ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVII 1975 № 2

УДК 541.64 : 547(313.2+25)

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА СИСТЕМЕ $TiCl_4$ — $C_2H_5AlCl_2$ В СРЕДЕ ХЛОРИСТОГО ЭТИЛА

П. Е. Матковский, В. Н. Белова, Х.-М. А. Брикенштейн, Ф. С. Дьячковский, З. А. Денисова, Ю. В. Киссин

Показано, что в процессе олигомеризации этилена на системах $TiCl_4$–$C_2H_5AlCl_2$, $Ti(н\text{-}OC_4H_9)_4$–$C_2H_5AlCl_2$ в среде хлористого этила при −20° в результате интенсивной передачи цепи на мономер образуется 50—200 олигомерных цепочек на каждом атоме титана, или 10—50 цепочек в расчете на каждый атом алюминия. Методами ИК-спектроскопии, ПМР, озонолиза и бромирования показано, что получаемые в среде хлористого этила олигомеры характеризуются низкой насыщенностью, превышающей 10 мол.% общего количества олигомерных молекул, и высокой степенью разветвленности, изменяющейся в пределах от 300 до 1000 групп CH_3 на 1000 групп CH_2. Высказаны предположения, что высокая степень разветвленности олигомеров этилена обусловлена изомеризацией мономерных звеньев в процессе роста цепи, а низкая ненасыщенность — ограничением с циклизацией цепи. Приведен ряд доказательств, подтверждающих эти предположения.

Из работ [1—12] следует, что олигомеризация этилена в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов протекает только в среде высокосольватирующих растворителей в присутствии весьма кислых по Льюису катализаторов, которые по составу и свойствам занимают промежуточное положение между анионными, комплексно-металлоорганическими и катионными катализаторами.

Главное отличие этих катализаторов от типичных немодифицированных и модифицированных катализаторов Циглера — Натта состоит в том, что в процессе олигомеризации резко повышается эффективность системы по переходному металлу, а образующиеся продукты имеют низкий молекулярный вес и во всех случаях содержат по одной двойной связи на молекулу олигомера [1—12]. Последнее отличает их от катионных катализаторов, в присутствии которых образуются высокоразветвленные олигомеры этилена, не содержащие винильных, виниленовых и винилиденовых двойных связей.

По характеру и свойствам образующихся продуктов олигомеризация этилена на комплексных катализаторах занимает промежуточное положение между полимеризацией и димеризацией олефинов. В связи с этим возникает задача выяснения общих черт и характерных особенностей элементарных актов, строения и природы активных центров в катализаторах упоминавшихся процессов.

С этой целью нами изучена кинетика и механизм олигомеризации этилена на системах, включающих соединения титана, в среде ароматических, олефиновых, хлорсодержащих и других высокосольватирующих растворителей. Полученные при этом результаты показывают, что молекулярный вес, природа концевых связей, разветвленность и другие свойства олигомерных продуктов в первую очередь определяются природой реакционной среды. Особенно специфично протекает олигомеризация этилена в среде хлористого этила.

Кинетика олигомеризации. Олигомеризация этилена на системе $TiCl_4$—$C_2H_5AlCl_2$ в среде хлористого этила протекает в мягких условиях (от —40 до 0° и давлениях этилена от 0,5 до 5,0 *ат*) с высокими скоростями и выходом олигомера (табл. 1). Повышение мольного соотношения Al : Ti от 1 до 12,0 сопровождается увеличением выхода олигомерных продуктов и максимальной скорости олигомеризации (рис. 1). Выход олигомера и максимальная скорость олигомеризации увеличиваются также с повышением общей концентрации катализатора. Наилучшие результаты по

Таблица 4

Олигомеризация этилена на системе $TiCl_4$ — $C_2H_5AlCl_2$ в среде хлористого этила, —20°

$P_{C_2H_4}$, *ат*	c_{TiCl_4}, *г/л*	Al : Ti	Выход олигомера, *г/л*	Длительность олигомеризации, мин.	*f* **, *моль/моль* Ti	$\overline{M}_n$	Свойства олигомера	
							бромное число, *г* Br_2/100 *г*	плотность, *г/см*³
2,5	2,17	4,0	417	85	65	563	9,1	0,847
2,5	2,17	4,0	193	30	—	—	8,14	0,830
2,5	1,08	8,0	528	190	200	480	—	—
2,5	1,08	12,0	237	45	47	920	6,1	0,846
2,5	1,08	12,0	625	70	180	578	12,0	0,842
2,5	1,08	12,0	397*	95	150	460	—	0,847
2,5	0,54	12,0	188,5	80	45	1500	8,54	—
5,0	0,54	12,0	258	90	55	1700	10,6	—
2,5	0,54	12,0	233*	102	248	342	32,0	—
2,5	1,08	2,0	141,5	85	102	260	—	—
2,5	1,08	4,0	255	125	107	430	9,3	—
8,0	0,54	12,0	225	60	—	—	—	—
1,0	0,54	12,0	113	90			—	—
2,5	0,27	12,0	26,7	30	—	—	—	—

* Температура —40°.
** Эффективность катализатора.

