

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Шусторович, Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи, «Наука», 1967.
 2. Н. А. Попов, Е. М. Шусторович, Ж. структ. химии, 6, 596, 1965.
 3. Е. М. Попов, Г. А. Коган, Успехи химии, 37, 256, 1968.
 4. R. Hoffmann, Tetrahedron, 22, 521, 1966.
 5. А. М. Сладков, В. И. Касаточкин, Ю. П. Кудрявцев, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2697.
 6. А. А. Овчинников, И. И. Украинский, Г. Ф. Квенцель, Успехи физ. н., 108, 81, 1972.
 7. R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39, 1397, 1963.
 8. L. C. Cusachs, J. Chem. Phys., 43, 157, 1965.
 9. H. Longuet-Higgins, L. Salem, Proc. Roy. Soc., A251, 172, 1959.
-

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

А. А. Буняят-заде, Л. Г. Авакян, Э. Л. Булатникова

В литературе весьма ограничены сведения о полимеризации 4-метилпентена-1 (МП) [1, 2]. Цель настоящей работы — исследование кинетических закономерностей полимеризации МП на катализитической системе $TiCl_4$ — (изо- C_4H_9)₃Al в *n*-гептане с использованием хроматографического анализа состава реакционной смеси [3, 4]. Исследовали влияние концен-

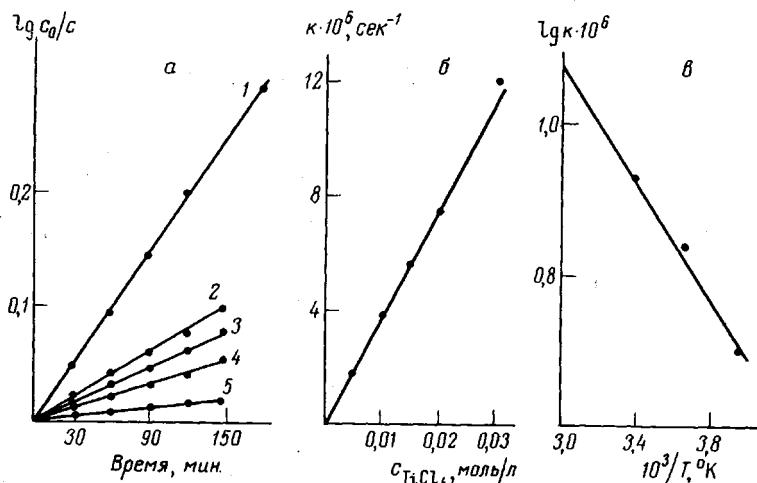


Рис. 1. Зависимости $\lg(c_0/c)$ от времени (а), константы скорости реакции от концентрации $TiCl_4$ (б) и $\lg k$ от обратной температуры (в) при полимеризации МП в *n*-гептане:

а — 50°, концентрация катализатора 0,09 моль/л ($Al : Ti = 3 : 1$); концентрация мономера, моль/л: 1 — 12,4; 2 — 8,9; 3 — 5,3; 4 — 3,5; 5 — 0,08; б — 50°; [МП] = 8,9 и $[(C_4H_9)_3Al] = 0,06$ моль/л; в — [МП] = 8,9, концентрация катализатора 0,09 моль/л ($Al : Ti = 3 : 1$)

трации мономера, температуры и концентрации катализатора на конверсию МП. Порядок реакции по мономеру и по катализатору оказался равным единице (рис. 1, а, б); суммарная энергия активации процесса — 4,35 ккал/моль (рис. 1, в). Среднеквадратичная ошибка воспроизведимости эксперимента по конверсии — 2,4%, а среднеквадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных — $\pm 2,5\%$.

Для расчета констант скорости отдельных стадий полимеризации МП использовали метод, основанный на зависимости молекулярного веса от времени [5].

Известно, что среднечисленная степень полимеризации

$$\bar{P} = \frac{w_p}{w_0} = \frac{k_p c_m n_p}{\sum_{j=1}^n k_{0j} c_{0j}^{\alpha_j}} \quad (1)$$

Чтобы использовать это уравнение для нахождения констант элементарных стадий, необходимо иметь величину коэффициента полидисперсности ПМП, который был определен нами по методике [6] и оказался равным 1,41. С увеличением длины ра-

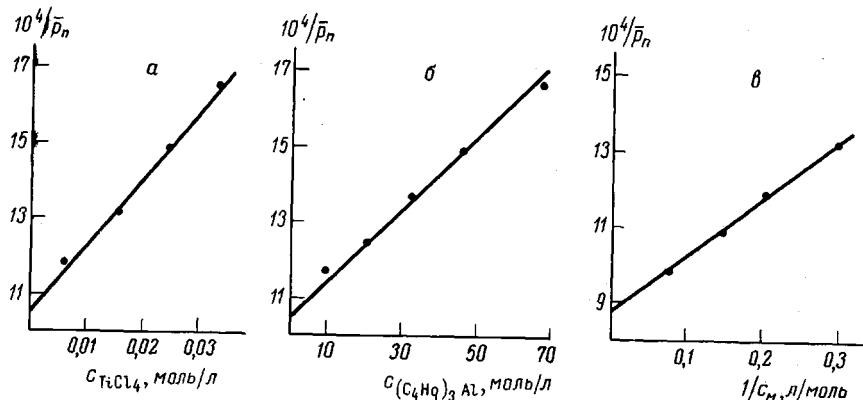


Рис. 2. Зависимость $1 / \bar{P}_n$ от $[TiCl_4]$ (a), $[Al(C_4H_9)_3]$ (b) и $1 / c_M$ (c)

