

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1998, том 40, № 7, с. 1077–1083

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541(64+127):547.256.2

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ АЛЮМОКСАНОВ

© 1998 г. В. И. Иржак*, Т. Ф. Иржак*, П. Е. Матковский*, А. К. Ли**

* Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

** Исследовательский институт нефтехимической корпорации "Honam"
#24-1, Jang-dong, Yooseong-ku, Taejeon-city,
305-343, South Korea

Поступила в редакцию 02.11.97 г.
Принята в печать 04.02.98 г.

Проанализированы имеющиеся экспериментальные данные о процессах получения алкилалюмоксанов. Выявлены характерные особенности их образования путем гидролиза AlR_3 водой. На этой основе предложена упрощенная кинетическая модель и выполнено математическое описание процесса.

ВВЕДЕНИЕ

К алкилалюмоксантам (ААК) относятся линейные, циклические и трехмерные олигомерные и полимерные алюминийорганические соединения (АОС), содержащие фрагменты $-\text{O}-\text{Al}(\text{R})-$. Простейшим примером ААК являются АОС общей формулы $\text{R}_2\text{Al}(-\text{OAlR}-)_n\text{OAlR}_2$, в которых R – алкильная группа, а $n > 0$.

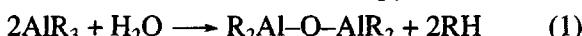
Области использования ААК с каждым годом все более расширяются. В настоящее время ААК применяются в составе комплексных металлоорганических и металлоценовых катализаторов полимеризации и сополимеризации этилена, пропилена, бутена-1, гексена-1, циклоолефинов, диенов, ацетиленов, стирола и других виниловых мономеров; в качестве катализаторов полимеризации альдегидов, ТГФ, α -окисей олефинов, циклоиминов, эпихлоргидрина; в качестве носителей катализаторов различных процессов, а также в качестве исходного сырья для получения алюмоксидных волокон и пленок, керамических изделий, композиционных материалов; в качестве связующих для термостойких покрытий, компонентов быстро высыхающих лаков, присадок к топливам, алкидным и эпоксидным смолам и т.д. [1–4]. Разработка способов получения ААК, изучению их строения и свойств уделяется все больше внимания.

Цель настоящей работы – анализ имеющихся экспериментальных данных о процессах образо-

вания ААК, выявление характерных особенностей образования ААК путем гидролиза AlR_3 водой, создание упрощенной кинетической модели и математического описания этого процесса.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ААК

Первое упоминание об ААК появилось в работе Ziegler [5], посвященной исследованию реакции взаимодействия триэтилалюминия с двуокисью углерода. Образование ААК как побочных продуктов предполагалось при изучении ряда других реакций. Впервые ААК были выделены и охарактеризованы Сахаровской и Корнеевым [1, 2, 6, 7]. Синтез ААК они проводили путем неполного гидролиза АОС водой в атмосфере инертного газа в соответствии с брутто-схемой



В настоящее время известно много способов получения ААК [1–12]. Наиболее распространенные и доступные среди них основаны на реакции АОС с водой.

АОС обладает чрезвычайно высокой реакционной способностью по отношению к воде. По этой причине проведение контролируемого взаимодействия АОС с водой представляет серьезные трудности.

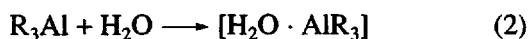
Для обеспечения контролируемого селективного гидролиза АОС водой необходимо проводить

реакцию при низких температурах, использовать разбавленные (~0.1 моль/л) растворы АОС, снижать реакционную способность АОС по отношению к воде за счет комплексообразования АОС и воды с основаниями Льюиса. Кроме того, следует обеспечить равномерное распределение воды во всем реакционном объеме, а также высокие локальные мольные соотношения $\text{AlR}_3/\text{H}_2\text{O}$ в процессе реакции АОС с водой.

Возможность синхронного выполнения всех этих требований во многом зависит от способа введения воды в реакцию с АОС [1–4, 8, 13]. Предложено подавать воду в зону реакции в виде льда, в виде пара совместно с инертными газами, в виде растворов воды в углеводородах или в основаниях Льюиса, в виде кристаллогидратов (таких как $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или в составе других веществ, содержащих связанную воду (например, $\text{LiOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [1–4, 6–18].

