

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

1961

№ 2

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ СРЕДЫ И КАТАЛИЗАТОРА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ

В работе Спирина, Гантмахер и Медведева [1] показано, что при сополимеризации стирола с *n*-хлорстиролом, этиллитиум в бензоле, диэтиловом эфире и триэтиламине содержание *n*-хлорстирола в начальных сополимерах изменялось от 33 до 51 и 76 мол. % соответственно. При применении нафталиннатрия в тетрагидрофуране (ТГФ) выход составлял 81 %. В случае сополимеризации в бензоле состав сополимера близок к составу сополимера, полученного авторами γ -радиационной сополимеризацией (36 %). На этом основании авторы заключили, что при сополимеризации этиллитиум в бензоле превалирует радикальный механизм, а в случае эфира, триэтиламина или ТГФ превалирует анионный механизм. В последнее время появилось большое число работ, показывающих, что γ -радиационная полимеризация, в зависимости от условий, протекает как по радикальному, так и по ионным механизмам [2]. Очевидно, низкое содержание *n*-хлорстирола в γ -радиационном сополимере связано с наличием не только радикального механизма. В радикальном сополимере, полученном нами из эквимолекулярной смеси *n*-хлорстирола и стирола (глубина превращения до 10 %) с перекисью бензоила, содержание *n*-хлорстирола составляло, в соответствии с данными Майо и Льюиса [3], 54,5 (мол. %). Следовательно, вывод авторов о наличии радикального механизма при сополимеризации этиллитиум в бензоле ошибочен. В действительности влияние среды на состав начальных сополимеров обусловлено не изменением механизма реакции, а различием в полярности связи углерод—металл активного центра полимеризации, в образовании которого участвуют соединения донорного типа (эфиры, амины). Далее авторы указывают, что вследствие конкурирующей реакции Вюрца не удалось получить поли-*n*-хлорстирол с выходом выше 10—20 %. Так как энергия активации реакции полимеризации и реакции Вюрца существенно отличается, то при применении бутиллития при -30° в гексане и нафталиннатрия в ТГФ при -78° , можно получить полихлорстирол с выходом 50 и 100 % соответственно. Сополимеризация эквимолекулярной смеси *n*-хлористирола со стиролом при -78° нафталиннатрием протекает очень быстро. Звенья *n*-хлорстирола в начальном сополимере составляют 65,6 вместо 81 %, указанного авторами [1].

Поступило в редакцию;
29 IX 1960

С. П. Миценгендлер, Н. Н. Иванов,
А. А. Коротков

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 128, 1233, 1959.
2. Доклад А. Д. Абкина и соавторов на Международном симпозиуме в Москве, 1960 г.
3. F. M. Lewis, F. R. Mayo и др., J. Amer. Chem. Soc., 70, 1537, 1948.

ON THE EFFECT OF THE NATURE OF THE MEDIUM AND OF THE CATALYST ON CATALYTIC COPOLYMERIZATION

S. P. Mitsengendler, N. N. Ivanov, A. A. Korotkov

Summary

In this letter the following erroneous conclusions in the paper (1) have been indicated: in the case of *p*-chlorostyrene (*A*) and styrene (*B*) the composition of the γ -radiation polymer does not coincide with that of the radical polymer, *A* = 36 % and 54.5 % respectively. In the copolymerization of *A* and *B* by sodium naphthalene the content of *A* is 63.5 % instead of 81 %. By lowering the temperature to -30° and -78° one may attain yields of polymer *A* up to 50 and 100 % respectively.