

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natte, J. Di Pietro, M. Cambini, Makromolek. Chem., **56**, 200, 1962.
2. H. Sobue, J. Tabata, M. Hiroaka, K. Oshima, J. Polymer Sci., **C4**, 943, 1963.

## PREPARATION OF CRYSTALLINE POLYPHENYLISOCYANATE IN DIMETHYLFORMAMIDE

G. S. Shapoval, E. M. Skobetz, N. P. Markova

### Summary

Crystalline isophenylisocyanate was obtained for the first time at electrochemical initiation in dimethylformamide. The polymer structure was confirmed by elementary analysis, IR-spectra and X-ray diagramms. By electrochemical way it were also obtained polymers from toluilene- and hexamethylenediisocyanates.

УДК 66.095.264

## О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Глубокоуважаемый редактор!

В работах [1, 2] установлено, что инициирование и рост цепи при полимеризации стирола на некоторых катионных катализаторах происходит не по ионному механизму.

Для выяснения роли ионов в процессах катионной полимеризации мы изучили полимеризацию стирола в нитрометане на катионных катализаторах  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  методом электродиализа [3]. Опыты проводили в трехкамерном диализаторе, схема которого приведена на рисунке.

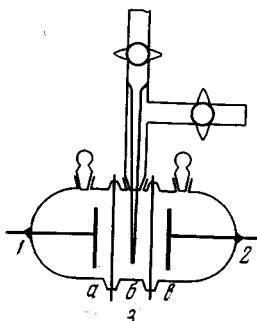


Схема электродиализатора:

1, 2 — платиновые электроды; а, б и в — камеры диализатора, разделенные целлофановыми мембранами 3

камере наблюдалась полимеризация стирола, когда через раствор протекал электрический ток, и электрод правой камеры *в* был заряжен отрицательно. Полимеризация стирола также протекала при добавлении трифенилхлорметана в камеру *б*, вместо камеры *а*, по ходу электродиализа при отрицательном электроде камеры *в*. Холостые опыты, проведенные без наложения поля или в отсутствие какого-либо компонента, дали отрицательные результаты.

В левую камеру *а* помещали раствор катализатора в нитрометане. В центральной камере *б* находился раствор стирола и перхлората аммония в нитрометане. В камере *в* помещали только раствор перхлората аммония в том же растворителе. Добавление  $NH_4ClO_4$  в камеры *б* и *в* было необходимо для того, чтобы обеспечить возможность обмена ионами между камерами диализатора. На электроды камер *а* и *в* подавали постоянное напряжение от 100 до 600 в. При этом через диализатор протекал ток (0,5—10 мА), но полимеризации стирола в центральной камере не наблюдалось, независимо от знака электрода в правой камере *в*. Это означало, что положительные ионы (возможно, сольватированные протоны), образующиеся в данных каталитических системах и переходящие под действием поля из левой камеры в центральную, не инициировали процесс полимеризации.

Затем были проведены опыты, в которых в левую камеру к раствору катализатора добавляли трифенилхлорметан или третичный бутиловый спирт, которые при взаимодействии с кислотами приводят к образованию стабильных карбкатионов. В этих экспериментах в центральной

**Результаты полимеризации стирола в камере б диализатора**

Концентрация катализатора в камере <i>a</i> , моль/л	Концентрация сти- рола в ка- мере <i>b</i> , моль/л	Время электро- диализа, мин	Знак электрода камеры, <i>e</i>	Выход полимера, мг	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,28	0,33	55	+	Нет
	0,28	0,33	55	-	»
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,28	0,33	35	+	»
трет.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	0,12		-	18	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07	0,33	40	+	Нет
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CCl	0,007		-	32	
HClO <sub>4</sub> *	0,24	0,33	40	+	Нет
	0,24	0,33	40	-	»
HClO <sub>4</sub>	0,12	0,33	60	+	»
трет.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	0,16		-	Следы	
HClO <sub>4</sub>	0,12	0,33	30	+	Нет
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CCl	0,007		-	83	
SnCl <sub>4</sub>	0,13	0,66	40	+	Нет
	0,13	0,66	40	-	»
SnCl <sub>4</sub>	0,13	0,66	30	+	»
трет.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	0,12		-	120	
SnCl <sub>4</sub>	0,065	0,33	40	+	Нет
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CCl	0,007		-	17	
TiCl <sub>4</sub>	0,14	0,66	60	+	Нет
			-	»	
TiCl <sub>4</sub>	0,14	0,66	35	+	»
трет.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	0,12		-	40	
TiCl <sub>4</sub>	0,02	0,33	50	+	Нет
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CCl	0,007		-	18	
BF <sub>3</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0,11	0,33	80	+	Нет
	0,11	0,33	80	-	7,5
BF <sub>3</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0,11	0,33	45	-	10
трет.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	0,16				
BF <sub>3</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0,02	0,33	50	-	20
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CCl	0,007				

\* Во всех опытах с HClO<sub>4</sub> использовали исходный 65%-ный водный раствор кислоты.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что полимеризация стирола протекала, по-видимому, лишь в тех случаях, когда в центральную камеру переходили карбкатионы из камеры *a*.