В результате целенаправленных исследований установлено, что контролируемый гидролиз АОС водой включает следующие стадии [7–16].

1. Образование донорно-акцепторного комплекса АОС с водой



2. Поляризация и перестройка этого комплекса, в результате которых образуется R_2AlOH и выделяется алкан



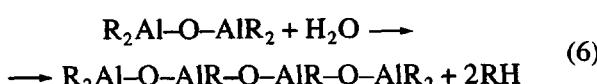
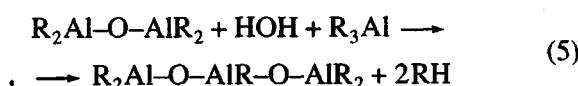
3. Конденсация R_2AlOH с AlR_3



Эта реакция, видимо, также протекает через стадию образования соответствующего промежуточного комплекса. Из полученных данных следует, что оба атома водорода в молекуле воды активны в реакциях протонолиза АОС.

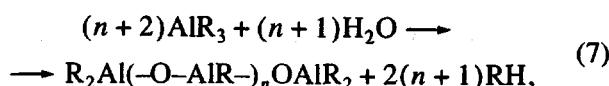
В последующих многочисленных работах наличие всех начальных стадий гидролиза АОС было подтверждено различными физико-химическими методами.

Дальнейший более глубокий гидролиз АОС приводит к образованию олигомерных, а затем и полимерных линейных, циклических и трехмерных ААК [1–4, 11, 12, 19, 20].



и т.д.

Брутто-уравнение гидролиза AlR_3 с образованием линейных ААК имеет вид



где n лежит в интервале 0–30.

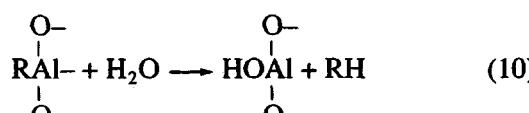
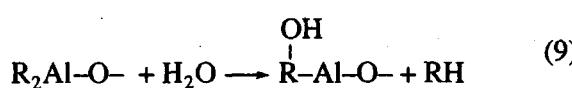
Гидролиз АОС представляет собой типичный поликонденсационный процесс. Для него характерны все основные закономерности и особенности таких процессов: ступенчатый и статистический характер, сильное влияние природы среды и добавок кислот или оснований Льюиса, зависимость скорости и направления процесса от реакционной способности исходного АОС, постполиконденсационные динамические превращения ААК – ассоциация, авто- и термополиконденсация, образование циклических и трехмерных структур [1, 6, 10, 13, 16, 21–23].

Для выбора оптимальных условий синтеза ААК с заданным строением необходимо знать характер влияния различных факторов на кинетику расходования исходных реагентов, на кинетику накопления и расходования промежуточных продуктов (например, $=\text{Al}-\text{OH}$ и $-\text{OAlR}-$ фрагментов ААК), а также на кинетику изменения параметров ММР алкилалюминоксанов в ходе синтеза и после завершения реакции. Эту информацию можно получить в результате построения и анализа кинетической модели рассматриваемого процесса.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ААК

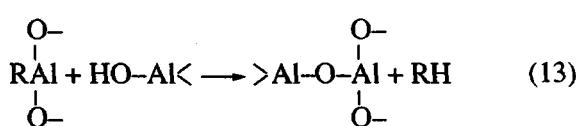
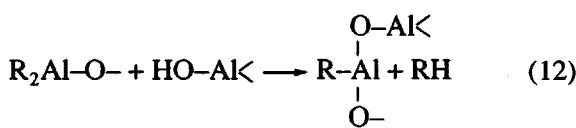
Исходя из совокупности данных о механизме процесса образования ААК при взаимодействии АОС с водой можно включить в упрощенную кинетическую модель процесса следующие реакции.