скорости олигомеризации и выходу продуктов получены при осуществлении процесса в интервале температур —20—0°. С понижением температуры ниже —20° выход олигомера и скорость олигомеризации снижаются, а образующиеся при этом олигомеры являются малоразветвленными и содержат по одной двойной связи на молекулу. При температурах ниже —10° система $TiCl_4$—$C_2H_5AlCl_2$ в процессе олигомеризации остается гомогенной. Повышение температуры выше 20° сопровождается снижением активности и эффективности катализатора и образованием больших количеств высокомолекулярного полиэтилена (до 50 вес.% и более). В интервале температур 0—20° в условиях, когда отношение C_2H_5 : Al в сокатализаторе находится в пределах 0,8—1,0 при давлениях до 2,5 *ат*, образуются парафинообразные продукты с молекулярным весом от 800 до 5000. Эффективность катализатора в области оптимальных температур составляет 50—200 олигомерных цепочек на каждый атом Ti или 10—50 цепочек в расчете на каждый атом Al (табл. 1). Наличие катализа по титану и алюминию свидетельствует о том, что в процессе олигомеризации этилена в среде хлористого этила основным актом ограничения является передача цепи на мономер. Этот вывод подтверждается тем, что молекулярный вес олигомеров с повышением давления остается практически неизменным (при —20° повышение давления этилена от 1,0 до 5,0 *ат* сопровождается повышением $\overline{M}_n$ от 1500 до 1700), тогда как выход олигомера и скорость олигомеризации увеличиваются (рис. 2).

Активность каталитической системы $TiCl_4$—$C_2H_5AlCl_2$ в процессе олигомеризации постепенно снижается. Дезактивация катализатора при —20° в среде хлористого этила обусловлена в основном расходованием этилалюминийдихлорида при взаимодействии его с хлористым этилом и эти-

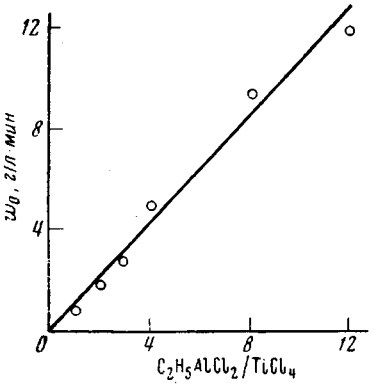


Рис. 1

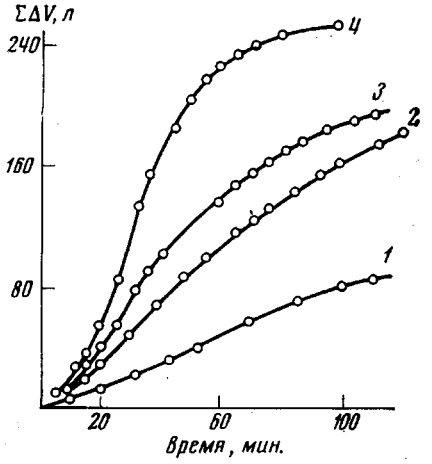


Рис. 3

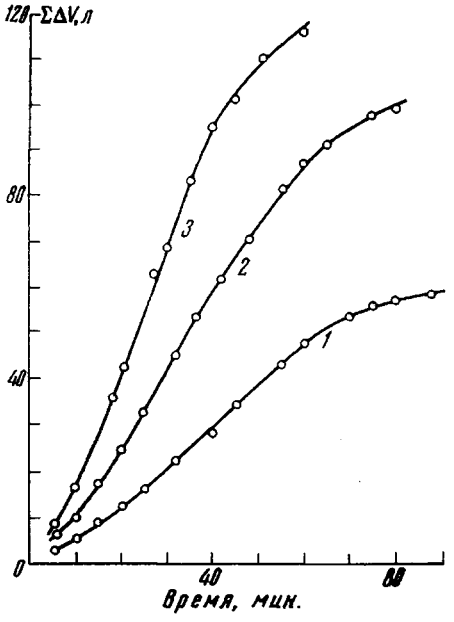


Рис. 2

Рис. 1. Влияние мольного соотношения Al/Ti на максимальную скорость олигомеризации этилена на системе $TiCl_4$ – $C_2H_5AlCl_2$ в среде хлористого этила при –20° и давлении этилена 2,5 *ат*; $TiCl_4$ – 1,08 *г/л*; C_2H_5Cl – 0,6 *л*

