

Выводы

Предложен метод расчета активности радикала простого винилового эфира, исходя из «предела полимеризации» и регулярного чередования звеньев мономеров в сополимере.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

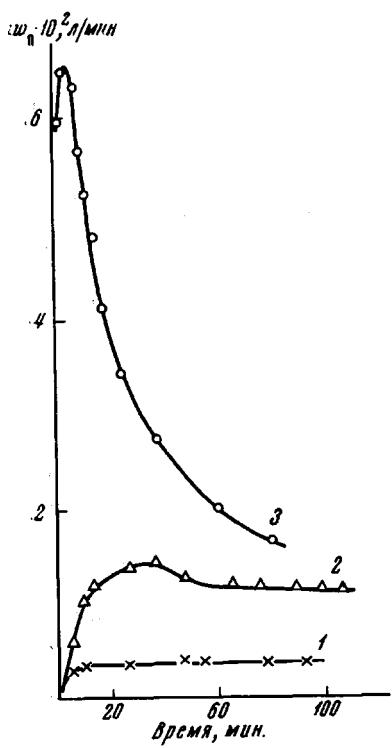
1. А. Д. Абкин, С. С. Медведев и Л. М. Гиндина, Труды 3-й конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 37.
2. А. М. Хомутов, Высокомолек. соед., 5, 1121, 1963.
3. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1595, 1944.
4. Л. М. Гиндина, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
5. Л. М. Гиндина, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
6. F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1529, 1948.
7. Т. А. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 37.

УДК 66.095.264:678.742

АКТИВАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ И АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

*П. Е. Матковский, А. Д. Помогайло, Г. А. Бейхольд,
Н. М. Чирков*

Системы, состоящие из предварительно приготовленных азотсодержащих комплексов VCl_4 , $VOCl_3$, $TiCl_4$ и алюминийорганических соединений, как правило, являются относительно стабильными саморегулирующимися катализаторами полимеризации этилена [1], однако в насыщенных углеводородных растворителях активность их при полимеризации по сравнению с бинарными катализитическими системами весьма незначительна. Нами установлено, что катализаторы такого типа можно активировать введением в систему безводного хлористого алюминия в таком количестве, чтобы отношение $AlCl_3 / MeX_n$ было равно 0,3–8,0 ($MeX_n = VCl_4$, $VOCl_3$, $TiCl_4$). Активирующее действие хлористого алюминия наблюдалось во всех случаях (изучены системы, состоящие из $2VOCl_3 \cdot 3Py$, $VCl_4 \cdot 2Py$, $VOCl_3 \cdot DPu$, $VCl_4 \cdot 2AH$, $VCl_4 \cdot 2AN$, $VCl_4 \cdot 2DAA$, $VCl_4 \cdot 2DMA$, $VOCl_3 \cdot 3DAA$ и диизобутилалюминийхлорида, где Py — пиридин, DPu — α, α -дипиридилил, AH — акрилонитрил, DAA — дигаллиламин, DMA — диметиланилин), однако более заметно проявлялось в случае катализитических систем, приготовленных на основе соединений ванадия. В качестве примера на рисунке приведены результаты, полученные с катализитической системой $VCl_4 \cdot 3AH$.



Влияние хлористого алюминия на кинетику полимеризации этилена в присутствии катализитической системы $VCl_4 \cdot 3AH - Al(C_4H_9-изо)_2Cl$ при 60° . $[C_2H_4] = 0,04$ моль/л; n -гептан — 100 мл; $[VCl_4 \cdot 3AH] = 1,72$ ммоль/л; $Al/V = 5,8$; $[AlCl_3]$ (ммоль/л): 1 — 0; 2 — 5,66; 3 — 11,35

$\text{AlCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_2\text{Cl}$ при изучении полимеризации этилена. Отмеченный эффект обусловлен, по-видимому, тем, что хлористый алюминий, по крайней мере частично, вытесняет соединения переходных металлов из комплексов их с азотсодержащими лигандами. Освобождающиеся соединения переходных металлов взаимодействуют с алюминийорганическими соединениями и образуют активные центры полимеризации. Вследствие того, что реакция перекоординации при температурах $0 - 60^\circ$ и низких соотношениях AlCl_3 : комплекс переходного металла идет относительно медленно, полимеризация протекает с индукционным периодом, а затем длительное время стационарно. При высоких соотношениях $\text{AlCl}_3 / \text{MeX}_n \cdot \text{yD} = 8 - 10$, где $\text{MeX}_n \cdot \text{yD}$ — комплекс MeX_n с лигандами, реакция обмена (перекоординации) происходит настолько быстро, что системы становятся похожими на двухкомпонентный катализатор $\text{MeX}_n - \text{AlR}_2\text{Cl}$ (кривая 3).

Филиал Института химической физики

Поступила в редакцию

АН СССР

9 VII 1968

Институт химии нефти и природных солей

АН КазССР

ЛИТЕРАТУРА

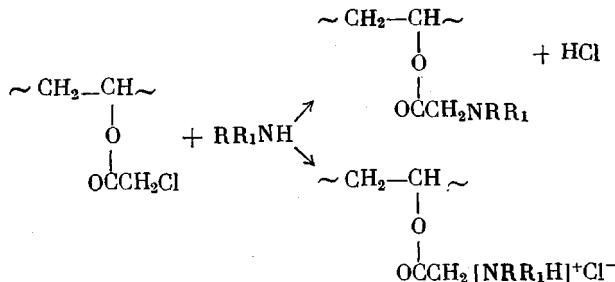
1. А. Д. Помогайло, П. Е. Матковский, Н. Д. Заворожин, Д. В. Сокольский, Г. А. Бейхольд. Докл. АН СССР, 176, 1347, 1967.

УДК 678.743:678.01:54

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ С АМИНАМИ

Е. Н. Ростовский, Н. С. Бондарева

Ранее [1] было установлено, что при взаимодействии поливинилхлорицетата с ароматическими и гидроароматическими (RR_1NH) аминами реакции в зависимости от исходных веществ и условий протекали по схеме:



и наряду с линейными полимерами происходило образование спиральных структур.

Настоящее сообщение посвящено изучению механизма реакций, приводящих к структурированию, а также выяснению роли основности амина.

Исследования, относящиеся к этим вопросам, немногочисленны. В работе [2] указывалось, что сополимер акрилонитрила и винилхлорацетата при обработке в растворе N,N -диметилформамида первичными и вторичными алифатическими аминами теряет растворимость в органических растворителях, однако какие-либо данные о структуре полученных трехмерных продуктов отсутствуют.

Было показано [3] также, что при взаимодействии поли- α -хлорметилакрилата с алифатическими аминами в растворах при 85° наряду с дегидрохлорированием происходит циклизация в цепях полимера, так как было обнаружено только 5—10% двойных связей от общего числа, которое должно было бы получиться в соответствии с количеством выделившегося хлористого водорода. Частичное аминирование полимера наблюдали только при реакции с первичными аминами, с третичными же аминами имело место образование четвертичных аммонийных солей.