Реакции исходных и промежуточных АОС с водой

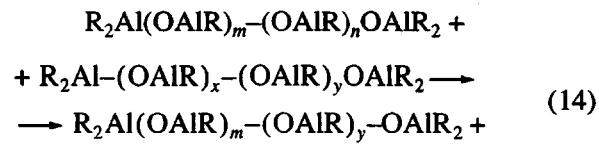


Реакции исходных и промежуточных АОС с гидроксиалюминийорганическими соединениями

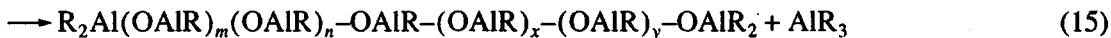




Внутри- и межмолекулярные реакции ААК



либо



Главная особенность рассматриваемого процесса состоит в том, что значения кинетических констант для всех типов реакций, протекающих в системе, существенно различаются по своей величине [7, 24]. Из экспериментальных данных следует, что $K_8 \gg K_9 > K_{10}, K_{11} \gg K_{12} > K_{13}, K_8 > K_{11}$ и т.д.

Поликонденсационные процессы такого типа обычно описывают уравнением Смолуховского [25–27]

$$dx_i/dt = -x_i \sum k(i, j) x_j + 1/2 \sum k(i - j, i) x_{i-j} x_j, \quad (16)$$

где x_i – концентрация макромолекул, содержащих i звеньев в цепи.

Решение уравнения (16) сопряжено с определенными трудностями. Из-за наличия сложной зависимости k от i и j аналитические методы решения данного уравнения неприменимы. Численное решение бесконечной системы уравнений затруднено тем, что система незамкнута. Кроме того, этим методом невозможно рассчитать структурные характеристики сетчатого полимера – гель-фракции ААК.

Структурные характеристики ААК могут быть получены статистическими методами. Однако и этот подход имеет ограниченное применение [27], хотя его часто используют для решения практически любых задач поликонденсации, в том числе связанных с реакциями замещения и циклизации, к которым статистический подход, как показано в работах [25, 27], принципиально неприменим.

Упомянутых недостатков лишен анализ кинетики поликонденсации, основанный на использовании представленной о блоках связей [27]. Этот метод был предложен более 15 лет назад [28, 29]. Позднее [30–35] с его использованием были проанализированы различные поликонденсационные системы и показаны особенности и преимущества его применения.

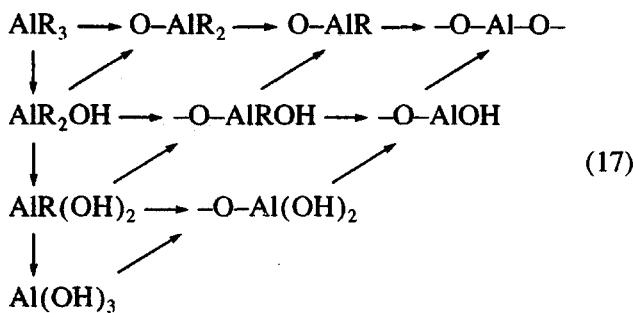
Существенно, что для блоков связей можно записать замкнутую систему кинетических уравнений; концентрация блоков любой длины и слож-

ности зависит только от концентраций тех блоков, длина и сложность которых не выше, чем у искомого. Этот результат сразу дает возможность получать численным методом точное решение для концентрации блоков любой длины. А отсюда возникает возможность получать точное значение концентрации цепей.

Анализ структуры системы кинетических уравнений, описывающих процессы накопления блоков связей, показал [28, 31], что обычно нет необходимости решать ее (систему) в полном объеме. Как правило, удается выделить группу уравнений, определяющих концентрации некоторых относительно простых блоков связей. Концентрации более крупных структур можно определить методами вероятностных расчетов. Если таким минимальным размером блока является одна связь, то мы имеем случай абсолютного применения статистических методов. Практически всегда можно выделить структуры такого минимального размера, из которых может быть скомпоновано любое сколь угодно крупное и сложное структурное образование. Таким образом, использование представления о блоках связей упрощает решение кинетических задач, поскольку нет необходимости записывать дифференциальные уравнения для блоков всех размеров. Достаточно решить эти задачи для элементарных блоков, а для более крупных образований пользоваться статистическими расчетами. Иными словами, данный метод сочетает в себе преимущества кинетического и статистического подходов.