Рис. 2. Кинетика олигомеризации этилена на системе $TiCl_4$ – $C_2H_5AlCl_2$ при различных давлениях этилена при –20°; C_2H_5Cl – 0,6 *л*; $TiCl_4$ – 0,54 *г/л*; Al/Ti= =12,0; давление этилена, *ат*: *1* – 1,5; *2* – 2,5; *3* – 5,0; $\Sigma\Delta V$ – количество израсходованного в процессе олигомеризации этилена

Рис. 3. Кинетика олигомеризации этилена на системе $Ti(н\text{-}OC_4H_9)_4$ – $C_2H_5AlCl_2$ в среде хлористого этила при –20°; давление этилена 2,5 *ат*; Al/Ti: *1* – 4,0; *2–3* – 8,0; *4* – 12,0; олигомеризация в опыте *3* проводилась при 0°; [Ti]=0,01 *моль/л*

леном [13]. В модельных условиях в отсутствие $TiCl_4$ показано, что этилалюминийдихлорид под действием хлористого этила дезалкилируется и превращается в треххлористый алюминий. С повышением температуры скорость этой реакции резко возрастает.

Аналогичным образом протекает олигомеризация этилена в среде хлористого этила и на системе $Ti(н\text{-}OC_4H_9)_4$–$C_2H_5AlCl_2$ (рис. 3). Кинетические кривые расход этилена при олигомеризации ($\Sigma\Delta V$) — время имеют S-образный вид. Увеличение скорости олигомеризации на начальном этапе процесса обусловлено, видимо, образованием активных центров при взаимодействии компонентов катализатора между собой и с мономером.

Олигомеры этилена, синтезированные на системах $TiCl_4$–$C_2H_5AlCl_2$ и $Ti(н\text{-}OC_4H_9)_4$–$C_2H_5AlCl_2$, по строению и свойствам практически нераз-

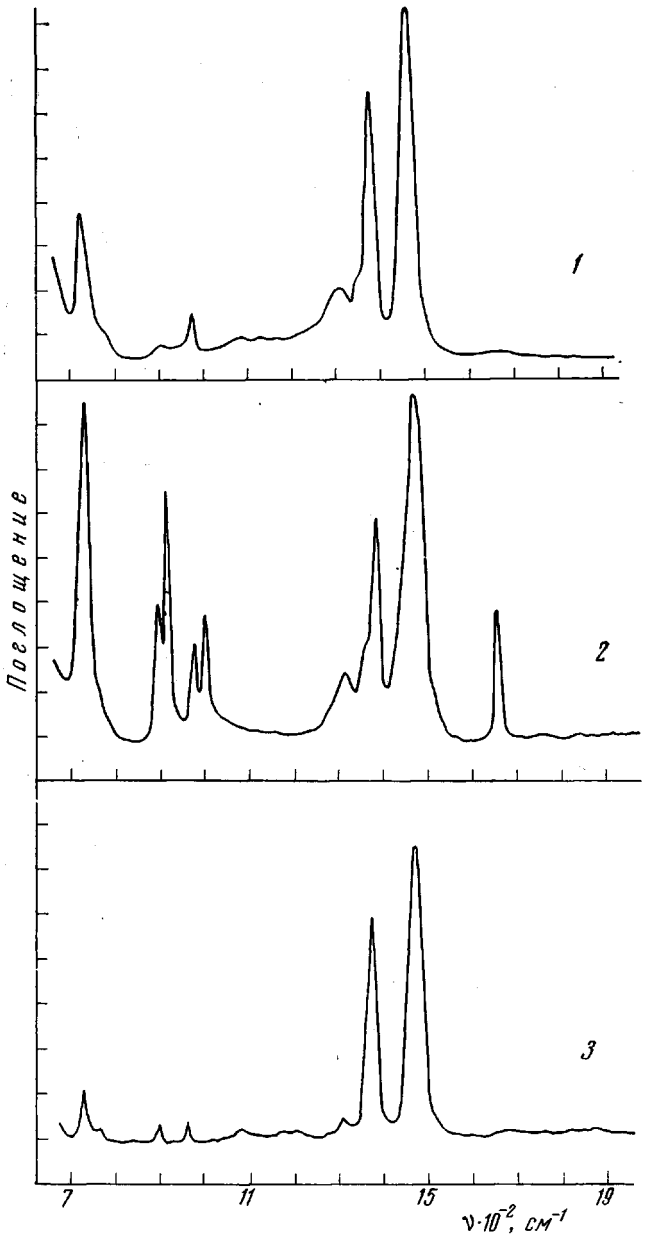


Рис. 4. ИК-спектры олигомеров этилена, синтезированных на системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ в среде хлористого этила (*1*); бензола (*2*) и на $AlCl_3$ в *н*-гептане при 90° (*3*)

