

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1977

УДК 541(64+24) : 547(256.2+313.2)

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛИГОМЕРОВ ЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ НА СИСТЕМЕ $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ В БЕНЗОЛЕ

Матковский Р. Е., Иржак В. И., Дьячковский Ф. С.

На основе анализа кинетической модели процесса олигомеризации этилена в квазистационарном приближении получены аналитические выражения функции и первых трех моментов ММР олигомеров этилена и произведено сопоставление расчетных и экспериментально определяемых характеристик ММР.

Процессы полимеризации олефинов на комплексных катализаторах в большинстве случаев протекают гетерофазно. В ходе гетерофазной полимеризации растущие макромолекулы участвуют в структурообразовании, и процесс в целом во многом зависит от тепло- и массопереноса [1, 2]. Характеристики ММР образующихся при этом полимеров определяются не только совокупностью элементарных актов процессов роста и ограничения цепи, но и воздействием образовавшейся части макромолекулы на свойства активного центра [3—5]. Это приводит к зависимости констант скоростей элементарных актов от длины цепи. Многие из гомогенных и коллоидно-дисперсных, а также практически все гетерогенные катализаторы полимеризации олефинов являются полицентровыми. Полицентровый характер комплексных катализаторов определяется главным образом тем, что в состав активных центров входят алкильные производные переходных металлов в различных степенях окисления, а в случае гетерогенных катализаторов — энергетической и структурно-геометрической неоднородностью поверхности катализатора [6—8]. Кинетические свойства различных активных центров, характеризуемые набором констант скоростей элементарных актов, существенно различаются. Это проявляется в том, что образующиеся гомополимеры характеризуются четко выраженным би- или полимодальным ММР и различной стереорегулярностью макромолекул, а сополимеры — композиционной неоднородностью [9].

Таким образом, видно, что количественный кинетический анализ результатов изучения ММР полимеров, полученных в присутствии комплексных катализаторов, затрудняется необходимостью учета влияния макрофизических процессов на полимеризацию, полицентровым характером комплексных катализаторов, а также недостаточно высокой точностью существующих методов установления ММР полидисперсных высокомолекулярных полиолефинов [10].

При изучении ММР олигомеров этилена, представляющих собой смеси высших α -олефинов $C_4 - C_{36}$ с четным числом углеродных атомов, упомянутые затруднения не имеют места: олигомеризация этилена в присутствии гомогенных моноцентровых комплексных катализаторов (например, $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$) протекает гомофазно, а разработанный недавно хроматографический метод нахождения ММР [11] позволяет воспроиз-

водить и с высокой точностью определять в продуктах олигомеризации содержание индивидуальных олефинов.

Поэтому изучение кинетических закономерностей и механизма элементарных актов олигомеризации, а также строения и ММР продуктов олигомеризации этилена представляет интерес для решения некоторых теоретических вопросов каталитической полимеризации олефинов, которые трудно решать на примере гетерофазных процессов.

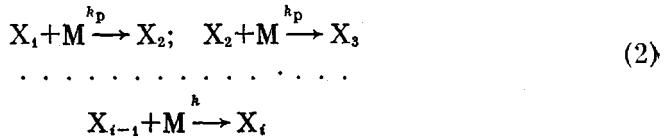
В данной работе на основе анализа кинетической модели процесса олигомеризации этилена в квазистационарном приближении нами получены аналитические выражения функции и первых трех моментов ММР олигомеров этилена и произведено сопоставление расчетных и экспериментально определяемых характеристик ММР.

Модель реакции. В соответствии с опубликованными результатами исследования кинетических закономерностей и механизма элементарных актов олигомеризации [12–16] кинетическая модель процесса олигомеризации этилена на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ в среде ароматических растворителей в интервале температур 10–30° включает следующие реакции.

