

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

Экспериментальная часть

бис-(π -Кродилникельгалогениды) синтезировали из тетракарбонила никеля и соответствующего кродилгалогенида по методике, описанной Фишером и Бюргером [2].

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

Получение каталитического 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 *цис*-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. B ü r g e r, Dissertation, Universität München, 1962.
3. W. O b e r k i r c h, Dissertation, Techn. Hochschule, Aachen, 1963.

УДК 66.095.26 : 678.746

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ЭМУЛЬГАТОРА ОС-20

А. В. 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 фиксаля.

Методика. Для получения латексов была использована dilatометрическая методика [5]; молекулярные веса определяли вискозиметрически в толуоле при 30°, размеры латексных частиц определяли методом нефелометрии [5]. Полимеризацию стирола проводили при постоянном соотношении мономер : раствор эмульгатора, равном 1 : 2, и 50°. Концентрация ОС-20 составляла 2 г / 100 мл водной фазы, инициатора — 0,45 г / 100 мл водной фазы.

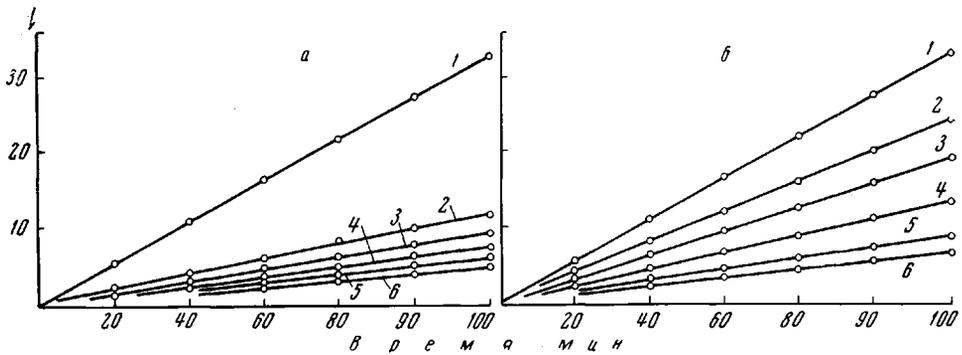


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от времени при разных концентрациях HCl (а) и NaCl (б)

Концентрация (моль/л): 1 — 0, 2 — 0,0025, 3 — 0,005, 4 — 0,010, 5 — 0,025, 6 — 0,050. q — выход полимера, г/100 мл водной фазы

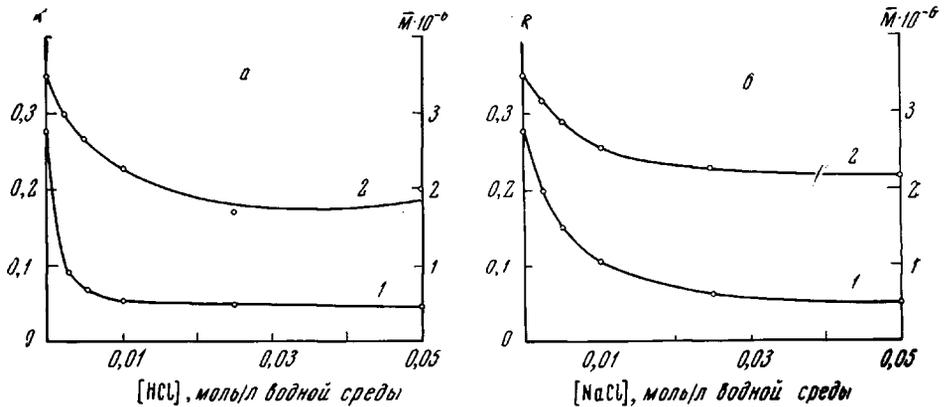


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации (1) и средних молекулярных весов (2) от концентрации HCl (а) и NaCl (б):

R — скорость полимеризации, г полимера/100 мл водной фазы · мин.; M — молекулярный вес

На рис. 1 и 2 приведены данные о зависимостях скорости полимеризации и средних молекулярных весов от концентрации электролитов в системе. Полимеризация протекает с небольшим индукционным периодом и постоянной скоростью до глубины ~ 40%. Введение небольших добавок электролитов приводит к резкому понижению скорости процесса и средних молекулярных весов образующегося полимера. Понижение скорости полимеризации в обоих случаях сопровождается увеличением средних размеров латексных частиц (см. таблицу).

Как известно (3), растворимость неионных эмульгаторов в воде обусловлена гидратацией эфирных кислородных атомов полиоксиэтиленовой цепи и зависит от температуры, концентрации электролита в системе и степени оксиэтилирования эмульгатора. Критическая концентрация мицеллообразования и степень ассоциации при постоянной длине углево-

дородного радикала являются функциями гидратации гидрофильной части молекулы эмульгатора. Наблюдаемое в данной работе понижение скорости полимеризации, молекулярных весов полимеров и увеличение размеров латексных частиц с ростом концентрации электролита, по-видимому, связано с дегидратацией полиоксиэтиленовой цепи.

Зависимость размеров латексных частиц от концентрации электролитов

Концентрация электролита в системе, моль/л	Средние размеры латексных частиц, А		Концентрация электролита в системе, моль/л	Средние размеры латексных частиц, А	
	NaCl	HCl		NaCl	HCl
—	1310	1310	0,010	1710	1400
0,0025	1470	1340	0,025	1890	1470
0,005	1620	1360	0,050	2010	1490

Можно думать, что эффект дегидратации сказывается тем слабее, чем выше степень оксиэтилирования. Поэтому следовало бы ожидать значительно меньшего влияния электролитов на процессы, протекающие с участием неионных эмульгаторов с длинной гидрофильной частью. Вышесказанное подтверждается полученными нами ранее данными при проведении полимеризации стирола в присутствии полиоксиэтилированного полипропиленгликоля (плюроника F-68) и полиоксиэтилированного этилендиамина (тетроника T-707). Полимеризацию проводили в присутствии буфера $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ суммарной концентрации 0,10 M и без него.

Скорость процесса практически сохранялась постоянной и была равна соответственно (г/100 мл водной фазы):

	Без буфера	В присутствии буфера
Плюроник F-68	0,148	0,158
Тетроник T-707	0,146	0,151

Выводы

1. Исследовано влияние добавок NaCl и HCl на процесс полимеризации стирола в присутствии эмульгатора ОС-20.

2. Показано, что с увеличением концентрации электролита уменьшается скорость процесса, средний молекулярный вес полимеров и увеличиваются средние размеры латексных частиц.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Юрженко, Н. С. Цветков, Докл. АН СССР, 85, 1099, 1952.
2. Н. С. Цветков, А. И. Юрженко, Коллоидн. ж., 18, 362, 1956; 16, 72, 1954; Н. А. Фермор, А. Б. Пейзнер, там же, 15, 292, 459, 1953; 16, 295, 1954.
3. В. Н. Береснев, Диссертация, 1967.
4. M. J. Schick, J. Amer. Oil. Chemists, Soc., 40, 680, 1963; M. J. Schick, J. Colloid Sci., 18, 378, 1963.
5. И. А. Грицкова, Диссертация, 1964.