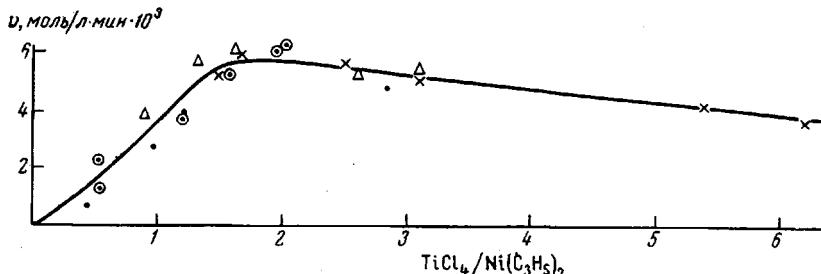


**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
 $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ И TiCl_4**

Глубокоуважаемый редактор!

Ранее было показано, что полимеризацию бутадиена в присутствии $\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl}$ и TiCl_4 вызывает комплекс следующего состава: $(\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{TiCl}_4$ [1].

Мы проводили исследование скорости полимеризации бутадиена под действием $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ с TiCl_4 и структуры образующегося полимера в зависи-

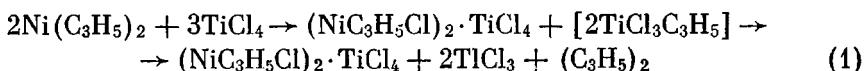


Зависимость скорости полимеризации бутадиена от мольного отношения TiCl_4 к $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$.

30°; концентрация бутадиена 1,0; $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2 = 0,43 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
 Различные обозначения отражают разные серии опытов

симости от концентрации TiCl_4 . Как видно из приведенного рисунка, скорость растет до отношения TiCl_4 к $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$, равного 1,5, далее очень медленно понижает свое значение. Образующийся полибутадиен при всех исследованных соотношениях четыреххлористого титана и диаллиниклия содержит 92—94% 1,5-чис-звеньев.

Сопоставление полученной кривой и аналогичной зависимости, приведенной в сообщении [1], а также одинаковая структура полимеров, образующихся с двумя исследованными катализитическими системами, позволяют предположить, что в результате взаимодействия $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ и TiCl_4 образуется тот же активный катализитический комплекс, что и при взаимодействии $\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl}$ с TiCl_4 , согласно следующей реакции:



Наблюдающаяся в сравнимых условиях более высокая скорость полимеризации бутадиена с последней каталитической системой по сравнению с предыдущей [1], возможно, связана с большей дисперсностью получающегося осадка $(\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{TiCl}_4$ при взаимодействии TiCl_4 со свежеобразующимися $\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl}$.

Специальными опытами было показано, что добавка $\beta\text{-TiCl}_3^*$ к $\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl}$ и TiCl_4 в количестве, в 1,5 и 10 раз превышающем количество, образующееся в процессе реакции (1), не вызывает увеличения скорости полимеризации.

Поступило в редакцию
 23 I 1968

*Э. В. Кристальный, Е. В. Заболотская,
 С. С. Медведев*

* Учитывая нестабильность аллильных соединений титана [2], мы полагаем, что реакцию (1) можно рассматривать, как аналогичную взаимодействию металлалильных соединений с четыреххлористым титаном, приводящую к образованию $\beta\text{-TiCl}_3$ [3, 4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б10, 3, 1968.
2. G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt et al., Angew. Chem., 78, 157, 1966.
3. А. Г. Позамантири, А. А. Коротков, И. С. Лищанский, Высокомолек. соед., 1, 1207, 1959.
4. A. Simon, L. Kovàcs, L. Kollar, Gy. Dezsényi, Monatsh. Chem., 90, 443, 1959.

УДК 678.01:53

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ В РЕЗИНАХ

Глубокоуважаемый редактор!

Долгое время эластомеры считались бесструктурными системами. Применение электронной микроскопии для исследования строения каучуков и специальная техника приготовления образцов позволили установить существование в каучуках структурных образований толщиной 1000 Å [1], называемых полосатыми структурами.

С целью выяснения тонкой структуры полосатых образований были исследованы образцы набухших тиурмных вулканизаторов различных каучуков (НК, СКИ, СКД, СКС — ЗОА). Набухание проводилось в органических растворителях (бензол, толуол) в течение 24 час. С набухшего образца снималась двухступенчатая лаково-угольная реплика с оттенением Pd и без оттенения.

На рис. 4а представлена реплика с поверхности набухшего тиурмного вулканизата на основе НК, оттененная Pd. На фоне крупных набухших полосатых структур видны более мелкие структуры. Чтобы убедиться, что мы видим структуру полимера, а не «зерно» напыления, были приготовлены реплики без оттенения Pd. Электронномикроскопический снимок такой реплики представлен на рис. 1б. В этом случае также видны более мелкие структуры на фоне крупных образований.

Такое строение эластомеров удается наблюдать и без набухания. На рис. 2 представлена микрофотография тонкой пленки механически разрушенного вулканизата на основе хлоропренового каучука из раствора в CCl_4 [2]. Отчетливо видна более тонкая структура крупных полосатых образований.

Таким образом, полосатые структуры, наблюдаемые при электронномикроскопическом исследовании эластомеров, состоят из подобных, но более мелких структур.

Поступило в редакцию
8 I 1968

З. Ф. Жарикова, М. В. Каждан,
З. Я. Берестнева

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Калашникова, Диссертация, 1965.
2. М. В. Каждан, Т. Н. Дюмаева, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 204, 1966.