Критерием “элементарности”, как оказалось [28, 29, 31], является отсутствие эффектов замещения в реакционной способности функциональных групп; внутри “элементарного” блока эти эффекты имеют место.

“Элементарными” блоками связей в рассматриваемой нами поликонденсационной системе являются следующие:



Стрелками обозначены протекающие в системе реакции между группами AlR и гидроксилсодержащими агентами, причем вертикальные стрелки означают реакцию группы AlR с водой, горизонтальные – с гидроксильной группой; косые стрелки обозначают реакцию гидроксильной группы со связью AlR.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ААК И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система уравнений, описывающая все приведенные на схеме (17) реакции, имеет вид

$$\begin{aligned}
 dy(1)/dt &= -3y(1)(k(1)y(11) + k(4)y(12)) \\
 dy(2)/dt &= 3y(1)y(11)k(1) - \\
 &\quad - y(2)(x + 2y(11)k(2) + 2y(12)k(5)) \\
 dy(3)/dt &= 2y(2)y(11)k(2) - \\
 &\quad - y(3)(2x + y(11)k(3) + y(12)k(6)) \\
 dy(4)/dt &= y(3)y(11)k(3) - 3y(4)x \\
 dy(5)/dt &= 3y(1)y(12)k(4) + y(2)x - \\
 &\quad - 2y(5)(y(11)k(2) + k(5)y(12)) \\
 dy(6)/dt &= 2y(5)y(11)k(2) + 2y(2)y(12)k(5) + \\
 &\quad + 2y(3)x - y(6)(x + y(11)k(3) + y(12)k(6)) \\
 dy(7)/dt &= y(6)y(11)k(3) + y(3)y(12)k(6) + \quad (18) \\
 &\quad + 3y(4)x - 2y(7)x \\
 dy(8)/dt &= 2y(5)y(12)k(5) + y(6)x - \\
 &\quad - y(8)(y(11)k(3) + k(6)y(12)) \\
 dy(9)/dt &= y(8)y(11)k(3) + k(6)y(12)y(6) - y(9)x \\
 dy(10)/dt &= y(8)y(12)k(6) + y(9)x \\
 dy(11)/dt &= v - y(11)(3k(1)y(1) + \\
 &\quad + 2k(2)(y(2) + y(5)) + k(3)(y(3) + y(6) + y(8)))
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 dy(12)/dt &= y(12)x + y(11)(3k(1)y(1) + \\
 &\quad + 2k(2)(y(2) + y(5)) + k(3)(y(3) + y(6) + y(8))) \\
 x &= 3k(4)y(1) + 2k(5)(y(2) + y(5)) + \\
 &\quad + k(6)(y(3) + y(6) + y(8))
 \end{aligned}$$

Здесь $y(i)$ – концентрация блоков связей типа i , причем блокам, представленным на схеме (17), соответствуют значения i , задаваемые таблицей

1	5	8	10
2	6	9	
3	7		
4;			

индекс 11 относится к воде, 12 – к гидроксильной группе; v – скорость ввода воды в реакционную систему. Кинетические константы $k(1)$, $k(2)$, $k(3)$ относятся к реакциям гидролиза АОС с тремя, двумя и одной алкильными группами (реакции (8)–(10)), $k(4)$, $k(5)$, $k(6)$ – к реакциям AlR с гидроксильной группой (реакции (11)–(13)). Величина x характеризует реакцию данной гидроксильной группы со всеми возможными связями Al-C.

Для выявления связи состава продукта реакции с соотношением кинетических констант проведем расчет для различных их наборов, а также для равных значений. В последнем случае расчет можно выполнить аналитически.

При равных значениях всех констант результатом решения системы (18) является

$$\begin{aligned}
 y(1) &= y(1)_0(1-p)^3 \\
 y(5) &= y(1)_0^3 p(1-p)^2 \\
 y(8) &= y(1)_0^3 p^2(1-p) \\
 y(10) &= y(1)_0 p^3,
 \end{aligned} \quad (19)$$

где $y(1)_0 = [\text{AlR}_3]_0$, $p = [H_2O]_0/3[\text{AlR}_3]_0$, а соотношение реагентов q связано с p равенством $q = [H_2O]_0/[Al]_0 = 3p/2$. Концентрации остальных групп равны нулю, если $p < 1$.

