

вириальные коэффициенты растворов A_2 , полученные из наклонов графиков концентрационной зависимости интенсивности светорассеяния, изменяются в том же направлении, что и величина $[\eta]/P^{\frac{1}{2}}$. Можно полагать, что причиной свернутости клубков для образца 3 в стироле являются внутримолекулярные водородные связи. Подтверждением этого предположения является поведение растворов при введении в них малых добавок диметилформамида (ДМФА), конкурирующего за водородные связи. Если добавка ДМФА от 2 до 25% в растворы сополимера в МЭК не меняли ни асимметрию светорассеяния, ни относительную вязкость растворов, то для растворов в стироле введение 2% ДМФА приводило к заметному возрастанию их относительной вязкости (для образца 3 в 1,6 раза), что связано, по-видимому, с разворачиванием клубка, поскольку контроль за интенсивностью светорассеяния исключал предположение о явлениях ассоциации.

Таким образом, растворы сополимеров ЭГМА — АК в стироле являются истинными (молекулярными) вплоть до содержания АК 14 мол.%. При содержании АК до 5 мол.% характеристическая вязкость растворов сополимеров мало зависит от термодинамического качества и полярности растворителя. Сопоставление величины $[\eta]/P^{\frac{1}{2}}$ в МЭК и стироле для всех исследованных образцов сополимеров приводит к выводу о малом влиянии содержания АК на размеры молекулярных клубков в МЭК ($\mu=2,75$) и очень сильном в стироле ($\mu=0,12$). При содержании АК 14 мол.% молекулы сополимера ЭГМА — АК в стироле имеют сильно свернутую конформацию.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Satas, R. Michalik, J. Appl. Polymer Sci., **12**, 2371, 1968.
2. B. Vollmert, H. Schoenle, Polymer Preprints, **11**, 508, 1970.
3. Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, Д. А. Малышев, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **A15**, 995, 1973.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах., «Наука», 1964.

УДК 541.64:547 (315.2+25)

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ И $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2$ В ПРИСУТСТВИИ БОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ TiCl_4

Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская

Ранее [1, 2] было показано, что скорость полимеризации бутадиена под действием каталитической системы $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2 - \text{TiCl}_4$ растет с увеличением концентрации TiCl_4 до соотношения $[\text{TiCl}_4]$: $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2]=1$ в случае смешения компонентов катализатора в присутствии мономера (способ 1) и до соотношения, равного 1,5, в случае предварительного выдерживания компонентов катализатора без бутадиена (способ 2). При дальнейшем увеличении концентрации TiCl_4 до соотношения, равного трем, в обоих случаях скорость полимеризации оставалась постоянной. В работе исследовано влияние на этот процесс больших избытков TiCl_4 .

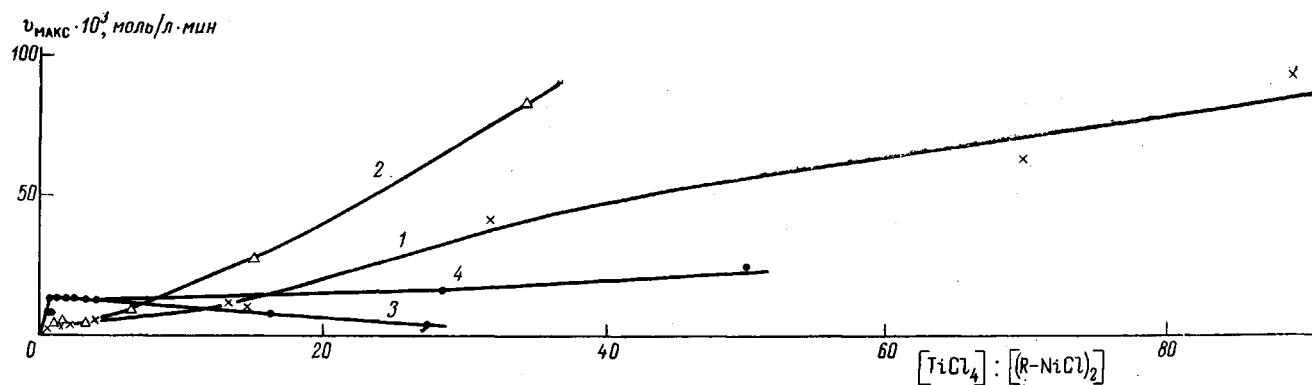


Рис. 1. Зависимость максимальной скорости полимеризации бутадиена от соотношения концентраций компонентов катализатора. Концентрация бутадиена — 2,5 моль/л; концентрация $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCl})_2$ (1, 3, 4) и $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{NiCl})_2$ (2) — 1,5 моль/л:

