

сенного титана, задаваемой условиями приготовления катализаторов и проведения полимеризации [2, 5]. Все указанные кинетические характеристики определены радиохимическим методом по формулам, приведенным в работах [3, 4], в интервале времени полимеризации, соответствующем максимальной стационарной активности катализаторов [2, 5].

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что условия, исключающие глубокое восстановление переходного металла, являются важным фактором повышения степени его использования в активных центрах нанесенных катализаторов полимеризации этилена, а следовательно, увеличение их производительности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976, с. 13.
2. Баулин А. А., Новикова Е. И., Малькова Г. Я., Максимов В. Л., Вышинская Л. И., Иванчев С. С. Взаимосвязь процессов восстановления титана в нанесенных циглеровских катализаторах с их активностью при полимеризации этилена.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 181.
3. Baulin A. A., Rodionov A. G., Ivanchev S. S., Domareva N. M. The Number of Propagating Species and Some Rate Constants of Elementary Acts for the Polymerization of Ethylene and α -Olefins Using Supported Liegler Catalysts.— Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 10, p. 937.
4. Баулин А. А., Буданова М. А., Иванчев С. С., Соколов В. Н., Ерофеев Б. В.— Кинетические характеристики реакции роста при полимеризации этилена на высокоеффективных магнийсодержащих катализитических системах циглеровского типа.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1654.
5. Баулин А. А., Бабаина Е. В., Малькова Г. Я., Вышинская Л. И., Иванчев С. С. Влияние условий приготовления нанесенных титановых катализаторов на их активность в процессе полимеризации этилена.— Высокомолек. соед. Б, т. 23, № 1, с. 62.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступило в редакцию
5.XII.1980

УДК 541.64:547.322

«ПОРОГОВОЕ» ЯВЛЕНИЕ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,1,2,3-ТЕТРАХЛОРБУТАДИЕНА-1,3 ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Жулин В. М., Макарова З. Г., Климентова Н. В.

1,1,2,3-Тетрахлорбутадиен-1,3 (ТХБ) полимеризуется без добавления инициаторов с образованием полимеров со структурой главным образом 1,4-присоединения и с $M \sim 10\,000$ только при высоких давлениях [1]. Кинетические измерения с использованием герметически закрытых тefлоновых ампул и мономера, освобожденного от кислорода пропусканием очищенного аргона или азота, приведены на рисунке. Выходы полимера определяли взвешиванием остатка после удаления непрореагировавшего ТХБ в вакууме при комнатной температуре. Скорости полимеризации оценивали по участкам кривых с наибольшими углами наклона, считая их прямолинейными; скорости полимеризации составляли 2,3 (800 МПа), 5 (1000 МПа) и 50%/ч (1200 МПа).

В жидкой фазе некоторое увеличение давления в области высоких давлений обычно приводит к меньшему ускорению реакции, чем то же самое увеличение давления в области низких давлений. Между тем повышение давления от 800 до 1000 МПа ускоряет полимеризацию ТХБ в ~ 2 раза, а повышение давления от 1000 до 1200 МПа — в 10 раз. Эти и другие результаты, а также известные данные о влиянии давления на температуру плавления веществ приводят к выводу о том, что аномальное изменение

реакционной способности – ТХБ в узком интервале давлений можно объяснить существованием фазового перехода жидкость – твердое тело. Действительно, переход зафиксирован нами по резкому падению давления в области 120 МПа при сжатии мономера в присутствии 2 мол. % стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпи-перидин-1-оксила – ингибитора полимеризации ТХБ. Для оценки изменения температуры во время быстрой полимеризации (1200 МПа, 50°) внутрь ампулы с мономером была введена хромель-копелевая термопара. Показано, что максимальное увеличение температуры в ходе процесса не превышает 2°. Отметим, кстати, что повышение температуры от 50 до 65° (1200 МПа) приводит к небольшому уменьшению скорости полимеризации, что не противоречит выводу о быстрой полимеризации в области кристаллизации ТХБ, причем кристаллизация и полимеризация, возможно, являются конкурирующими процессами. Этим можно объяснить существование предельного выхода полимера (~50%) при 1400 МПа.

Приведенные данные свидетельствуют о дополнительных синтетических возможностях в случае применения высоких давлений. Многие фазовые переходы жидкость – твердое тело происходят при низких температурах, недостаточных для осуществления химической реакции. С повышением давления эта температура возрастает. Например, ТХБ при 10 МПа замерзает при –117°, а при 1200 МПа при 50°.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 418 050 (СССР). Способ получения хлорсодержащих карбопептических полимеров / Супрун А. П., Жулин В. М., Климентова Н. В., Соболева Т. А., Акопян А. Н.– Опубл. в Б. И., 1979, № 3.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

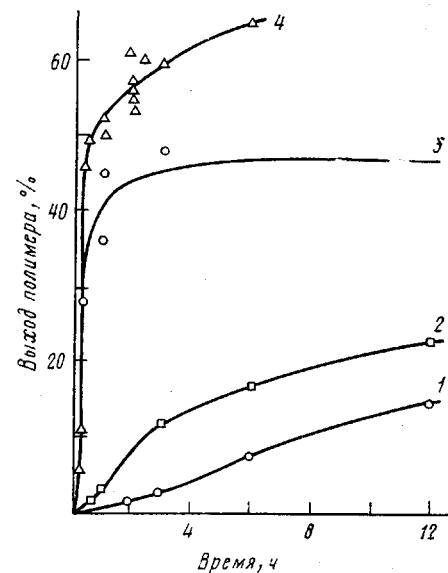
Поступило в редакцию
2.III.1981

УДК 541.64:536.72

МОДЕЛЬ РЕАЛЬНОГО ГАЗА И СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Эскин В. Е.

Ранее мы сообщали [1] о существовании в растворах полимеров границы концентрации c_0 , ниже которой экспериментальный график свето-рассеяния $cH/I=f(c)$ приобретает горизонтальный ход, имея при $c=c_0$ некое подобие излома. (Здесь I – избыточная интенсивность рассеяния, H – оптическая постоянная раствора [2].) Из термодинамических соображений следует, однако, что графики осмотического давления $\pi/c=f(c)$,



Кинетические кривые полимеризации ТХБ при 50°. Давление, МПа: 1 – 80, 2 – 100, 3 – 140, 4 – 120