1. Образование активных центров X_i в результате алкилирования четыреххлористого титана (A) этилалюминийдихлоридом (B)



2. Рост цепи путем многократного внедрения этилена (M) по $Ti-C$ -связи в активных центрах $X_1, X_2, X_3, \dots, X_i(RTiCl_3 \cdot AlCl_3)$

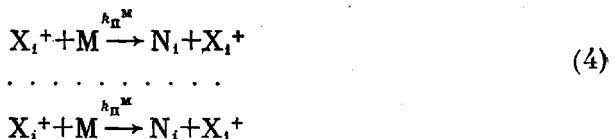


Реакционная способность активного центра в реакциях роста, передачи и обрыва цепи, начиная с $Ti-C_2H_5$, видимо, не зависит от длины алкильной группы. Выполнимость этого условия в рассматриваемом случае не ограничена гетерофазностью (или гель-эффектом), так как олигомеризация до самых высоких глубин превращения протекает гомофазно.

3. Электролитическая диссоциация активных центров на ионы



4. Передача цепи на мономер и образование молекул α -олефинов (N_i). При температурах 10–30° и давлениях этилена, превышающих 20 ат, α -олефины практически не участвуют в реакциях ограничения цепи и соолигомеризации с этиленом [12–16]. В результате изучения механизма реакции ограничения цепи было установлено, что передача цепи на мономер происходит на алкилированном положительно заряженном ионе титана (X_i^+):



5. В отсутствие мономера (при старении катализатора) и в процессе олигомеризации в системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ происходит не только обра-

зование, но и дезактивация активных центров по реакции первого порядка



где k_a , k_p , k_{p^m} , k_d — константы скоростей реакций алкилирования TiCl_4 , этилалюминийдихлоридом, роста цепи, передачи цепи на мономер и дезактивации активных центров соответственно; K_1 — константа равновесия электролитической диссоциации комплекса $\text{RTiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ на ионы $\text{RTi}^+ \text{Cl}_2(\text{X}_i^+)$ и $\text{AlCl}_4^- (\text{A}^-)$; i — число звеньев этилена в цепи.

В ходе олигомеризации этилена образуется до 2000 олигомерных молекул в расчете на каждый атом титана f (или около 250 молекул на каждый атом алюминия) в катализаторе. Высокая эффективность катализатора свидетельствует об интенсивных процессах передачи цепи с регенерацией активных центров. Из приведенной схемы процесса видно, что общая концентрация активных

центров $\sum_{i=1} X_i$ может изменяться

только в реакциях катализатора (1) и (5).

Олигомеризация этилена на системе $\text{TiCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ в интервале температур $10 - 30^\circ$ в среде бензола после непродолжительного индукционного периода ($10 - 30$ мин.) протекает с постоянной скоростью. Выдерживание катализатора в отсутствие мономера в указанных выше условиях в течение $10 - 30$ мин. позволяет устранить индукционный период (рис. 1). Протекание олигомеризации с постоянной скоростью свидетельствует о том, что число активных центров и их природа в процессе олигомеризации не меняются. Это возможно только в том случае, когда скорость образования активных центров w_a равна скорости их дезактивации w_d .

Функция MMP. Из схем реакции (1) — (5) видно, что в любой момент времени t в процессе олигомеризации в зоне реакции присутствуют растущие активные центры X_i , активные центры временно прекратившие рост в результате электролитической диссоциации X_i^+ и олигомерные молекулы N_i , образовавшиеся в актах передачи цепи на мономер.

Кинетику образования и расходования X_i , X_i^+ и N_i , исходя из схемы олигомеризации, можно описать следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX_1}{d\tau} &= k_a \cdot AB - X_1 \\ \frac{dX_2}{d\tau} &= X_1 - X_2 - k_d \cdot X_2 \\ \dots & \dots \dots \dots \\ \frac{dX_i}{d\tau} &= X_{i-1} - X_i - k_d \cdot X_i \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

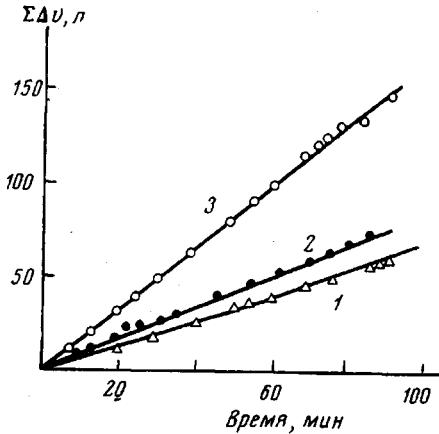


Рис. 1. Кинетика расходования этилена в процессе олигомеризации его на системе $\text{TiCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ в бензоле при 20° ; $\text{C}_6\text{H}_6 = 0,2 \text{ M}$; давление этилена 25 ат; $\text{Al/Ti} = 8,0$; TiCl_4 , г/л: 1 — 0,25—0,30; 2 — 0,5; 3 — 1,0. Старение системы в отсутствие этилена — 20 мин.