1, 2—смешение компонентов катализатора в присутствии мономера; 3, 4—продукт взаимодействия компонентов катализатора выдержан без мономера при комнатной температуре свыше 17 час.; 4—катализатор выдержан при соотношении концентраций компонентов, близком к стехиометрическому. Избыток TiCl_4 добавляли вместе с мономером

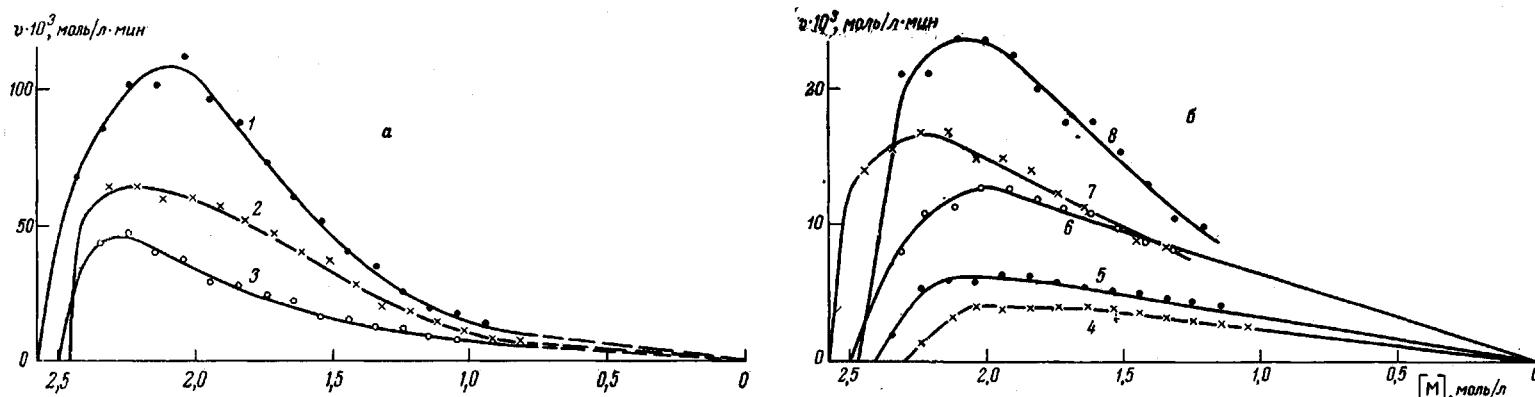


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера $[M]$ в ходе процесса. Начальная концентрация бутадиена в каждом опыте соответствует точке пересечения соответствующей кривой с осью абсцисс; концентрация $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{NiCl})_2 = 1,5$ моль/л; $[\text{TiCl}_4] : [(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCl})_2] = 89,4$ (1); 69,6 (2); 31,6 (3); 27,6 (4); 16,6 (5); 1,78 (6); 30,8 (7); 50,2 (8)

а—смешение компонентов катализатора производилось в присутствии мономера; б—продукт взаимодействия компонентов катализатора выдержан при комнатной температуре свыше 17 час.; 7, 8—катализатор выдержан при соотношении концентраций компонентов, близком к стехиометрическому

Полимеризацию проводили в растворе гептана при 6°. Скорость полимеризации определяли дилатометрически. Методика постановки опытов, способы очистки исходных веществ, а также определения характеристической вязкости и микроструктуры полимеров описаны в [1, 3].

При способе 1 смешания компонентов катализатора увеличение концентрации $TiCl_4$, выше вышеуказанных пределов вызывает значительное увеличение скорости полимеризации (рис. 1). При $[TiCl_4] : [(\pi-C_3H_5NiCl)_2] = 90$ скорость полимеризации возрастает в 20 раз. Аналогичный эффект наблюдается при использовании в качестве катализатора π -пентенилнильхлорида (рис. 1). Увеличение скорости полимеризации сопровождается изменением характера процесса. Если при соотношении компонентов катализатора, близком к единице, по ходу процесса до-

Влияние концентрации $TiCl_4$ на микроструктуру и характеристическую вязкость полибутадиена

($[(\pi-C_3H_5NiCl)_2] = [(\pi-C_5H_9NiCl)_2] = 1,5$ моль/л; концентрация бутадиена — 2,3—2,5 моль/л)

Опыт *, №	Катализатор	$[TiCl_4] : [(\pi NiCl)_2]$	Выход, %	η	Содержание звеньев, %		
					цис-	1,2-	транс-
1	$(\pi-C_3H_5NiCl)_2$	1,03	50	1,08	91,6	1,9	6,5
2		1,98	47	0,85	90	1,5	8,7
3		5,98	68	0,57	86,9	1,7	11,5
4		15,3	69	0,25	84,5	2,1	13,6
5		34,6	69	0,15	83,8	2,4	14
6	$(\pi-C_3H_5NiCl)_2$	1,00	52	1,13	95,1	1,1	3,7
7		1,38	52	0,95	93	1,3	5,8
8		3,64	65	0,82	88,3	1,7	9,9
9		13,4	65	0,28	84,5	2,1	13,3
10		31,6	67	0,16	84,5	1,8	13,6
11		69,6	71	0,16	85,5	1,7	12,8
12		89,4	65	0,17	84,8	2,3	13,1
13		1,78	50	--	95,5	1,1	3,6
14		16,6	60	--	94,6	1,2	4,2
15		27,6	55	--	94,3	1,6	4,2
16		30,8	51	--	92	1,2	6,9
17		50,2	54	--	91	1,4	7,6