Структура получающегося полимера может быть рассчитана, например, с использованием методов теории ветвящихся процессов [36]. При условии $p < 1$ вероятностям, которыми оперирует теория, будут соответствовать относительные концентрации блоков связей

$$\begin{aligned}
 p_0 &= y(1)/y(1)_0, \quad p_1 = y(5)/y(1)_0, \\
 p_2 &= y(8)/y(1)_0, \quad p_3 = y(10)/y(1)_0,
 \end{aligned} \quad (20)$$

Таблица 1. Характеристики состава алюмоксана (относительные доли блоков связей) в зависимости от кинетических условий поликонденсации при $q = 0.75$

$k(1)$	$k(2)$	$k(3)$	$k(4)$	$k(5)$	$k(6)$	p_0	p_1	p_2	p_3	\bar{P}_n	\bar{P}_w
100	100	100	100	100	100	0.125	0.375	0.375	0.125	4.0	∞
100	50	10	50	25	5	0.038	0.448	0.489	0.024	4.0	7.0
100	50	10	5	2.5	0.5	0.038	0.448	0.489	0.023	4.0	6.9
100	50	10	1	0.5	0.1	0.038	0.448	0.488	0.021	4.0	6.8
100	10	10	1	0.5	0.1	0.013	0.492	0.476	0.018	4.1	6.1

Таблица 2. Зависимость состава алюмоксана от исходного состава системы*

q	p_0	p_1	p_2	p_3	\bar{P}_n	\bar{P}_w	$\bar{P}_n(eq)$	$\bar{P}_w(eq)$
1	0.000	0.1146	0.7698	0.1054	218.3	∞	∞	∞
0.75	0.0135	0.4921	0.4757	0.0184	4.1	6.1	4.0	∞
0.6	0.0887	0.6306	0.2760	0.0057	2.5	3.3	2.5	7.0
0.5	0.1819	0.6389	0.1768	0.0024	2.0	2.6	2.0	4.0
0.3	0.4556	0.4893	0.0547	0.0003	1.4	1.7	1.4	2.0

* При $k(1) = 100$, $k(2) = 10$, $k(3) = 1$, $k(4) = 1$, $k(5) = 0.5$, $k(6) = 0.1$.

а соответствующие производящие функции будут иметь вид

$$\begin{aligned} F_0(s) &= \sum p_i s^i \\ F_1(s) &= \frac{1}{F_0(1)} \frac{\partial F_0(s)}{\partial s} \end{aligned} \quad (21)$$

Для среднемассовой степени полимеризации получаем

$$\bar{P}_w = 1 + dF_0(u)/ds \text{ при } s = 1, u = sF_1(u), \quad (22)$$

а число цепей (и соответственно среднечисленную степень полимеризации) определяет формула

$$N = \int_0^1 \frac{F_0(s)}{s} ds \quad (23)$$

В данном случае это означает, что

$$\bar{P}_w = 1 + \frac{(p_1 + 2p_2 + p_3)^2}{p_1 - 3p_3} \quad (24)$$

$$\bar{P}_n = \frac{1}{(p_1 + 2p_2 + 3p_3) \int_0^1 \frac{(p_0 + p_1x + p_2x^2 + p_3x^3)(p_1 - 3p_3x^2)}{(p_1 + 2p_2x + 3p_3x^2)^2} dx} \quad (25)$$

Расчет \bar{P}_n и \bar{P}_w проводили следующим образом. При некотором значении v решали систему кинетических уравнений до того момента, пока q (напомним, что этот параметр определяет соотношение реагентов – воды и Al) не примет заданное значение. Затем, при $v = 0$ (теперь соотношение реагентов не будет меняться) продолжали ре-

шение до исчерпания групп OH. После этого рассчитывали \bar{P}_n и \bar{P}_w по формулам (24) и (25).

В табл. 1 и 2 приведены результаты вычислений для различного набора кинетических констант и составов q системы.