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX_1^+}{d\tau} &= -\varepsilon X_1^+ + \varepsilon \sum_{i=1}^{\infty} X_i^+ \\ \frac{dX_2^+}{d\tau} &= -\varepsilon X_2^+ \\ \dots & \quad \dots \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX_i^+}{d\tau} &= -\varepsilon X_i^+ \\ \frac{dN_i}{d\tau} &= \varepsilon X_i^+, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где

$$\tau = k_p M t \quad (9)$$

$$\varepsilon = k_{pi}^M / k_p \quad (10)$$

$$k_a^* = k_a / k_p M; \quad k_d^* = k_d / k_p M.$$

Принимая во внимание реакцию (3), легко показать, что

$$X_i^+ = \beta X_i, \quad (11)$$

где

$$\beta = \sqrt{K_i / X_0}; \quad X_0 = \sum_{i=1}^{\infty} X_i \quad (12)$$

Обозначая

$$R_i = X_i + X_i^+ \quad (13)$$

и учитывая выражение (11), получим

$$R_i = (1 + \beta) X_i \quad (14)$$

Кроме того, видно, что

$$\frac{dR_i}{d\tau} = \frac{dX_i}{d\tau} + \frac{dX_i^+}{d\tau} \quad (15)$$

Подставляя в уравнение (15) значения его членов для всех i в соответствии с системой уравнений (6) и (7) и с учетом принятых обозначений, после несложных преобразований получим

$$(1 + \beta) \frac{dX_1}{d\tau} = \varepsilon \beta X_0 + k_a^* AB - (1 + \varepsilon \beta + k_d^*) X_1 \quad (16)$$

$$(1 + \beta) \frac{dX_i}{d\tau} = X_{i-1} - (1 + \varepsilon \beta + k_d^*) X_i$$

При стационарном протекании олигомеризации соотношение скоростей реакций образования и дезактивации активных центров определяет значение квазистационарной концентрации активных центров, но практически не влияет на характеристики ММР образующихся продуктов.

Видно, что учет этих особенностей процесса олигомеризации позволяет упростить задачу и переписать систему (16) в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} (1 + \beta) \frac{dX_1}{d\tau} &= \varepsilon \beta X_0 - (1 + \varepsilon \beta) X_1 \\ \dots & \quad \dots \\ (1 + \beta) \frac{dX_i}{d\tau} &= X_{i-1} - (1 + \varepsilon \beta) X_i \end{aligned} \right\}$$

Эту систему дифференциальных уравнений можно решать с помощью производящих функций. Для этого каждое из уравнений последней системы умножим на g, g^2, \dots, g^i , где g — некоторое значение производной функции соответственно, и сложим почленно левые и правые части всех уравнений

$$(1+\beta) \frac{d}{d\tau} \sum_{i=1}^{\infty} X_i g^i = \varepsilon \beta X_0 g - (1+\varepsilon \beta) \sum_{i=1}^{\infty} X_i g^i + g \sum_{i=1}^{\infty} X_i g^i \quad (17)$$

Вводя производящие функции

$$Y = \sum_{i=1}^{\infty} X_i g^i \quad (18)$$

и

$$Z = \sum_{i=1}^{\infty} N_i g^i \quad (19)$$

после необходимых преобразований из выражения (17), получим

$$Y = \frac{(g-1)X_0g}{g-1-\varepsilon\beta} \exp\left(\frac{g-1-\varepsilon\beta}{1+\beta}\tau\right) - \frac{\varepsilon\beta X_0 g}{g-1-\varepsilon\beta}, \quad (20)$$