* Опыты 1—12 — компоненты катализатора смешивали в присутствии мономера; опыты 13—17 — катализатор выдерживали в отсутствие мономера при комнатной температуре выше 17 час.; опыты 16, 17 — выдерживание катализатора без бутадиена производилось при $[TiCl_4] : [(\pi-C_3H_5NiCl)_2] = 1,57$ (опыт 16) и 1,35 (опыт 17). Избыток $TiCl_4$ добавляли вместе с мономером.

глубоких степеней превращения сохраняется первый порядок реакции по мономеру [1, 3], то при значительных избытках $TiCl_4$ наблюдается более быстрое снижение скорости полимеризации (рис. 2, а). Образующийся полимер содержит несколько меньше цис-звеньев за счет увеличения содержания транс-звеньев (таблица). Характеристическая вязкость полимеров падает по мере увеличения концентрации $TiCl_4$ до значения $[\eta] = 0,16$. Дальнейшее увеличение концентрации $TiCl_4$ не влияет на эту величину (таблица).

Таким образом, значительное увеличение соотношения компонентов катализатора приводит к изменению характера процесса и резкому увеличению скорости полимеризации, что, по-видимому, обусловлено образованием новых, более активных центров полимеризации, обогащенных $TiCl_4$.

Предварительное выдерживание раствора $(\pi-C_3H_5NiCl)_2$ с большим избытком $TiCl_4$ без мономера в течение более 17 час. приводит к снижению скорости полимеризации в несколько раз (рис. 1). При этом в ходе процесса сохраняется первый порядок скорости полимеризации по мономеру

(рис. 2, б). По-видимому, в этом случае имеет место частичное разрушение катализатора. В литературе имеются примеры частичного разрушения катализатора при взаимодействии π-аллильных комплексов с различными электроноакцепторами [4].

Если выдерживание компонентов катализатора проводить при соотношениях, близких к стехиометрическому, а избыток $TiCl_4$ вводить с мономером, скорость полимеризации не снижается. Ее значение даже несколько превышает скорость, наблюдавшуюся при стехиометрическом соотношении концентраций компонентов катализатора (рис. 1). По ходу процесса имеет место отклонение от первого порядка скорости по мономеру (рис. 2, б). Однако в этом случае не наблюдается того значительного влияния избытка $TiCl_4$ на скорость и характер процесса, которое имеет место при смещении компонентов катализатора в присутствии мономера. Микроструктура получаемых полимеров практически не изменяется.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
27 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, Высокомолек. соед., **Б15**, 185, 1973.
2. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **Б10**, 3, 1968.
3. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 185, 1322, 1969.
4. А. Г. Азизов, Т. К. Выдрина, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **195**, 349, 1970.

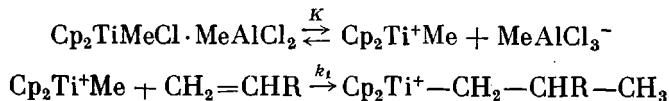
УДК 541.64 : 547 (313.2 + 25)

ВЛИЯНИЕ МАКРОЦЕПИ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(C_5H_5)_2TiCl_2 + (CH_3)_2AlCl$

Н. С. Горькова, Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский

В последнее время появились сообщения о влиянии макромолекул карбоцепных полимеров на кинетику каталитической полимеризации олефинов [1]. Для выяснения возможности влияния макромолекулы на кинетику полимеризации этилена на ранних стадиях в присутствии комплексных катализаторов мы выбрали гомогенную каталитическую систему $Cp_2TiCl_2 + AlMe_2Cl$ ($Cp = C_5H_5$) и изучили полимеризацию этилена в бензол-гептановой и дихлорэтан-гептановой смесях с предварительным инициированием полимеризации в чистом бензole или дихлорэтане.

В работах [2—4] было показано, что каталитический комплекс $Cp_2TiMeCl \cdot MeAlCl_2$ диссоциирует на ионы, которые взаимодействовали с α -олефином по следующей схеме:



Скорость взаимодействия α -олефина с каталитическим комплексом в этом случае соответствовала уравнению $v = k_1 K^{1/2} [A]^{1/2} [M]$ ($[A]$ — концентрация комплекса $Cp_2TiMeCl \cdot MeAlCl_2$, $[M]$ — концентрация мономера).