личимы. Это свидетельствует о том, что лигандное окружение в исходных соединениях титана не оказывает существенного влияния на свойства активных центров олигомеризации. Видимо, в ходе взаимодействия между компонентами катализатора бутоксильные группы в $Ti(н\text{-}OC_4H_9)_4$ замещаются атомами хлора, в результате чего образуются активные центры, идентичные по строению активным центрам системы $TiCl_4—C_2H_5AlCl_2$.

Добавки треххлористого алюминия к системам на основе $TiCl_4$ снижают скорость восстановительных процессов и позволяют в широких пределах регулировать молекулярный вес и разветвленность олигомерных про-

дуктов. Молекулярный вес олигомеров снижается также при уменьшении мольного соотношения $C_2H_5AlCl_2 : TiCl_4$ (табл. 1).

Тетрагидрофуран, бутиловый спирт и тетрабутоксититан в количествах, соизмеримых с количеством катализатора, а также водород и ацетилен (до 2 об.% в мономере) при −20° ингибируют олигомеризацию этилена. Введение в зону реакции небольших количеств бензола резко увеличивает скорость дезактивации катализатора, видимо, вследствие повышения скорости превращения этилалюминийдихлорида в треххлористый алюминий.

Строение цепи олигомеров этилена. Бромные числа, значения которых не превышают 12 *г* Br_2 на 100 г олигомера, данные озонолиза олигомеров, а также изучение их ИК-спектров, свидетельствуют о насыщенном характере продуктов, синтезированных на системе $TiCl_4—C_2H_5AlCl_2$ в среде хлористого этила. По данным указанных методов, в зависимости от условий синтеза только около 10 мол.% олигомерных молекул содержат три- или тетразамещенные двойные связи, которые не видны в ИК-спектрах олигомеров, но обнаруживаются при бромировании или озонировании образцов. Тетразамещенный характер оставшихся двойных связей подтверждается относительно низкой скоростью их озонирования, а также появлением широкой полосы в области 560—600 $см^{-1}$ в ИК-спектрах бромированных олигомеров. В отличие от этого в ИК-спектрах олигомеров, синтезированных на системе $TiCl_4—C_2H_5AlCl_2$ в бензоле, содержатся интенсивные полосы 890, 915, 970, 995 и 1645 $см^{-1}$, характеризующие различные типы двойных связей. Продукты, синтезированные в среде хлористого этила, так же как и катионные олигомеры, полученные с треххлористым алюминием в *н*-гептане при 90—100°, содержат некоторое количество олигомерных молекул с *транс*-винилиденовой ненасыщенностью (рис. 4). Об этом свидетельствует полоса 970 $см^{-1}$ в ИК-спектрах указанных олигомеров.

В ИК-спектрах олигомеров (рис. 4) можно выделить также ряд полос, характеризующих структуру алкильных групп заместителей. К ним относятся полосы 1460—1465 $см^{-1}$ (наложение полос ножничных колебаний групп CH_2 и асимметричных деформационных колебаний групп CH_3), 1380 $см^{-1}$ (симметричные деформационные колебания метильной группы), дублет 1366—1385 $см^{-1}$, типичный для изопропильных групп (гем-диметильных групп в основной цепи), присутствующий наряду с изолированными метильными группами, а также полоса при 720 $см^{-1}$, определяемая деформационными маятниковыми колебаниями метиленовых групп в последовательности $-(—CH_2—)—_n$. Отсутствие дублета при 722—725 $см^{-1}$, характерного для кристаллических этиленовых олигомеров, а также слабая интенсивность полосы при 720 $см^{-1}$ свидетельствует об отсутствии длинных последовательностей, состоящих только из метиленовых групп. Боковые ответвления представляют собой преимущественно метильные группы; этильные и пропильные группы не обнаружены. В ИК-спектрах олигомеров, синтезированных на системе $TiCl_4—C_2H_5AlCl_2$ в среде хлористого этила и на $AlCl_3$ в *н*-гептане, нет полос 737 и 772 $см^{-1}$, характеризующих эти группы [14].