Как видно, статистическое распределение фрагментов (блоков) осуществляется только при

равенстве кинетических констант (табл. 1, первая строка). В остальных случаях распределение отклоняется от статистического.

Исследуемая система (17) такова, что весьма вероятными являются реакции межцепного обмена [37] не только между связями Al–O, но и, как показано в работах [38, 39], – между Al–O и Al–R. Это приводит в конечном счете к установлению равновесного ММР, т.е. средние ММ будут определяться формулами

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-q} = \frac{1}{1-3p/2} = \frac{2}{r-1} \quad \bar{P}_w = \frac{1+p}{1-2p}, \quad (26)$$

где $q = [\text{H}_2\text{O}]_0/[\text{Al}]_0$, $r = [\text{R}]_\infty/[\text{Al}]_0$. При этом критической точке (гелеобразованию) отвечает условие $p = 0.5$ или $q = 0.75$.

Формулы (26) не принимают в расчет реакцию циклизации, интенсивно протекающую в системах такого типа [37–39]. С учетом циклизации критическое условие будет соответствовать большему значению соотношения реагентов. Таким образом, получающаяся в результате реакции алкиалюминия с водой система оказывается неравновесной, и в процессе хранения или при эксплуатации она будет менять свое молекулярное строение вплоть до образования нерастворимой густосцвятой гель-фракции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный в настоящей работе анализ приводит к заключению, что попытка охарактеризовать топологическую структуру ААК не безнадежна. В принципе эти полимеры качественно не отличаются от обычных сетчатых (см. работы [36, 37]). Поэтому к ним, казалось бы, должны быть применимы соответствующие методы исследования структурных характеристик. Однако ААК, как и большинство неорганических полимеров, с огромным трудом поддаются тем физическим методам исследования, которые используются в случае органических сеток. Разработанный в последнее время подход, основанный на представлениях о блоках связей, дает основание полагать, что о структуре полимера в целом можно судить, оценивая концентрацию тех или иных блоков. Таким образом, появляется перспектива характеристики топологической структуры ААК.

Проведенный анализ показал, что несмотря на всю сложность процесса получения ААК, существуют пути регулирования структуры ААК. Для этого необходимо определить точные значения кинетических констант всех стадий, что, как кажется, является решаемой задачей. С другой стороны, равновесная структура, параметры которой зависят только от соотношения реагентов, может быть получена как конечный результат по

истечении значительного промежутка времени. Было бы интересно выяснить, какими каталитическими свойствами она может обладать и какое требуется время для ее формирования.

В настоящее время не удается ответить на вопрос, как и какие циклические структуры могут образоваться в результате гидролиза АОС. Остается также открытый вопрос, какова их роль в реакциях катализа полимеризации олефинов. Между тем, возможно, именно эти структурные элементы могут иметь существенное значение при образовании активных центров полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнеев Н.Н., Храпова И.М. Химия органоалюминиевых соединений (получение, свойства, области применения) // Обзор. информ. серии "Элементоорганические соединения и их применение". М.: НИИТЭХим, 1984.
2. Корнеев Н.Н., Лелохина Ю.Л. Получение, свойства и новые пути применения алкиалюминиевых соединений. Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1978. Сб. VII. С. 70.
3. Pasynkiewicz S. // Polyhedron. 1990. V. 9. № 2/3. P. 429.
4. Bleimeister J., Hadendorf W., Harder A. // Ziegler Catalysts. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1994. P. 57.
5. Ziegler K. // Angew. Chem. 1956. B. 68. S. 721.
6. Сахаровская Г.Б., Корнеев Н.Н. А.с. 170493 СССР // Б.И. 1965. № 9. С. 21; А.с. 209746 СССР // Б.И. 1968. № 5. С. 104; А.с. 566844 СССР // Б.И. 1977. № 28. С. 72; А.с. 891675 СССР // Б.И. 1981. № 47. С. 109.
7. Сахаровская Г.Б., Корнеев Н.Н. // Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. № 10. С. 3435.
8. Разуваев Г.А., Сангалов Ю.А., Нелькенбаум Ю.Я., Минскер К.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 11. С. 2547.
9. Петрова В.Д., Ржевская Н.Н., Щербакова Н.В., Сангалов Ю.А., Минскер К.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 6. С. 1373.
10. Storr A., Jones K., Lausengaxer A.W. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 12. P. 3173.
11. Mason M.R., Smith J.M., Bott S.G., Barron A.R. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 12. P. 4971.
12. Kimura Y., Tanimoto S., Yamane H., Kitao T. // Polyhedron. 1990. V. 9. № 2/3. P. 371.
13. Weij F.W., Scholtens H., Teuben J.H. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 127. № 3. P. 299.
14. Ениколов Н.С., Дьячковский Ф.С., Черная Л.И., Матковский П.Е. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 3. С. 633.
15. Черная Л.И., Матковский П.Е. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1982. Сб. IX. С. 33.

