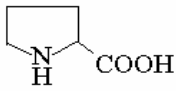
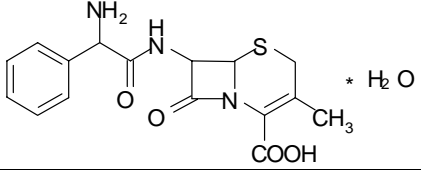
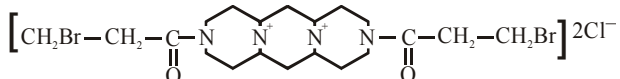
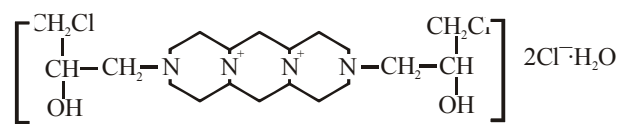
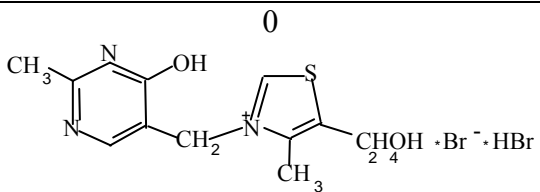
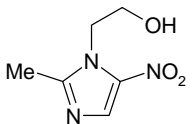


Формулы и молекулярные массы изучаемых веществ

Формула	Название	Молекулярная масса
	Л-пролин	115,1
	Цефалексин	365,4
	Спиробромин	566,9
	Проспидин	500,3
	Окситиами- бромид гид- робромид	427,2
	Метронидазол	171,3

Литература

1. *Машковский М. Д.* Лекарственные средства: В 2 т. Т. 2. М.: Медицина, 1998. 576 с.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕКСЕНА-1 НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $TiCl_4/Al(C_6H_{13})_3 \cdot NMG(C_6H_{13})_2$

И. В. Василенко

В последнее время большое внимание уделяется исследованию полимеризации в присутствии металлоценовых катализаторов, которые проявляют высокую активность и стереоспецифичность [1]. Однако трудности, связанные с синтезом циклопентадиенильных комплексов и использованием больших количеств метилалюмоксана, ограничивают практическое применение таких катализаторов. Поэто-

му сейчас заметно возрос интерес к модифицированным системам Циглера – Натта [2, с. 176]. Так, нанесенные катализаторы проявляют высокую активность, а часто и стереоспецифичность по сравнению с классическими циглеровскими системами при полимеризации α -олефинов. Например, система $MgCl_2/TiCl_4/i-Bu_3Al$ оказалась эффективной для получения высокомолекулярного полигексена, в то время как классические системы ($TiCl_4/AlR_3$) приводят к получению олигомерных продуктов [3, с. 188]. Высокомолекулярный полигексен используется в качестве загустителя технических масел.

Ранее в нашей лаборатории было показано, что магнийалюминий-алкилы (МАО) с четыреххлористым титаном образуют каталитический комплекс, который проявляет высокую активность при полимеризации этилена и пропилена и позволяет получать сверхвысокомолекулярный изотактический полистирол. Возможность синтеза полигексена с большой молекулярной массой на такой каталитической системе привлекла наше внимание.

Цель данной работы – определить оптимальные параметры полимеризации гексена-1 на катализаторе $TiCl_4/Al(C_6H_{13})_3 \cdot nMg(C_6H_{13})_2$, а также изучить влияние растворителя, температуры и содержания магния в каталитической компоненте на молекулярную массу полимера и активность катализатора.

Условия синтеза и характеристики полигексена представлены в таблице, из которой следует, что активность катализатора, а также молекулярная масса возрастают при увеличении содержания магниевой компоненты в сокатализаторе (опыт 1 и 2).

Эти факты свидетельствуют о большей алкилирующей способности МАО по сравнению с алюминийтриалкилами. В процессе алкилирования образуется дихлорид магния, который внедряется в кристаллическую структуру треххлористого титана, поэтому число активных центров возрастает, что также приводит к увеличению активности катализатора.

Из таблицы следует, что уменьшение температуры полимеризации позволяет повысить активность каталитической системы, а также молекулярную массу и выход полимера (опыт 1 и 4). Таким образом, снижение температуры способствует подавлению реакции передачи цепи и повышению времени жизни активных центров. Дальнейшее уменьшение температуры на активность катализатора влияет незначительно.

Кроме температуры процесса, активность катализатора и молекулярная масса зависят от природы растворителя. Зависимость активности катализатора и молекулярной массы полигексена от диэлектрической проницаемости растворителя представлена на рисунке.