Поступило в редакцию  
24 II 1966

Г. А. Казарян, Ф. С. Дьячковский,  
Н. С. Ениколопян

**ЛИТЕРАТУРА**

1. A. G andini, P. H. Plesch, J. Chem. Soc., 1965, 4826.
2. W. R. Longworth, C. J. Panton, P. H. Plesch, J. Chem. Soc., 1965, 5579.
3. Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., 7, 114, 1965.

TO THE NATURE OF ACTIVE SPECIES AT CATIONIC  
POLYMERIZATION

*G. A. Kazaryan, F. S. D'yachkovskii, [N. S. Enikolopyan*

Summary

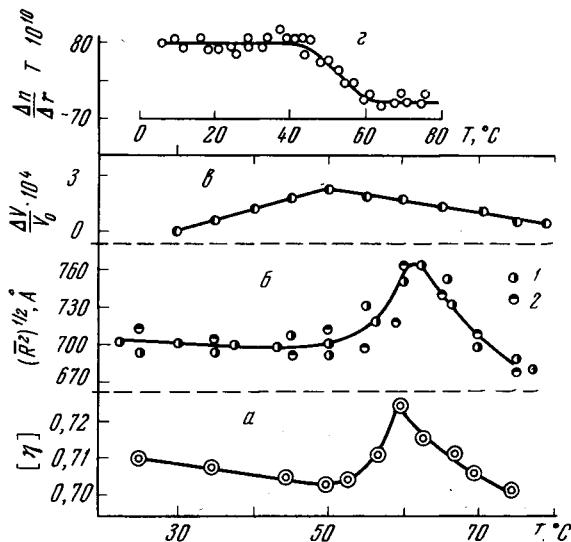
By means of electrodialysis at room temperature it was studied styrene polymerization in nitromethane with cationic catalysts:  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ . It was shown that positive ions formed in these catalytic systems did not initiate polymerization of styrene. The results on electrodialysis of catalysts solutions in presence of triphenylchloromethane or tert-butyl alcohol showed that carbocations formed at interaction  $(C_6H_5)_3CCl$  and tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH with acids initiate styrene polymerization.

УДК 678.01:53+678.746

КОНФОРМАЦИОННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ  
В МАКРОМОЛЕКУЛАХ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИ- $\beta$ -ВИНИЛНАФТАЛИНА

Глубокоуважаемый редактор!

Известно, что аморфные (некристаллизующиеся) полимеры содержат, особенно в ориентированном состоянии, некоторое количество упорядоченных участков, наличие которых фиксируется методами структурного анализа (рентгенография) [1]. Естеств-



Температурная зависимость свойств растворов поли- $\beta$ -винилнафталина в тетралине:

$a$  — характеристическая вязкость  $[\eta]$  ( $M = 6,2 \cdot 10^5$ );  
 $b$  — средний радиус инерции клубков  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  ( $M = 1,10^6$ );  
 $1$  —  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ ,  $2$  —  $\lambda = 4360 \text{ \AA}$ ;  $\delta$  — дилатометрия;  $\Delta V$  — разность объемов при расширении раствора и растворителя,  $V_0$  — начальный объем;  $z$  — величина  $(\Delta n/\Delta r) \cdot T$ , пропорциональная анизотропии макромолекул,  $\Delta n$  — значение двойного лучепреломления раствора при напряжении сдвига  $\Delta \tau = g(\eta - \eta_0)$ ,  $g$  — градиент скорости потока  $\frac{\Delta \tau}{\Delta t \rightarrow 0}$  ( $M = 2,5 \cdot 10^5$ ;  $c = 2,92\%$ )

зенно предположить, что малые участки макромолекул, включенные в такие квазикристаллические образования, должны иметь регулярное строение. Хотя доля звеньев, входящих в стереорегулярные микроблоки, в цепях атактических полимеров не должна быть велика, присутствие таковых может отразиться на определенных свойствах