а из выражений (8), (11), (18) и (19) найдем взаимосвязь между Z и Y :

$$\frac{dZ}{d\tau} = \varepsilon \beta Y \quad (21)$$

После подстановки выражения (20) в (21) и интегрирования находим

$$Z = \varepsilon \beta X_0 g \left\{ \frac{(g-1)(1+\beta)}{(g-1-\varepsilon\beta)^2} \left[\exp\left(\frac{g-1-\varepsilon\beta}{1+\varepsilon}\tau\right) - 1 \right] - \frac{\varepsilon\beta\tau}{g-1-\varepsilon\beta} \right\} \quad (22)$$

Из уравнения (22) видно, что при $\tau \rightarrow \infty$

$$Z = \frac{(\varepsilon\beta)^2 X_0 \tau g}{1+\varepsilon\beta-g} \quad (23)$$

Функция (23) имеет вид суммы геометрической прогрессии, которая разлагается в ряд

$$Z = \frac{ag}{b-g} = a \frac{(g/b)}{1-(g/b)} = a \sum_{i=1}^{\infty} (g/b)^i, \quad (24)$$

где

$$a = \varepsilon^2 \beta^2 X_0 \tau; \quad b = (1+\varepsilon\beta) \quad (25)$$

Сравнивая выражение (24) с (19), легко заметить, что

$$N_i = ab^{-i} \quad (26)$$

Это и есть функция числового распределения продуктов олигомеризации этилена по степеням олигомеризации.

С учетом обозначений в выражениях (25)

$$N_i = \frac{(\varepsilon\beta)^2 X_0 \tau}{(1+\varepsilon\beta)^i} \quad (27)$$

Принимая во внимание выражения (9), (10), (12) и (27), функцию распределения можно записать в следующем, более удобном для сопоставления с экспериментальными данными виде:

$$\lg N_i = \lg \frac{k_{\pi}^m}{k_p} k_{\pi}^m K_i M t - i \lg \left(1 + \frac{k_{\pi}^m}{k_p} \sqrt{\frac{K_i}{X_0}} \right) \quad (28)$$

В этом уравнении в соответствии с условием стационарности

$$X_0 = \frac{k_a}{k_d} AB \quad (29)$$

Из рис. 2 видно, что экспериментально получаемые кривые ММР олигомеров этилена хорошо спрямляются в координатах уравнения (28). При этом спрямление кривых ММР олигомеров, полученных при различных концентрациях катализатора, дает веер линий, наклон которых к оси абсцисс i зависит от исходной концентрации катализатора, а отсечение на оси ординат равно постоянной величине. В полном соответствии с экспериментальными данными это свидетельствует о том, что с повышением концентраций катализатора в продуктах олигомеризации должна все более возрастать мольная доля олефинов с большей длиной цепи и уменьшаться мольная доля бутена, гексена и октена.

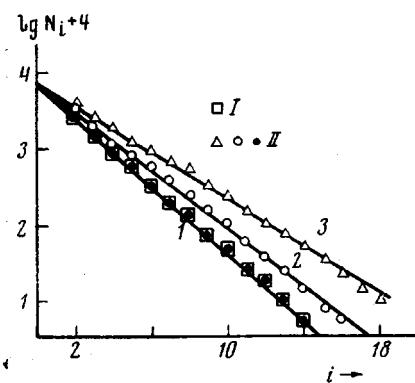


Рис. 2. Полулогарифмические аноморфозы дифференциальных кривых численного распределения по степеням олигомеризации i олефинов, полученных при различных концентрациях катализатора

Система $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$; бензол — 0,2 л; температура 20°; давление этилена 25 ат; $Al/Ti = 8,0$; $TiCl_4$, г/кг: I — 0,25; II — 0,5; III — 1,0. Старение системы в отсутствие этилена 20 мин.; длительность олигомеризации 90 мин. I — расчет по уравнению (43); II — экспериментальные данные

рассчитать среднечисленную \bar{P}_n и средневесовую \bar{P}_w степени олигомеризации, а также коэффициент полидисперсности γ .

