

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев,  
Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2130.
2. D. Walter, G. Wilke, Angew. Chem., 78, 941, 1966.

УДК 66.095.26 : 678.762

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА-1,3 В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*В. И. Скобликова, С. С. Пассова, В. Д. Бабицкий,  
В. А. Кормер*

Нами исследовалась полимеризация бутадиена-1,3 в присутствии двух типов катализитических систем: 1) пентахлорид молибдена + π-комpleксы никеля; 2) π-аллильные комплексы молибдена с сокатализаторами.

Системы 1) позволяют получать полимеры бутадиена-1,3 с преимущественным содержанием 1,2- или *цис*-1,4-звеньев в зависимости от применяемого π-комплекса никеля.

Катализаторы на основе кротилникельгалогенидов приводят к *цис*-полибутадиенам, независимо от природы галоида, связанного с никелем, что согласуется с полученными ранее данными о полимеризации бутадиена-1,3 катализитическими системами кротилникельгалогенид + кислота Льюиса [1].

Димерные *бис*-(π-аллил)- и *бис*-(π-кротил) молибден не инициируют полимеризацию бутадиена-1,3; каталитической активностью обладают продукты их взаимодействия с кислотами Льюиса ( $\text{MoCl}_5$  и  $\text{TiCl}_4$ ), галоидоводородами и органическими акцепторами электронов (хлоранил, бензохинон и фталонитрил).

Системы 2), содержащие один переходный металл — молибден, способствуют получению полибутадиенов с преимущественным содержанием 1,2-звеньев. При использовании катализаторов, в состав которых наряду с молибденом входит титан, с увеличением отношения  $\text{Mo} : \text{Ti}$  возрастает содержание 1,2-звеньев (таблица).

#### Полимеризация бутадиена-1,3 в присутствии молибденсодержащих катализаторов

Система	Выход полиме-ра, %	Содержание звеньев, %		
		1,2-	1,4-транс	1,4-цис
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni} + \text{MoCl}_5$ (2 : 1)	62	95		
$(\text{C}_6\text{H}_7)_2\text{Ni} + \text{MoCl}_5$ (2 : 1)	26	2	11	87
$(\text{C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 + \text{MoCl}_5$ (1 : 1)	82	4	6	90
$(\text{C}_4\text{H}_7\text{NiBr})_2 + \text{MoCl}_5$ (1 : 1)	66	2	3	95
$(\text{C}_4\text{H}_7\text{NiJ})_2 + \text{MoCl}_5$ (1 : 1)	70	6	7	87
$[(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Mo}]_2 + \text{MoCl}_5$ (1 : 1)	100	81	4	
$[(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Mo}]_2 + \text{TiCl}_4$ (2 : 1)	14	24	15	
$[(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Mo}]_2 + \text{TiCl}_4$ (5 : 1)	28	47	7	
$[(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Mo}]_2 + \text{TiCl}_4$ (10 : 1)	37	62	8	
$[(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Mo}]_2 + \text{HCl}$ (1 : 4)	15	90	6	
$[(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Mo}]_2 + \text{HJ}$ (1 : 1)	10	93	7	
$[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Mo}]_2 + \text{хлоранил}$ (1 : 2)	9	95	5	
$[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Mo}]_2 + \text{бензохинон}$ (1 : 1)	4	99	1	
$[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Mo}]_2 + \text{фталонитрил}$ (1 : 1)	2	93	6	

Продукты взаимодействия тетракис-( $\pi$ -кротил)вольфрама с  $TiCl_4$  вызывают образование полимеров, содержащих 1—2% 1,2-звеньев и 14—16% транс-1,4-звеньев.

### Экспериментальная часть

*bis-( $\pi$ -Кротилнике́льгалогени́ды)* синтезировали из тетракарбонила никеля и соответствующего кротилгалогенида по методике, описанной Фишером и Бюргером [2].

Димерные *bis-( $\pi$ -аллил)-* и *bis-( $\pi$ -кротил)мо́либден* получены по способу Оберкирха [3]. К 8,6 г  $MoCl_5$  в 200 мл диэтилового эфира при перемешивании добавляли насыщенный эфирный раствор аллилмагнийхлорида или кротилмагнийхлорида. После этого реакционную смесь перемешивали еще 2—3 часа при комнатной температуре. Раствор отфильтровывали и из фильтрата в вакууме удаляли эфир. Из остатка экстрагировали  $\pi$ -аллильные комплексы молибдена и пентаном. Продукты перекристаллизовывали из пентана при —80°.

Получение катализического комплекса. Катализаторы готовили взаимодействием компонентов в бензольном растворе при комнатной температуре в отсутствие мономера. Как правило, взаимодействие сопровождалось образованием темного осадка.

### Выводы

Исследовалась активность и стереоспецифичность молибденсодержащих катализаторов в процессе полимеризации бутадиена-1,3. В зависимости от состава катализатора получены полимеры, содержащие преимущественно *cis*-1,4 или 1,2-звенья.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
11 VIII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кормер, Б. Д. Бабицкий, М. И. Лобач, Н. Н. Чеснокова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, 1965, препринт 413.
2. G. Bürgger, Dissertation, Universität München, 1962.
3. W. Oberkirch, Dissertation, Techn. Hochschule, Aachen, 1963.

УДК 66.095.26 : 678.746

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ЭМУЛЬГАТОРА ОС-20

*A. B. Зуйков, И. А. Грицкова, С. С. Медведев*

Несмотря на то, что вопросам изучения механизма эмульсионной полимеризации посвящено большое число работ, влияние электролитов на этот процесс изучено недостаточно [1,2]. Совершенно отсутствуют данные о влиянии электролитов на процесс эмульсионной полимеризации, проводимой в присутствии неионных эмульгаторов.

Известно [3, 4], что физико-химические свойства водных растворов неионных эмульгаторов сильно зависят от природы добавленных электролитов. В связи с этим интересно было выяснить, какое влияние оказывают электролиты на скорость полимеризации, средние молекулярные веса полимеров и размеры латексных частиц.

Исходные вещества. Стирол — технический продукт очищали по методике [5]. Эмульгатор ОС-20 и инициатор (динитрил азоизомасляной кислоты) очищали по методике [5].  $NaCl$  — марки ч.д.а. дважды перекристаллизовывали.  $HCl$  — использовали соляную кислоту, приготовленную из фиксанала.