Количественный анализ ИК-спектров олигомеров показывает, что на каждые 2—4 углеродные атома в основной цепи приходится одно разветвление (табл. 2). По общему строению цепи и по степени разветвленности олигомеры, полученные на комплексных металлоорганических катализаторах в среде хлористого этила, практически не отличаются от катионных олигомеров этилена. Последние характеризуются несколько большей разветвленностью, достигающей 1000 метильных групп на 1000 метиленовых групп. Результаты количественного анализа ИК-спектров олигомеров находятся в полном соответствии с результатами изучения структуры цепи олигомеров методом ПМР (рис. 5). Резонансное поглощение в спектрах ПМР в области 8,75 и 9,15 м.д. (внутренним стандартом служил тетраметилсилан) соответствует резонансам протонов метиленовой и метильной

Таблица 2

Влияние условий синтеза на разветвленность и насыщенность олигомеров этилена

Катализатор	Растворитель	T, °C	Бромное число, $\frac{г\ Br_2}{100\ г}$	$\frac{CH_3}{1000\ CH_2}$	$\frac{C=C}{1000\ CH_2}$
$TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$	C_2H_5Cl	−30—0	<12	300—650	<10
$TiCl_4 - AlCl_3 - Sn(C_2H_5)_4$	C_2H_5Cl	0—60	4—12	400—900	5—15
$Ti(н\text{-}OC_4H_9)_4 - C_2H_5AlCl_2$	C_2H_5Cl	−30—0	<12	350—600	<10
$AlCl_3$	$н\text{-}C_7H_{16}$	90	5—7	850—1000	5—15
$TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$	C_6H_6	0—60	70—120	60—300	20—100

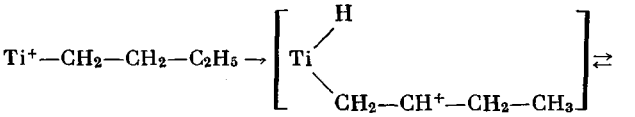
групп соответственно. Очевидно, что олигомеры этилена, синтезированные в среде хлористого этила или в присутствии $AlCl_3$ в *н*-гептане, характеризуются более высокой степенью разветвленности, чем олигомеры этилена, синтезированные в бензоле.

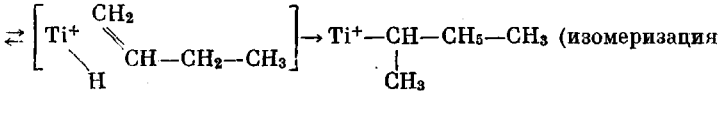
Высокая разветвленность цепи этих олигомеров подтверждается низкой плотностью (0,74—0,85 *г/см*^{3} при 20°) и низкой температурой их застывания (от —15 до —47°), которая при линейном характере цепи для олигомеров с молекулярным весом 300 должна была бы превышать 20°. Термолюминесцентным методом установлено, что олигомеры, синтезированные в среде хлористого этила, стеклуются при температурах от —87 до —103°. Олигомеры, синтезированные в присутствии бензола в среде хлористого этила на системе $TiCl_4$—$C_2H_5AlCl_2$, согласно данным ИК-спектрального анализа продуктов олигомеризации, содержат моно-, ди- и тризамещенные ароматические кольца, входящие в олигомерную молекулу в актах ограничения цепи. Низкая ненасыщенность олигомеров этилена, полученных в присутствии ацетилена, свидетельствует о том, что ацетилен в изученных условиях не соолигомеризуется с этиленом.

Механизм олигомеризации. Исследование олигомеров, выделенных на ранних стадиях процесса, показало, что в продуктах реакции отсутствуют олигомерные молекулы, содержащие винильные или винилиденовые группы. При олигомеризации этилена в указанных выше условиях бутены в газовой фазе не были обнаружены. В совокупности эти наблюдения привели нас к выводу о том, что высокая разветвленность цепи олигомерных молекул определяется изомеризацией мономерных звеньев, связанных непосредственно с активным центром в процессе роста цепи, а не соолигомеризацией этилена с первично образовавшимися олефинами. Если это предположение справедливо, то механизм олигомеризации этилена с изомеризацией цепи в процессе роста с учетом имеющихся данных о структуре активных центров [1—3, 6—8, 12] может быть представлен следующей упрощенной схемой:

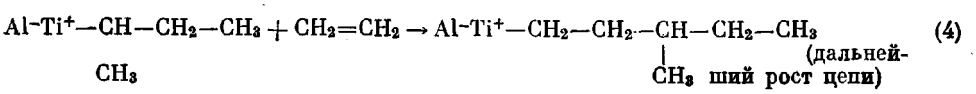
$$TiCl_4 + C_2H_5AlCl_2 \rightarrow C_2H_5Ti^+Cl_2AlCl_4^- (Al^-Ti^+ - C_2H_5) \quad (1)$$

$$Al^-Ti^+ - C_2H_5 + CH_2=CH_2 \rightarrow Al^-Ti^+ - CH_2 - CH_2 - C_2H_5 \text{ (рост цепи)} \quad (2)$$