Нулевой момент распределения λ_0 (число олигомерных молекул в единице объема) в соответствии с определением найдем из соотношения

$$\lambda_0 = \sum_{i=1}^{\infty} N_i \quad (30)$$

или

$$\lambda_0 = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(\varepsilon\beta)^2 X_0 \tau}{(1+\varepsilon\beta)^i} = \frac{(\varepsilon\beta)^2 X_0 \tau}{(1+\varepsilon\beta)} \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{1}{1+\varepsilon\beta} \right)^{i-1} \quad (31)$$

Поскольку $1/(1+\varepsilon\beta) < 1$, то функция (31) представляет собой степенной сходящийся ряд (ряд геометрической прогрессии). После несложных преобразований получаем

$$\lambda_0 = \varepsilon\beta X_0 \tau \quad (32)$$

или

$$\lambda_0 = k_{n^M} M K_1^{0.5} X_0^{0.5} t \quad (33)$$

Первый момент распределения λ_1 (масса олигомера в единице объема) определяется уравнением

$$\lambda_1 = \sum_{i=1}^{\infty} i N_i \quad (34)$$

В соответствии с уравнением (27), уравнение (34) можно записать в следующем виде:

$$\lambda_1 = \frac{(\varepsilon\beta) X_0 \tau}{(1+\varepsilon\beta)} \sum_{i=1}^{\infty} i \left(\frac{1}{1+\varepsilon\beta} \right)^{i-1} = \frac{(\varepsilon\beta)^2 X_0 \tau}{(1+\varepsilon\beta)} \frac{d}{dg} \sum_{i=1}^{\infty} g^i, \quad (35)$$

где $g = 1/(1+\varepsilon\beta) < 1$.

Из уравнения (35) находим

$$\lambda_1 = X_0 \tau (1+\varepsilon\beta) \quad (36)$$

или

$$\lambda_1 = k_p M X_0 t + k_{n^M} M K_1^{0.5} X_0^{0.5} t \quad (37)$$

Уравнение (37) наглядно отражает специфику олигомеризации, которая состоит в том, что олигомеризация является цепной неразветвленной реакцией с очень малой длиной материальной цепи. В связи с этим расход мономера (второй член в уравнении (37)) в актах передачи соизмерим с расходом мономера в актах роста цепи (первый член в уравнении (37)).

Второй момент распределения имеет вид

$$\lambda_2 = \sum_{i=1}^{\infty} i^2 N_i = (\varepsilon\beta)^2 X_0 \tau \sum_{i=1}^{\infty} i^2 \left(\frac{1}{1+\varepsilon\beta} \right)^i \quad (38)$$

После громоздких стандартных преобразований получаем

$$\lambda_2 = \frac{X_0 \tau (1+\varepsilon\beta) (2+\varepsilon\beta)}{\varepsilon\beta} \quad (39)$$

Из уравнений (32), (36) и (39) находим

$$\bar{P}_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = 1 + \frac{1}{\varepsilon\beta} = 1 + \frac{k_p}{k_{n^M}} \frac{1}{\sqrt{K_1}} X_0^{0.5} \quad (40)$$

$$\bar{P}_w = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} i N_i} = 1 + \frac{2}{\varepsilon\beta} = 1 + \frac{k_p}{k_{n^M}} \frac{2}{\sqrt{K_1}} X_0^{0.5} \quad (41)$$

и

$$\chi = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{2+\varepsilon\beta}{1+\varepsilon\beta} = 2 - \frac{1}{\bar{P}_n} \quad (42)$$

Обсуждение результатов. Уравнения (40) и (41) отражают зависимость среднечисленной и средневесовой степени олигомеризации от концентрации катализатора и константы равновесия электролитической диссоциации (т. е. «качества среды»).

