

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ИНИЦИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПЕРЕКИСНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глубокоуважаемый редактор!

Известно, что алюминийорганические соединения в присутствии кислорода [1] или перекисей [2] способны инициировать полимеризацию винилхлорида. Нами показано, что системы на основе алкилпроизводных алюминия и гидроперекиси кумола или кислорода, о механизме действия которых мы сообщали [3], являются эффективными возбудителями полимеризации винилацетата вплоть до температуры -25° . В этих условиях на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{O}_2$ образуется полимер с $[\eta] = 1,26$. Весьма активной является система $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 -$ перекись бензоила, которая ранее вообще не использовалась. В данном случае при концентрации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - 1$ мол. % от мономера и при молярном соотношении компонентов, равном 1 : 1, выход полимера с $[\eta] = 0,47$ составляет при -25° за 8 час. 27%. При этом же соотношении, но при 20° реакция идет с трудно регулируемой скоростью.

Акт иницирования в системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 -$ перекись бензоила, по-видимому, связан с реакцией между алюминийорганическим соединением и карбонильной группой перекиси, за которой следует распад по связи O—O. В пользу этого говорит установленный нами факт отсутствия полимеризации при замене ацильной перекиси перекисью третичного бутила.

Показано, что аналогичные системы могут быть созданы на основе алкоокси- и галогеналкилпроизводных алюминия.

Поступило в редакцию
7 IV 1962

Е. Б. Миловская, П. И. Долгопольская

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Рazuваев, А. И. Граевский, О. И. Демин, К. С. Минскер, Ю. Г. Сухарев, Труды по химии и хим. технологии, Горький, 3, 373, 1960.
- J. Figukawa et al., J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 62, 268, 1959.
- Е. Б. Миловская П. И. Долгопольская. Г. А. Долгоплоск, Тезисы докладов IX научной конференции ИВС АН СССР, Ленинград, 6, 1962.

INITIATION OF RADICAL POLYMERIZATION BY ORGANOALUMINUM PEROXIDES

E. B. Milovskaya, P. I. Dolgopolskaya

Summary

Organocaluminum compounds in the presence of oxygen, cumene hydroperoxide and benzoyl peroxide are initiators of the low-temperature polymerization of vinyl acetate.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 2,6-ЛУТИДИНА И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЛЬДЕГИДОВ

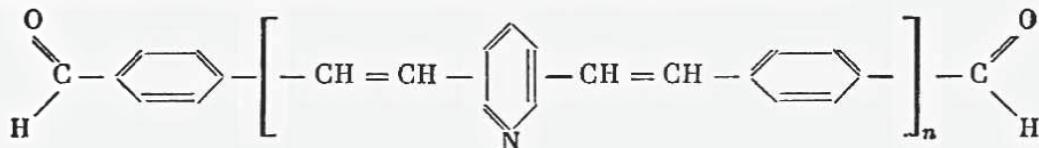
Глубокоуважаемый редактор!

Основываясь на способности активных α -метильных групп производных пиридинина конденсироваться с альдегидами [1], мы нашли новую реакцию синтеза термостойких полимерных соединений. Полимеры были получены в результате поликонденсации как лутидина, так и йодистого N-метиллутидиния с ароматическими диальдегидами. Про-

дукты взаимодействия лутидина с терефталальдегидом были получены нагреванием в ампулах смеси исходных компонентов, взятых в эквимолярном соотношении, в присутствии $ZnCl_2$ при $160-220^\circ$.

Полимеры представляли собой светло-коричневые порошки, не плавкие, растворимые в кислотах и некоторых органических растворителях (хиполин, крезол, бензиловый спирт). Удельная вязкость $0,5\%$ -ного раствора полимера в серной кислоте равна $0,103$. Молекулярный вес образцов полимера, найденный по методу Раста в β -нафтоле, составляет $1800-2300$.

Процесс поликонденсации сопровождается образованием C—C-связей, присутствие которых было доказано с помощью ИК-спектров, по возрастанию интенсивности полос поглощения в области колебаний $1600-1620\text{ cm}^{-1}$. На основании этих данных и элементарного анализа строение полимера может быть выражено схемой:



Найдено, %: C 83,2; H 5,80; N 6,33.
Вычислено, % для $n=9$: C 86,2; H 5,78; N 6,28.

Термостабильность полимера характеризуется следующими цифрами: нагревание образца при 300° в течение 5 час. на воздухе приводит к потере в весе $7,25\%$; при 400° в течение 3 час.— $14,70\%$, при 400° в атмосфере азота в течение 3 час.— $7,28\%$.

Продукты поликонденсации йодистого N-метиллутидиния с ароматическими диальдегидами были получены при нагревании исходных компонентов в среде абсолютного спирта при температуре от 70 до 90° в присутствии пиперидина в качестве катализатора. Для синтеза полимеров применяли терефталальдегид, изофталальдегид и бис-4-формилфениловый эфир. Полимеры получены в виде темно-коричневых порошков, не плавких и нерастворимых в большинстве растворителей, однако в ряде соединений, реагирующих с альдегидными группами полимера (анилин, гидразин, фенол), удается получить низкоконцентрированные растворы.

Интенсивность полос поглощения в области, отвечающей валентным колебаниям связи C=O (1700 cm^{-1}), у полученного полимера меньше, чем у смеси исходных компонентов и у димера. Содержание концевых альдегидных групп, найденное методом ИК-спектроскопии, и содержание серы в продуктах реакции полимера с тиосемикарбазидом соответствуют полимерам с коэффициентом поликонденсации 4—7.

Для продукта реакции йодистого N-метиллутидиния и терефталальдегида

Найдено, %: C 56,02; H 4,06; N 3,68; J 33,42.
Вычислено, % для $n=4$: C 54,96; H 4,13; N 4,01; J 33,47.

Изучение полупроводниковых свойств полимера, полученного из йодистого N-метиллутидиния и терефталальдегида, показало, что электропроводность предварительно не прогретого образца при комнатной температуре равна $0,3 \cdot 10^{-9}\text{ om}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

Работа по исследованию полученных полимеров и синтезу полимеров этого типа продолжается.

Поступило в редакцию
14 VIII 1962

G. I. Kudryavtsev, E. A. Vasileva-Sokolova,
I. S. Mazel

ЛИТЕРАТУРА

- I. C. F Coe sch, J. Amer. Chem. Soc., 66. 2126, 1944.

SYNTHESIS OF POLYMERS OF 2,6-LUTIDINES AND AROMATIC DIALDEHYDES

G. I. Kudryavtsev, E. A. Vasileva-Sokolova, I. S. Mazel
Summary

New thermostable condensation polymers have been obtained by reaction of 2,6-lutidine and N-methylluttidine methiodide with aromatic dialdehydes. The polymers possess semiconductor properties.