3. Сополимеры обладают композиционной неоднородностью в пределах 40% по мольному содержанию пропиленовых звеньев во фракциях. Из таблицы видно, что с увеличением абсолютных концентра-

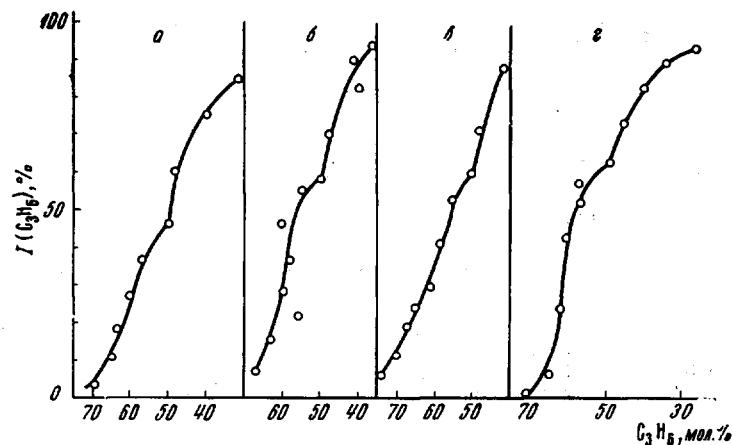


Рис. 4. Интегральные кривые распределения сополимеров по составу. Обозначения те же, что и в таблице

ций компонент катализатора наблюдается увеличение содержания низкомолекулярного продукта, которое в предельном случае составляет около 70% от веса исследуемого образца. На интегральных кривых распределения по составу, представленных в координатах кумулятивный вес фракций — средний состав фракций (рис. 4), наблюдается перегиб, положение которого относительно оси ординат также характеризует увеличение содержания низкомолекулярного продукта. Подобное накопление определенной части продукта в зависимости от условий сополимеризации можно проследить и из кинетических данных (см. таблицу).

### Выводы

1. Анализом кинетических кривых сополимеризации этилена и пропилена показано, что каталитическая система  $\text{VOCl}_3$  — диэтилалюминийхлорид представляет собой смешанный катализатор, состоящий из двух типов нестабильных, мономолекулярно распадающихся центров.

2. Гипотеза о смешанном характере катализатора  $\text{VOCl}_3$  — диэтилалюминийхлорид подтверждена результатами фракционирования сополимеров.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
29 V 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Фирсов, И. Н. Мешкова, Н. Д. Кострова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 8, 1860, 1966.
2. Ю. В. Киссин, И. Т. Попов, Д. М. Лисицын, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Производство шин, резино-технических и асбестотехнических изделий, ЦНИИТНефтехим., 1966, № 7, 22.
3. G. Moraglio, Chim. Ind., 41, 10, 1959.

УДК 678.01:53:678.746

## ВЛИЯНИЕ МЕРКАПТАНОВ НА МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА

*В. М. Беляев, С. В. Смирнова, Э. Е. Иванова,  
В. Ф. Казанская*

В данной работе представлены результаты исследования влияния меркаптанов, имеющих тиольную группу у третичного и первичного углеродных атомов, на молекулярный вес (МВ) и молекулярновесовое распределение (МВР) полистирола, синтезированного в присутствии перекиси бензоила. В литературе отсутствуют сведения по этому вопросу.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служил полистирол, приготовленный блочной полимеризацией в присутствии перекиси бензоила (0,0236 моль/л) и меркаптана (0,0083 моль/л) при  $74 \pm 0,1^\circ$ .

Стирол перед полимеризацией очищали промывкой  $\text{NaOH}$  с последующей сушкой и перегонкой. Для работы отбирали фракцию с температурой кипения  $31^\circ / 10 \text{ мм}$ ,  $n_{D}^{20} 1,5469$ . Чистота перекиси бензоила составляла 99,7%. Меркаптаны очищали перегонкой: для нормального додецилмеркаптана (НДМК) отбирали фракцию с температурой кипения  $160-163^\circ / 5-6 \text{ мм}$ ,  $n_{D}^{20} 1,4590$ , содержание меркаптановой серы 14,0%.

Третичный додецилмеркаптан (ТДМК) состоял из смеси изомеров (1,1,3,3,5,5-гексаметилгексантанол-1 — 60%). При перегонке отбирали фракцию с температурой кипения  $96-97^\circ / 5 \text{ мм}$ ,  $n_{D}^{20} 1,4631$ , содержание меркаптановой серы 14,2%. Определение