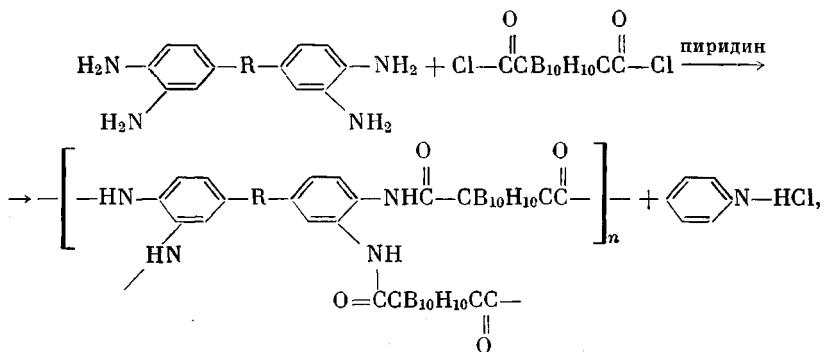
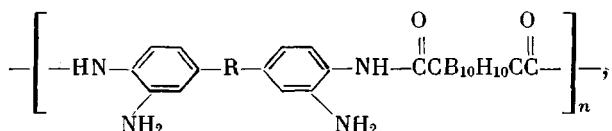


**ВЛИЯНИЕ СОЛЯНОКИСЛОГО ПИРИДИНА НА СТРУКТУРУ
ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ НЕРАВНОВЕСНОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИХЛОРАНГИДРИДА
m-КАРБОРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
С АРОМАТИЧЕСКИМИ ТЕТРАМИНАМИ**

Нами было обнаружено, что при проведении неравновесной поликонденсации дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты с ароматическими тетраминами в растворе пиридина в интервале $-20\text{---}5^\circ$ образуются нерастворимые спиртовые полимеры вследствие одновременного взаимодействия всех аминогрупп тетрамина с дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты по схеме

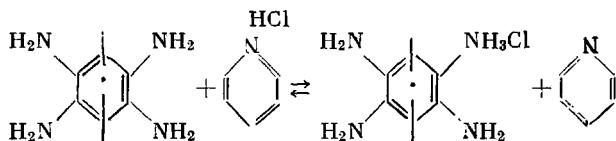


Однако при проведении этой реакции в тех же условиях в присутствии солянокислого пиридина, взятого в количестве 1 моля на моль исходного тетрамина, происходит образование растворимых *m*-карборансодержащих полiamиноамидов



приведенная вязкость которых в растворе *N*-метилпирролидона равна $1,0\text{---}1,2 \text{ дL/g}$. Наличие первичных аминогрупп в этих полимерах установлено присутствием в ИК-спектрах характерной для аминогрупп полосы поглощения в области 3400 cm^{-1} , а также их способностью взаимодействовать с хлорангидридами карбоновых кислот (хлористым бензоилом, хлорангидридом *m*-карборанмонокарбоновой кислоты), ангидридами карбоновых кислот (фталевым, пиromеллитовым) и образовывать солянокислые соли, что подтверждается данными элементного анализа.

Следует предположить, что в присутствии солянокислого пиридина процессу поликонденсации предшествует реакция



В процессе этой реакции изменяется реакционная способность аминогрупп тетрамина, в результате чего эти группы начинают взаимодействовать с дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты избирательно, что и приводит к образованию растворимых полимеров.

B. B. Коршак, Н. И. Бекасова, B. B. Вагин,
A. A. Изынегов

Поступило в редакцию
5 VI 1972

УДК 541.64:547(313.3+35)

О ЧИСЛЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И ВРЕМЕНИ РОСТА
МАКРОМОЛЕКУЛ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА
НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА — НАТТА

Глубокоуважаемый редактор!

Вопрос о числе активных центров и времени роста макромолекул при полимеризации на катализаторах Циглера — Натта обсуждается в обзорах [1, 2]. В большинстве работ был обнаружен существенный рост числа макромолекул (или связей металл — полимер) с увеличением времени полимеризации или выхода продукта (конверсии). Однако полученные из расчетов число центров и время роста макромолекул зависят от использованной модели полимеризации. Если предположить, что инициирование происходит мгновенно, то путем экстраполяции на нулевое время (или нулевой выход) можно получить число активных центров в начале полимеризации, а рост числа макромолекул со временем можно объяснить реакцией передачи цепи. В этом случае получают времена роста макромолекул порядка минут, максимум десятков минут. Существенно большее время роста макромолекул можно получить в предположении, что число активных центров в течение реакции полимеризации увеличивается и передача цепи отсутствует.

В последнем случае независимость от времени или падение скорости полимеризации с ростом конверсии объясняют падением константы скорости роста цепи, например из-за диффузионных затруднений, связанных с нерастворимостью образующегося полимера [3—5].

Якобсон с сотр. [6, 7] обнаружили, что молекулярный вес полипропилена, полученного на каталитической системе $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$, растет с увеличением конверсии. Основываясь на этом факте, подсчитали, что время роста макромолекул τ составляет выше 5 час. при 30° и ~1 час при 70° . Однако их способ определения τ как максимального времени, в течение которого наблюдается рост характеристической вязкости полимера, неправилен с кинетической точки зрения. Если вместе с авторами [6, 7] предположить, что число центров во времени не меняется, то при расчете τ можно пользоваться, например, зависимостью числа макромолекул от времени и определить время, в течение которого число макромолекул N (моль / моль $TiCl_3$) увеличится на величину числа центров с (моль / моль $TiCl_3$). Используя полученные авторами величины выхода полимера Q (г/моль $TiCl_3$), молекулярный вес M_w [6] и коэффициент полидисперсности ($M_w/M_n = 3,46$) [7], получим следующие величины с и т:

| $T, ^\circ C$ | 40 | 50 | 60 | 70 |
|---|-----|-----|-----|-----|
| $c \cdot 10^2, \text{моль}/\text{моль } TiCl_3$ | 1,5 | 1,2 | 1,6 | 2,2 |
| $\tau, \text{мин.}$ | 75 | 30 | 30 | 9 |