Влияние содержания магниевой компоненты и температуры процесса на свойства полученного полимера
[TiCl₄]=0,028 моль/л; [гексен-1]=1,7 моль/л; [AlMgR₅]/[TiCl₄]=1:1;
растворитель – н-гексан; время полимеризации = 4 ч.;
общий объем реакционной смеси 25 мл

№	AlR ₃ •MgR ₂	Активность, кг полимера/ моль TiCl ₄	M _v × 10 ⁻⁴	Конверсия, %	T, °C
1	Al(C ₆ H ₁₃) ₃ •Mg(C ₆ H ₁₃) ₂	2,95	33,5	44	65
2	Al(C ₆ H ₁₃) ₃ •0,2Mg(C ₆ H ₁₃) ₂	1,22	8,70	16	65
3	Al(C ₆ H ₁₃) ₃ •Mg(C ₆ H ₁₃) ₂	5,57	53,7	83	45
4	Al(C ₆ H ₁₃) ₃ •Mg(C ₆ H ₁₃) ₂	4,90	75,86	73	25

Как следует из рисунка, увеличение диэлектрической проницаемости приводит к резкому уменьшению как активности катализатора, так и молекулярной массы полимера. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с дестабилизацией активных центров за счет разрушения тройных Ti–Al–Mg комплексов, образующихся в исследуемых системах. Указанная дестабилизация активных центров способствует усилению процессов передачи и обрыва цепи, что приводит к уменьшению молекулярной массы и активности катализатора.

Таким образом, для получения полигексена с высокой молекулярной массой необходимо использовать неполярный растворитель, сокатализатор с соотношением Al:Mg = 1:1, а также проводить процесс при температуре 45°C.

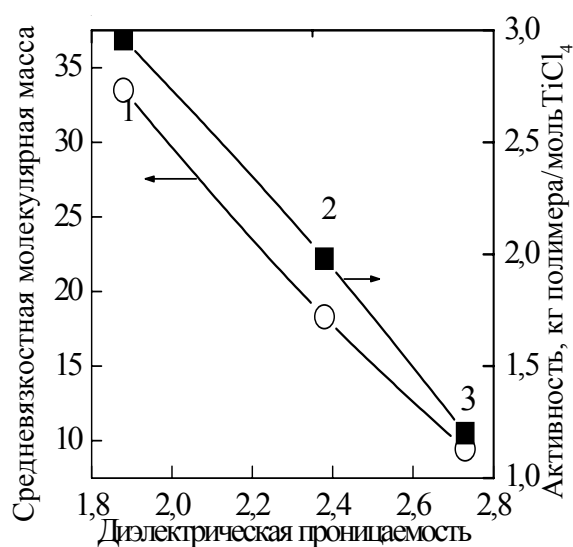


Рис. Зависимость активности катализатора и средневязкостной молекулярной массы от полярности среды при полимеризации гексена:

1-гексан, 2-толуол, 3-гексан:1,2-дихлорэтан 10:1

Литература

1. Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F. Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts // Chem Rev. 2000. № 100. С.1253–1345.
2. Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. статей к 20-летию НИИ ФХП БГУ / Под ред. В. В. Свиридова. Мн.: Белгосуниверситет, 1998. 588 с.

3. Гейлорд Н., Марк Г. Линейные и стереорегулярные полимеры / Пер. с англ. В. А. Кабанова. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 565 с.

ИОН-ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}\text{M}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (M = Fe, Co)

А. В. Горькавый, Д. И. Логвинович

В настоящее время сложные оксиды со смешанной ионноэлектронной проводимостью находят очень большое применение в электрохимических системах для получения высокочистого кислорода. Основными причинами, определяющими повышенный интерес к данным материалам, являются экономичность, высокая эффективность высокотемпературных электрохимических устройств, а также отсутствие загрязнения окружающей среды.

Очевидно, что смешанные проводники, используемые в электрохимических устройствах, кроме хороших транспортных характеристик, должны удовлетворять ряду других требований: высокая прочность, совместимость с другими компонентами конструкции по коэффициентам термического расширения, инертность по отношению к рабочей атмосфере и отсутствие взаимодействия с контактирующими материалами.

В данной работе были получены новые смешанные проводники $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}\text{M}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (M = Fe, Co) на основе галлата лантана. Учитывая относительно небольшую концентрацию катионов переходных металлов в данных твердых растворах, можно предположить, что для них значительный вклад в суммарную электропроводность будет вносить ионная проводимость. Для полученных сложных оксидов определена кристаллическая структура и исследованы физико-химические и транспортные свойства. Согласно результатам рентгенографического анализа, для образцов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}\text{M}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (M = Fe, Co) характерно формирование твердых растворов с перовскитной кубической структурой. На рентгенограммах обоих материалов наблюдались следы примесных фаз - MgO, $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$, а также SrLaGaO_4 в случае M = Fe и $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ для материала, содержащего кобальт. Усредненные коэффициенты термического расширения твердых растворов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.60}\text{M}_{0.20}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ (M=Fe, Co) в температурном интервале 340 – 1090 К лежат в пределах $(10.7 - 17.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

В ходе данной работы для данных материалов были также измерены числа кислород-ионного переноса методом измерения Фарадеев-