

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,3-ДИХЛОРБУТАДИЕНА
ПОД ВЛИЯНИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Глубокоуважаемый редактор!

В литературе отсутствуют данные о полимеризации 2,3-дихлорбутадиена (ДХБ) в анионных системах. Нами установлено, что литий- и магний-органические соединения вызывают в углеводородной среде при комнатной температуре процесс полимеризации этого мономера с относительно высокой скоростью в начальной стадии. Так, при концентрации мономера и магнийорганического катализатора 2,0 и 0,025 моль/л соответственно скорость

Полимеризация ДХБ в гептане при 20°

[M], моль/л	Катализатор		Продолжительность полимеризации, часы	Выход, %	[η] (кин. пол., 100°)
	наименование	концентрация, моль/л			
2,4	LiC ₄ H ₉	0,1	21	39	—
2,0	(C ₄ H ₉) ₂ Mg ₂ J	0,025	2	28	0,3
2,0	То же	0,025	8,5	70	—

процесса при 20° составляет на протяжении первых часов примерно 10%/час. По данным ИК-спектроскопии, микроструктура полимеров, полученных в этих условиях, заметно отличается от структуры полимера ДХБ, образующегося при радикальном инициировании.

В отличие от других ненасыщенных хлорсодержащих мономеров (винилхлорида, винилиденхлорида, хлоропрена), для которых высокая конверсия в анионных системах достигается только при применении комплексных металлоорганических катализаторов [4, 2], полимеризация ДХБ, инициированная литий- и магнийалкилами, может быть доведена до значительных степеней превращения (см. таблицу). Полимеры, образующиеся в описанных условиях, отличаются ограниченной растворимостью.

Поступило в редакцию **Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская,**
8 VII 1966 **И. С. Лишанский**

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, В. В. Мазурек, В. Г. Гасан-Заде, Докл. АН СССР, **169**, 414, 1966.
2. Б. Л. Ерусалимский, В. В. Мазурек, И. Г. Красносельская, В. Г. Гасан-Заде, Материалы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Токио, 1966.

**ИЗУЧЕНИЕ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
БУТАДИЕНА-1,3 В ПРИСУТСТВИИ π -АЛЛИЛЬНЫХ СИСТЕМ
РАДИОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Глубокоуважаемый редактор!

При изучении процесса полимеризации бутадиена-1,3 в бензole бис-(π -кротил-С¹⁴-никельгалогенидами) мы обнаружили следующую закономерность: независимо от природы галоида в комплексе и исходных концентраций инициаторов, полибутадиены, полученные в присутствии этих катализаторов, содержали два меченых кротильных остатка на каждую полимер-

ную цепь. Полимеры, синтезированные под влиянием продуктов взаимодействия бис-(π -кротил-С¹⁴-никельгалогенидов) с кислотами Льюиса, содержали около одного кротильного остатка на цепь (см. таблицу).

Полимеризация бугадиена в присутствии π -аллильных систем

Каталитическая система	Молярная активность $[C_4H_7NiX]_2$, имп/сек. [•] моль	Мол. вес полимера	Микроструктура полибугадиена, содержание звеньев, %			Радиоактивность полимера, имп/сек	Количество кротильных остатков на полимерную цепь
			чис-1,4	транс-1,4	1,2		
$(C_4H_7NiCl)_2$	$1 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	92	6	2	1,9	2,1
$(C_4H_7NiBr)_2$	$6,5 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^4$	45	53	2	30,0	2,2
$(C_4H_7NiJ)_2$	$2,95 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^4$	9	88	3	59,3	2,0
$(C_4H_7NiCl)_2 + TiCl_4$	$1 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^4$	94	4	2	1,9	0,95
$(C_4H_7NiJ)_2 + TiCl_4$	$2,95 \cdot 10^5$	$1,33 \cdot 10^5$	91	6	3	1,8	0,8

Полученные данные говорят о том, что π -аллильная структура активных центров сохраняется в течение всего процесса полимеризации.

Бис-(π -кротил-С¹⁴-никельгалогениды) синтезировали по методу Фишера [1] из соответствующих кротил-С¹⁴-галогенидов. Измерения радиоактивности полимеров производили по методике, опубликованной в работе [2].

Поступило в редакцию
9 VII 1966

Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, М. И. Лобач,
И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов

ЛИТЕРАТУРА

1. E. O. Fischer, G. Bürgel, Naturforsch., 16b, 77, 1961.
2. В. Н. Соколов, Б. Д. Бабицкий, И. П. Бежан, В. А. Кормер, И. Я. Поддубный, Н. Н. Чеснокова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт № 411.

УДК 66.095.26+678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В БЕЗВОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Глубокоуважаемый редактор!

В ряде работ было обнаружено ускорение радикальной полимеризации винильных и аллильных мономеров в присутствии кислот Льюиса — координационно-ненасыщенных галогенидов Li, Zn, Mg, Al, образующих комплексы с функциональными группами мономера [1—6]. Нами обнаружено ускорение фотоинициированной ($\lambda = 313 \text{ м}\mu$) полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии сильной протонной кислоты — 4%-ного олеума. Скорость полимеризации и молекулярный вес полимера возрастают с увеличением концентрации серной кислоты, достигают максимума при $[H_2SO_4] / [MMA] \approx 1$ и при $[H_2SO_4] / [MMA] > 1$ несколько убывают; скорость полимеризации возрастает в 5 раз, молекулярный вес — в 3,5 раза. Обнаруженное ускорение полимеризации не может быть объяснено увеличением скорости инициирования в системе, хотя бы потому, что возрастание скорости сопровождается ростом молекулярного веса получаемого полимера. Трудно также представить, что наблюдаемый эффект обусловлен уменьшением скорости отрыва в системе, поскольку вязкость