Подставляя в эти уравнения значение X_0 из уравнения (29) для случая олигомеризации этилена в квазистационарных условиях, получим

$$\bar{P}_n = 1 + \frac{k_p}{k_{n^M}} \left(\frac{k_a}{K_1 k_d} \right)^{0.5} A^{0.5} B^{0.5} \quad (43)$$

$$\bar{P}_w = 1 + \frac{k_p}{k_{n^M}} \left(\frac{4k_a}{K_1 k_d} \right)^{0.5} A^{0.5} B^{0.5} \quad (44)$$

Данные о зависимости \bar{P}_n продуктов олигомеризации этилена на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ от K_1 и концентрации $TiCl_4$ в координатах уравнения (43) (рис. 3, 4) подтверждают его выполнимость и справедливость предположения о квазистационарном характере процесса олигомеризации. Однако из таблицы видно, что экспериментально наблюдаемые и вычисленные

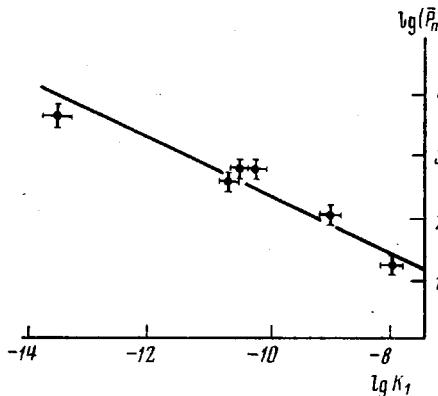


Рис. 3

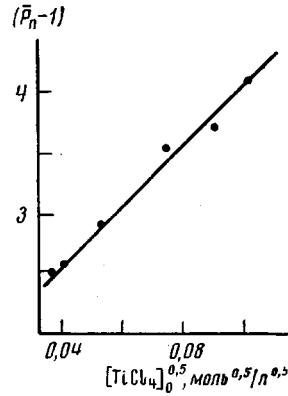


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость \bar{P}_n олигомеров этилена, полученных в смесях бензола с *n*-гептаном от константы равновесия электролитической диссоциации комплекса $C_2H_5TiCl_3 \cdot AlCl_3$ на ионы K_1 в координатах преобразованной в логарифмическую форму уравнения (43). Система $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$; $TiCl_4 = 0.8$ г/л; $Al/Ti = 8.0$; 40° ; давление этилена 6,0 ат

Рис. 4. Зависимость \bar{P}_n олигомеров этилена, полученных в бензole на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ от концентрации $TiCl_4$ в координатах уравнения (43). Условия опытов см. подпись к рис. 1

по уравнению (42) значения коэффициентов полидисперсности существенно различаются. Обусловлено это, видимо, тем, что при нахождении моментов ММР суммирование производилось по i от единицы, а не от двух. Продуктом олигомеризации при $i=1$ является этилен. Он образуется в ак-

Влияние концентрации катализатора на характеристики ММР продуктов олигомеризации этилена в бензole (0.2 л) при 20° ($Al/Ti=8.0$; давление этилена 25 ат; длительность реакции 90 мин.)

TiCl ₄ г/л	C _n /Ti моль/л	Эксперимент			Расчет γ по уравнению	
		\bar{P}_n	\bar{P}_w	γ	(42)	(46)
2,0	0,0105	185	5,1	6,44	1,27	1,804
1,5	0,0079	290	4,71	6,40	1,35	1,788
1,0	0,00525	327	4,54	6,02	1,33	1,78
0,5	0,00263	657	3,92	5,00	1,27	1,745
0,3	0,00158	800	3,57	4,67	1,32	1,72
0,25	0,00131	1000	3,51	4,65	1,33	1,715

так передачи цепи с активного центра, содержащего этильную группу на мономер: $C_2^+H_5Ti^+Cl_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2^+H_4 + C_2H_5Ti^+Cl_2$.

Эти акты предложено называть «холостыми актами» [17]. Из функции ММР (уравнение (27)) следует, что количество холостых актов N_1 определяется следующим соотношением:

$$N_1 = \frac{(\varepsilon\beta)^2 X_0 \tau}{(1+\varepsilon\beta)} \quad (45)$$

Поскольку при экспериментальном определении \bar{P}_n , \bar{P}_v и γ количество их не учитывается, то в значения λ_0 , λ_1 и λ_2 необходимо внести поправку на N_1 (например, $\lambda_0^* = \lambda_0 - N_1$). После соответствующих преобразований находим исправленные значения λ_0^* , λ_1^* , λ_2^* , \bar{P}_n^* и \bar{P}_v^* , а затем и γ^* :

$$\gamma^* = 2 - \frac{3}{\bar{P}_n} + \frac{2}{\bar{P}_n^2}, \quad (46)$$

где γ^* — исправленное значение коэффициента полидисперсности, а \bar{P}_n — экспериментально определяемое значение среднечисленной степени олигомеризации.