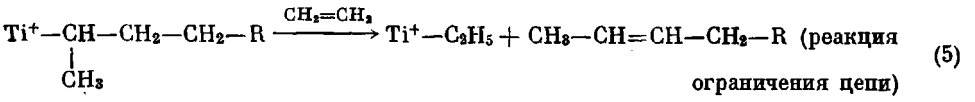




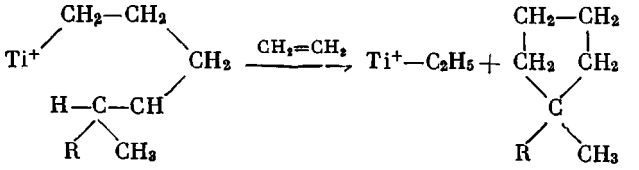
(3)



(4)



(5)



(6)

Получен ряд других доказательств, подтверждающих этот механизм. В частности, установлено, что олигомеры пропилена, полученные на этой

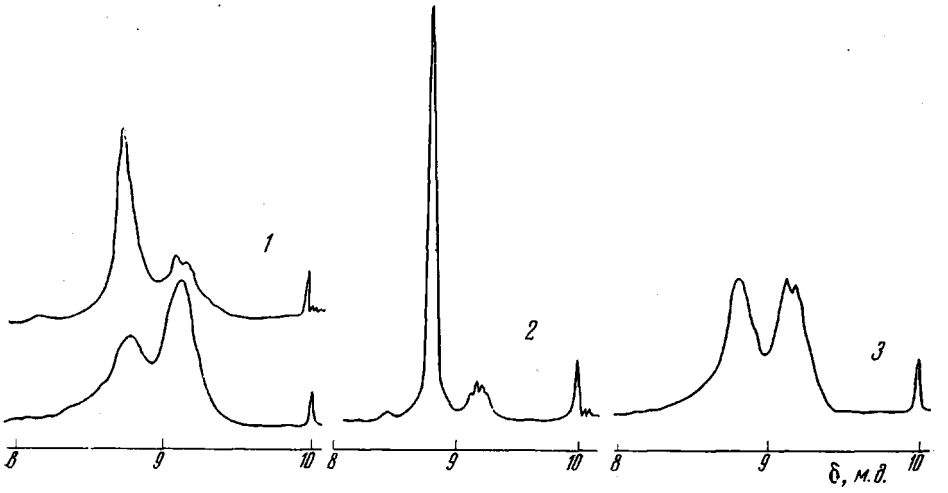


Рис. 5

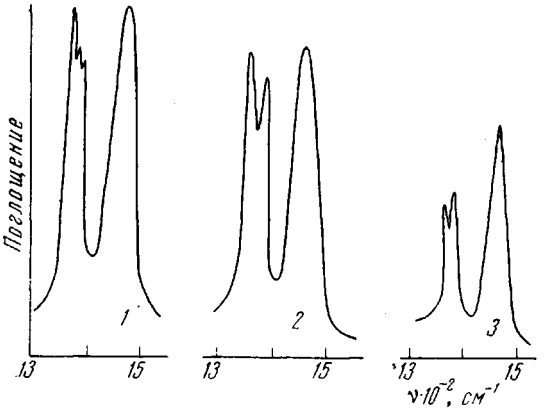


Рис. 6

Рис. 5. Спектры ПМР олигомеров этилена, синтезированных на системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ в среде хлористого этила (*1*); бензола (*2*) и с $AlCl_3$ в *н*-гептане (*3*)

Рис. 6. ИК-спектры олигомеров изобутилена, полученных на системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ (*1*) и в присутствии $TiCl_4$ (*2*); *3* – ИК-спектр олигомера этилена, синтезированного на системе $TiCl_4 - AlCl_3 - Sn(C_2H_5)_4$ в среде хлористого этила при 0°

же системе, содержат этильные группы, а олигомеры изобутилена и сооли-гомеры изобутилена с этиленом — фрагменты $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, представляющие собой изомеризованные пропиленовые и изобутиленовые

звенья соответственно. Под действием треххлористого алюминия в описанных выше условиях этилен не олигомеризуется, и поэтому можно полагать, что в актах роста цепи принимают участие алкилтитановые соединения или их комплексы.