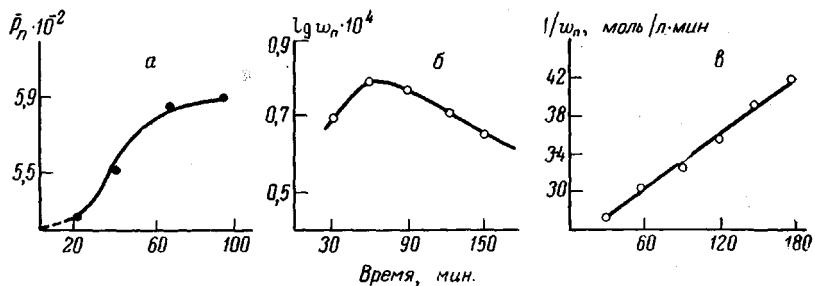


Рис. 3. Зависимость \bar{P}_n (a), $lg w_n$ (б) и $1 / w_n$ (в) от времени

стущей полимерной цепи возрастает вероятность реакций ограничения роста. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предположить следующие реакции ограничения роста цепи: реакция ограничения на титане, передача цепи на мономер, передача цепи на металлалкил или на другие агенты ограничения. Тогда уравнения (1) можно представить в следующем виде:

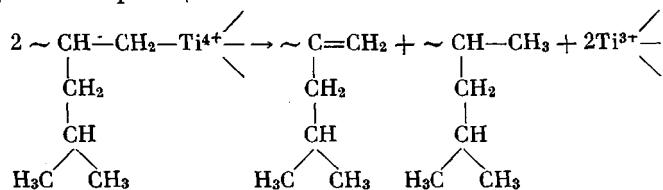
$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_0^M c_M n_p + k_0^{Al} c_{Al} n_p + k_0^{Ti} c_{Ti} n_p + \sum_{j=3}^n k_{0j-3} c_{0j-3}^{\alpha_{j-3}} n_p}{k_p c_m n_p}, \quad (2)$$

где k_0^M , k_0^{Al} , k_0^{Ti} , k_0 — константы скорости ограничения растущей цепи мономеров, алкилалюминием, титанодержащим соединением и другими агентами ограничения; c_m , c_{Al} , c_{Ti} , c_{0j} — их концентрации, α — порядок реакции по j , n_p — число центров роста.

По тангенсам угла наклона полученных прямых на рис. 2 найдены значения величин $k_0^{T_1} / k_p = 2,3 \cdot 10^{-2}$, $k_0^{A_1} / k_p = 0,8 \cdot 10^{-2}$ и $\sum_{j=3}^n k_{0j-3} c_{0j-3}^{a_{j-3}} / k_p =$

$= 3 \cdot 10^{-2}$, а прямая рис. 3, в отсекает от оси ординат отрезок, соответствующий $k_0^m / k_p = 8,5 \cdot 10^{-4}$. Из зависимости средней степени полимеризации МП от времени по углу наклона кривой рис. 3, а в начальный момент времени определена константа роста (из выражения $d\bar{P} / d\tau = k_p c_m$, где τ — время) $k_p = 2500 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$. На основании полученного значения k_p из уравнения $w = k_p n_p c_m$ подсчитано максимальное число центров роста $n_p = 0,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$.

Из сопоставления полученных констант видно, что обрыв наиболее вероятен на соединениях титана. Это, очевидно, обусловлено дезактивацией активных центров через диспропорционирование, включающее восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} по реакции



Для подтверждения предполагаемого механизма дезактивации активных центров исследовали зависимость скорости полимеризации w_p от времени, которая оказалась нелинейной (рис. 3, б), тогда как зависимость $1 / w_p$ от времени имеет линейный характер (рис. 3, в). Это подтверждает бимолекулярный механизм дезактивации активных центров при полимеризации МП на $TiCl_4 - Al$ (изо- C_4H_9)₃ [7].

ВНИИОлефин

Поступила в редакцию
13 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Хо Уиллем, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1391.
- Р. Џ. Тайт, Џ. Д. Макензүе, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, препринт № 2, стр. 259.
- А. Гьюот, Џ. Дэниел, J. Polymer Sci., A1, 2989, 1963.
- А. А. Буняят-заде, Э. Л. Булатникова, Азерб. химич. ж., 4, 37, 1968.
- В. И. Цветкова, А. Н. Фирсов, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 142, 149, 1962.
- А. А. Буняят-заде, Е. А. Осипов, А. Б. Азимова, Высокомолек. соед., А14, 722, 1972.
- А. Д. Помогайло, П. Е. Матковский, Труды Института химии нефти и природных солей АН КазССР, 21, 42, 1970.

УДК 541.64 : 542.952

ДИФФУЗИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

**Б. А. Громов, Ю. А. Зубов, С. Г. Кирюшкин,
А. П. Марьин, Н. Я. Рапопорт, В. И. Селихова,
Ю. А. Шляпников**

Скорость окисления полимера зависит не только от его химической природы, но и от надмолекулярной структуры [1].

Одним из способов изменения структуры полимеров является ориентационная вытяжка. Ориентированные образцы широко применяются в промышленности, поэтому изучение специфики процессов их термоокислительной деструкции представляет большой интерес.