16. Сахаровская Г.Б., Корнеев Н.Н. // Журн. общ. химии. 1969. Т. 39. № 4. С. 788.
17. Pat. 5157008 USA // РЖХим. 1996. 8C317П.
18. Лелохина Ю.Л., Сахаровская Г.Б. // Металлоорганические компоненты катализаторов. Сб. науч. тр. ГНИИХТЭОС. М.: НИИТЭХим, 1986. С. 68.
19. Harlan C.J., Mason M.R., Barron A.R. // Organometallics. 1994. V. 13. № 8. P. 2957.
20. Landry Ch.C., Harlan C.J., Bott S.G., Barron A.R. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. № 11. P. 1201.
21. Boleslawski M., Pasynkiewicz S. // J. Organomet. Chem. 1978. V. 152. № 3. P. 49.
22. Гершкохен С.П. // Металлоорганические компоненты катализаторов. Сб. науч. тр. ГНИИХТЭОС/НИИТЭХим. 1986. С. 125.
23. Araki T. // J. Polym. Sci. A-1. 1973. V. 11. № 4. P. 699.
24. Vandenberg E.J. // J. Polym. Sci. 1960. V. 47. P. 486.
25. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1979.
26. Силинг М.И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование. М.: Химия, 1988.
27. Иржак В.И. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 6. С. 598.
28. Тай М.Л., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2305.
29. Тай М.Л., Иржак В.И. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 4. С. 856.
30. Иржак Т.Ф., Перегудов Н.И., Тай М.Л., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 5. С. 914.
31. Irzhak V.I., Tai M.L., Peregudov N.I., Irzhak T.F. // Colloid Polym. Sci. 1994. V. 272. № 5. P. 523.
32. Иржак Т.Ф., Перегудов Н.И., Тай М.Л., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 653.
33. Иржак Т.Ф., Перегудов Н.И., Тай М.Л., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2071.
34. Иржак Т.Ф., Перегудов Н.И., Тай М.Л., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 11. С. 1921.
35. Irzhak T.F., Peregudov N.I., Tai M.L., Irzhak V.I. // Prog. Colloid Polym. Sci. 1996. V. 102. P. 42.
36. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
37. Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.
38. Diemeister J., Hagendorf W., Harder A., Heimann B., Schimmel I., Schmedt E., Schnuchel W., Sinn H., Kwe L., van Thienen N., Urlass K., Winter H., Zaranke O. // Ziegler Catalysts / Ed. by Fink G., Mulhaupt R., Brintzinger H.H. Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo; Hong Kong; Barcelona; Budapest: Springer-Verlag, 1995. P. 57.
39. Resconi L., Bossi S., Abis L. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 20. P. 4489.

Analysis of the Kinetics of Alkylalumoxane Formation

V. I. Irzhak*, T. F. Irzhak*, P. E. Matkovskii*, and A. K. Li**

* Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

** Research Institute of the Honam Petrochemical Company, #24-1,
Jang-dong, Yooseong-ku, Taejeon-city, 305-343 South Korea

Abstract—Experimental data available in literature on the synthesis of alkylalumoxanes were analyzed. Characteristic features of the process based on the AlR_3 hydrolysis by water were established. A simplified kinetic model is proposed and a mathematical description of the process is presented.