В реакциях изомеризации цепи в процессе ее роста принимают участие соединения алюминия, о чем свидетельствуют следующие данные. Нами установлено, что олигомеры изобутилена, полученные с системой $TiCl_4$ — $C_2H_5AlCl_2$, содержат изомеризованные звенья изобутилена, тогда как олигомеры, синтезированные в присутствии $TiCl_4$, таких структур не содержат (группа полос в области 1380 $см^{-1}$) (рис. 6). Изомеризующая активность этих систем настолько велика, что при олигомеризации этилена в среде хлористого этила в определенных условиях происходит миграция не только гидрид-иона, но и метильных групп, о чем свидетельствует присутствие *бис*-геминальных метильных групп в олигомерах этилена (рис. 6). Однако контрольные опыты с линейными углеводородами (*н*-декан, *н*-$C_{17}H_{36}$) показали, что система $TiCl_4$—$C_2H_5AlCl_2$ в указанных выше условиях не является катализатором изомеризации насыщенных углеводородов. С другой стороны, в условиях, когда на системе $TiCl_4$—$AlCl_3$—$Sn(C_2H_5)_4$ образуются высокоразветвленные насыщенные олигомеры, в присутствии системы $TiCl_5$—$Sn(C_2H_5)_4$ этилен превращается в высокомолекулярный полиэтилен. Это также свидетельствует о том, что в реакциях передачи цепи на мономер и изомеризации цепи в процессе ее роста, сопровождающихся переносом гидрид-иона, важную роль играет сокатализатор, причем, чем выше его кислотность по Льюису, тем более интенсивно протекают процессы изомеризации и ограничения цепи. В системе $TiCl_4$—$Sn(C_2H_5)_4$ алюминийорганические соединения отсутствуют, и поэтому образуется полиэтилен, а не олигомер.

Совокупность полученных результатов свидетельствует о полифункциональном характере активных центров, вследствие чего процесс олигомеризации характеризуется признаками, присущими как комплексным металлоорганическим, так и катионным катализаторам. При этом основные свойства олигомеров этилена, синтезированных на системе $TiCl_4$—$C_2H_5AlCl_2$ в среде хлористого этила (разветвленность, низкая степень остаточной ненасыщенности, молекулярный вес, алкилирование бензола), более соответствуют катионному механизму олигомеризации, чем анионно-координационному.

Это вполне объяснимо с позиций предложенного выше механизма. Легко заметить, что в основе актов изомеризации и ограничения цепи в процессе олигомеризации лежит миграция гидрид-иона к положительно заряженному атому титана, а затем к молекуле этилена в активном центре. Этому акту благоприятствует поляризация комплекса, приводящая в пределе к образованию положительно заряженного иона титана. Частота переносов гидрид-иона возрастает с увеличением полярности реакционной среды и повышением стабильности противоиона ($AlCl_4^- > AlRCl_3^- > AlR_2Cl_2^-$).

Низкая ненасыщенность продуктов олигомеризации, отсутствие хлора в олигомере и наличие катализа по сокатализатору (до 50 цепочек в расчете на каждый атом алюминия) привели нас к выводу о том, что ограничение происходит путем циклизации по схеме (6). Реакции такого типа характерны для катионных процессов. Однако в отличие от чисто катионных реакций, рост цепи на активных центрах применяемого нами катализатора происходит путем внедрения молекул этилена по связи Ti—C. Промежуточно образующиеся гидридные формы активных центров, видимо, чрезвычайно реакционноспособны как в реакциях с этиленом, так и в реакциях с высшими олефинами.

Линейная зависимость максимальной скорости олигомеризации от концентрации катализатора свидетельствует о том, что в актах роста цепи принимают участие контактные или сольватно-разделенные ионные пары, а в реакциях ограничения — ионы. В этом смысле олигомеризация этилена

на системе $TiCl_4$—$C_2H_5AlCl_2$ имеет ряд аналогий с катионной олигомеризацией. С более общих позиций, кроме формальной аналогии можно увидеть аналогию по существу. Для этого необходимо только принять, что в ряд с такими катионоактивными частицами, как карбоний, оксоний, аммоний, фосфоний и т. д. можно поставить титан и, возможно, другие элементы, образующие катионы. Этот вывод позволяет объяснить рассмотренные выше особенности олигомеризации этилена, отличительными чертами которой являются: рост цепи по связи Ti—C, изомеризация цепи в процессе ее роста и высокая скорость ограничения цепи с регенерацией активного центра.

Для обоснования высказанных здесь предположений о механизме элементарных актов олигомеризации этилена с изомеризацией цепи в процессе ее роста необходимы дальнейшие исследования.

В заключение отметим, что этиленовые олигомеры, получаемые на системе $TiCl_4$—$C_2H_5AlCl_2$ в среде хлористого этила, могут найти применение в качестве синтетических масел разнообразного назначения, пластификаторов и т. п.