Из таблицы видно, что рассчитанные по уравнению (46) значения γ^* находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Полученная ранее информация о количественных характеристиках элементарных актов процесса олигомеризации этилена на системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ [11—15] позволяет теоретически рассчитать все характеристики ММР (в том числе и функцию числового распределения олигомера по степеням олигомеризации).

Для случаев олигомеризации этилена в бензоле при 20° и $M = (4,5 - 4,75)$ моль/л было найдено: $k_p = 2,26$ л/моль·сек; $K_i = 8,9 \cdot 10^{-10}$ л/моль; $k_{pi} = 525$; $k_a = (1,35 \pm 0,35) \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек; $X_0 \sim 0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $K_d = 1,22 \cdot 10^{-3}$ сек $^{-1}$; $\bar{P}_n = 4,54$; $\bar{P}_v = 6,02$; $\gamma = 1,326$ [14—16].

Результаты теоретических расчетов совпадают с экспериментальными данными с коэффициентом корреляции 1,18. Это соответствие при учете недостаточно высокой точности оценки констант скоростей элементарных актов процесса олигомеризации, с одной стороны, и наличия погрешности при экспериментальном определении характеристик ММР — с другой, позволяет сделать вывод о достоверности предложенного механизма процесса олигомеризации и корректности выполненного аналитического описания ММР олигомеров этилена.

Условия осуществления олигомеризации, характеристики реактивов и методика определения ММР олигомеров этилена описаны ранее [11—15].

В экспериментальной части работы принимали участие Колтина Т. П. и Руссиян Л. Н., за что авторы выражают им искреннюю признательность.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
24 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Clark, G. C. Bailey, J. Catalysis, 2, 230, 1963.
2. V. W. Buls, T. I. Higgins, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1037, 1970.
3. K. H. Reichert, K. R. Meyer, Makromolek. Chem., 169, 163, 1973.
4. Н. С. Горькова, Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., B15, 799, 1973.
5. Л. Ф. Борисова, В. В. Татаринцев, Э. А. Фушман, Координационная химия, 2, 44, 1976.
6. И. Н. Мешкова, Л. И. Дубникова, Е. И. Визен, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., B11, 486, 1969.
7. Е. И. Визен, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., A11, 1774, 1969.
8. Г. П. Белов, С. К. Калточихина, Л. И. Атанасова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1275; Высокомолек. соед., 8, 1852, 1966; A9, 1269, 1967.

9. Н. М. Чирков, П. Е. Матковский, Сополимеризация на комплексных катализаторах, «Наука», 1974, стр. 26.
 10. А.Л. Альбертин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973, стр. 344.
 11. П. Е. Матковский, Г. Н. Нестеренко, Г. П. Старцева, Ф. С. Дьячковский, Л. Н. Руссиян, В. Н. Белова, А. А. Семенов, Х.-М. А. Брикенштейн, Д. Н. Соколов, Высокомолек. соед., A19, № 8, 1977.
 12. П. Е. Матковский, Л. Н. Руссиян, Высокомолек. соед., B17, 53, 1975.
 13. П. Е. Матковский, В. Н. Белова, Х.-М. А. Брикенштейн, Ф. С. Дьячковский, З. А. Денисова, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., A17, 252, 1975.
 14. П. Е. Матковский, Л. Н. Руссиян, Ф. С. Дьячковский, Г. М. Хвостик, З. М. Джабиева, Г. П. Старцева, Высокомолек. соед., A18, 840, 1976.
 15. Л. Н. Руссиян, П. Е. Матковский, Ф. С. Дьячковский, Х.-М. А. Брикенштейн, М. П. Герасина, Высокомолек. соед., A19, 319, 1977.
 16. G. Henrici-Olive, S. Olive, Advances Polymer Sci., 15, 2, 1974.
 17. Л. А. Ришина, О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A11, 1383, 1969.
-