Олигомеризация этилена изучалась в стальном (1Х18Н10Т) термостатированном реакторе при постоянном давлении и интенсивном перемешивании. Методика олигомеризации в среде хлористого этила и установка описаны ранее [15, 16]. В работе использовали свежеперегнанные растворители (хлористый этил, бензол, *н*-гептан), очищенные в соответствии с [16, 17]. По данным хроматографического анализа, дополнительно очищенный и осушенный молекулярными ситами этилен практически не содержал посторонних примесей. Изобутилен содержал около 0,5 об.% бутенов. Технический ацетилен перед употреблением подвергали многократной температурной перегонке. Технический водород, содержащий не более 0,5 об.% посторонних примесей, использовали без дополнительной очистки. Влажность хлористого этила не превышала 0,001 вес.%. Тетрагидрофуран очищали обычным способом [17], а затем дважды перегоняли над натриевой проволокой. Бутиловый спирт и тетрабутоксититан перед употреблением перегоняли. Процесс олигомеризации обрывали добавлением метанола. После выгрузки реакционной массы из реактора хлористый этил отгоняли, а олигомер отмывали этиловым спиртом и водой до нейтральной реакции на ион хлора, после чего его сушили молекулярными ситами, гидридом кальция или натриевой проволокой и изучали свойства.

Молекулярный вес олигомеров определяли методом криоскопии. ИК-спектры олигомеров записаны на ИК-спектрофотометре UR-10 в области 700—1900 $см^{-1}$. Разветвленность и ненасыщенность олигомеров рассчитывали по формулам $CH_3/1000\ CH_2 = 188\,D_{1380}/D_{720}$; $CH_3/1000\ CH_2 = 508/(D_{1460}/D_{1380} - 1{,}03)$; *транс*-$CH{=}CH-/1000\ CH_2 = 19\,D_{970}/D_{720}$, которые получены при следующих значениях экспериментально найденных коэффициентов экстинкции ($л/моль \cdot см$): $K_{720}^{CH_2} = 2{,}46$; $K_{1380}^{CH_3} = 13{,}1$; $K_{1460}^{CH_2} = 6{,}66$; $K_{1460}^{CH_3} = 13{,}5$; $K_{970}^{транс\text{-}CH=CH-} = 129$. Стандартом для определения химических сдвигов по спектрам ПМР служил тетраметилсилан. Спектры ПМР 10—20%-ных растворов олигомеров в четыреххлористом углероде записаны на спектрометрах С-60 и JNM МН-100 Г. В. Лагодзинской и В. Л. Бердинским, за что авторы выражают им искреннюю признательность. Мы благодарны также Д. М. Лисицыну за определение ненасыщенности олигомеров методом озонолиза.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Bestian, E. Prinz*, Пат. США 2907805, 1959.
2. *H. Bestian, K. Clauss, H. Jensen, E. Prinz*, Angew. Chemie, *74*, 955, 1962.
3. *H. Bestian, K. Clauss*, Angew. Chemie, *75*, 1068, 1963.
4. *O. T. Onsager, H. Wang, U. Blindheim*, Helv. chim. acta, *52*, 187, 196, 215, 224, 230, 1969.
5. *В. Ш. Фельдблюм, Н. В. Обещалова*, Успехи химии, *37*, 1835, 1968; Ж. органич. химии, *6*, 213, 1970; Нефтехимия, *8*, 533, 1968; *7*, 380, 1967.
6. *H. Hocker, K. Saeki*, Makromolek. Chem., *148*, 107, 1971.
7. *H. T. White, A. W. Langer, Jr.*, Пат. США 3168588, 1965; 3474157, 1969; 3441630, 1969.

8. *A. W. Langer, Jr.* J. Macromolec. Sci., *A4*, 755, 1970.
9. Пат. ФРГ 2041487, 1970; 1948992, 1969; пат. США 3472910, 1969.
10. Пат. ФРГ 2044343, 1970.
11. *G. Henrici-Olive, S. Olive,* Angew. Chemie, Internat. Edit. in Engl., *9*, 243, 1970; Angew. Chemie, *82*, 255, 1970; *83*, 121, 1971.
12. *K. Kuhlein, K. Clauss,* Makromolek. Chem., *155*, 145, 1972.
13. *П. Е. Матковский, Л. Н. Руссиян, Л. С. Салакатова, А. И. Вольперт, Х.-М. А. Брикенштейн, Н. М. Чирков*, Ж. общ. химии, *41*, 2507, 1971.
14. *Г. Шелл*, Химия и технол. полимеров, 1967, 53.
15. *О. Н. Пирогов, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков*, Высокомолек. соед., *5*, 715, 1963.
16. *Г. П. Белов, Н. Б. Богомолова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков*, Кинетика и катализ, *8*, 265, 1967.
17. *А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тупс*, Органические растворители, «Мир», 1968.