

Выводы

1. Изучено влияние температуры и концентрации мономера на процесс полимеризации метилметакрилата в толуоле, инициируемый бутиллитием.
2. Показано, что при отношении концентрации катализатора к концентрации мономера не менее $2 \cdot 10^{-3}$ процесс полимеризации протекает с высокими выходами (более 90 %) при температурах ниже 0°.
3. При температурах выше 0°, например при 30°, выход полимера не достигает 40 %. Молекулярный вес полимеров понижается с повышением температуры.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 208.
2. К. З. Фаттахов, В. Н. Цветков, О. В. Каллистов, Ж. эксперим. и теор. физ., 29, 345, 351, 1954.

УДК 66.095.26:678.762

КООРДИНАЦИОННО-ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ С ГАЛОГЕНИДАМИ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*К. Г. Миссеров, И. Л. Гершенбаум, Р. Е. Лобач,
Б. А. Долгоплоск*

Впервые в патентной литературе было показано, что система из CoCl_2 и NiCl_2 в сочетании с кислотами Льюиса обеспечивает стереоспецифическую *цис*-полимеризацию бутадиена [1].

Скотт с сотр. [2], подробно исследовавшие систему $\text{AlCl}_3 - \text{CoCl}_2$, пришли к заключению, что полибутадиен с высоким содержанием *цис*-звеньев образуется только в присутствии тиофена. Баллас с сотр. [3] установили возможность получения на той же системе полибутадиена с содержанием до 95 % *цис*-звеньев и в отсутствие тиофена.

Нами было показано [4], что воспроизводимость результатов и повышение стереоспецифичности действия достигаются применением не только тиофена, но и различных других электронодонорных соединений, способных в той или иной мере ингибировать катионные процессы. Было высказано предположение, что каталитический комплекс π -аллильного типа образуется в результате внедрения координированного бутадиена по связи $\text{Co}-\text{Cl}$.

При изучении стереоспецифичности действия комплексов, возникающих при взаимодействии AlCl_3 и различных галогенидов никеля, нами были получены следующие результаты (табл. 1).

Как следует из данных табл. 1, системы $\text{AlCl}_3 - \text{NiX}_2$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ и I , обеспечивают *цис*-полимеризацию бутадиена в отсутствие электронодонорных соединений. Высокая ненасыщенность полимеров, достигающая в ряде случаев теоретических значений, указывает на то, что в системах нет заметного наслоения катионных процессов.

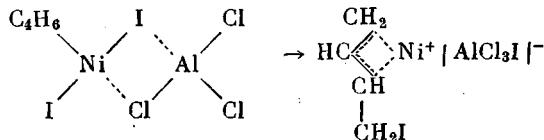
Таблица 1

**Полимеризация бутадиена под влиянием комплексов хлористого алюминия
с галогенидами никеля**
(Концентрация бутадиена в бензоле 9 вес. %)

NiX_2	Мольное отношение NiX_2 : бута- диен · 10 ⁴	Мольное от- ношение AlCl_3 : бута- диен · 10 ⁴	Температу- ра, °C	Продолжи- тельность, часы	Конверсия, %	Иодные числа	Содержание звеньев, %			
							цик-	транс	1,2-	
NiCl_2	0,28	20	0	1	50	467	96,5	2	1,5	1,42
NiCl_2	0,28	20	0	4	99	470	97	1,5	1,5	1,44
NiCl_2	0,56	40	0	5	58	470	95	2	3	0,64
NiI_2	0,23	20	0	20	41	456	94,5	2,5	3	0,61
NiI_2	0,23	20	0	60	100	470	95	2	3	0,57
NiBr_2	0,19	10	0	40	54	470	92,5	5	2,5	-
NiBr_2	0,38	20	0	20	57	434	96	1	3	0,76

П р и м е ч а н и е. Теоретическое иодное число полибутадиена — 470.

Известно, что π -кротиленникельиодид, сам по себе являющийся катализатором *транс*-полимеризации бутадиена [5, 6], в присутствии кислот Льюиса становится катализатором *цик*-полимеризации бутадиена [7, 8]. Образование *цик*-полибутадиена в системах $\text{AlCl}_3 - \text{NiX}_2$ независимо от природы галоида у атома никеля не противоречит поэтому представлениям о π -аллильной природе образующихся активных центров:



Комплексы, образующиеся при взаимодействии галогенидов других переходных металлов с AlCl_3 , обеспечивают стереоспецифическую *транс*-полимеризацию бутадиена (табл. 2).

Таблица 2

**Полимеризация бутадиена под влиянием комплексов AlCl_3 с галогенидами
переходных металлов (MeX_n) в присутствии тиофена
(20°, растворитель — бензол, тиофена — от 3,4 до 5,8 молей на 1 моль AlCl_3)**

MeX_n	Раствор комплекса		Концен- трация бу- тадиена, вес. % бензола	Продолжи- тельность полими- резации	Выход поли- мера, %	Ненасыщен- ность, % от теории	Содержание звеньев, %			Характерис- тическая вязкость
	молеку- лярное отношение $\text{AlCl}_3 : \text{MeX}_n$	цик-					цик-	транс	1,2-	
—	Катализатор AlCl_3	14,0	72 часа	0	--	--	--	--	--	--
TiCl_4	—	12,5	72 часа	0	--	--	--	--	--	--
TiCl_4	31	13,2	40 мин.	50	91	0	99	1	1,06	
TiCl_4	50	7,9	4 часа	36	92	0	99	1	--	
TiI_4	38	14,0	3 часа	38	100	0	99	1	--	
$\alpha\text{-TiCl}_3$	24	15,1	3 часа	28	89	0	99	1	0,55	
VCl_3^*	4,8	5,0	15 мин.	28	85	0	98	2	7,8	
VCl_4	4,7	7,0	5 мин.	17	98	0	99	1	8,00	
FeCl_3	72	13,8	4 часа	14	81	38,5	58,5	3	-	

* Комплекс приготовлен на основе моногидрата VCl_3 .

Как следует из экспериментальных данных, TiCl_4 и AlCl_3 в присутствии тиофена каждый в отдельности не является катализатором полимеризации бутадиена.

Раствор комплекса $\text{AlCl}_3 - \text{TiCl}_4$ был активен для полимеризации только при большом избытке AlCl_3 . В этом случае 50%-ная глубина полимеризации достигалась за 40 мин. Полимер представлял собой кристаллический *транс*-полибутадиен с ненасыщенностью, близкой к теоретической, и молекулярным весом около 50 000—60 000.

Аналогичный по структуре полимер образовывался и под влиянием комплекса $\text{AlCl}_3 - \text{TiI}_4$.

Образование кристаллического *транс*-полибутадиена с ненасыщенностью, близкой к теоретической, происходило также под влиянием комплексов AlCl_3 с TiCl_3 , VCl_3 и VCl_4 .

В случае VCl_3 высокой активностью обладали растворы, полученные на основе моногидрата VCl_3 . Реакции в системах с VCl_3 и VCl_4 начинались практически немедленно после смешения компонентов. Полимер отличался очень высоким молекулярным весом (больше 800 000). При повышении температуры реакции до 45° молекулярный вес понижался до 200 000.

Активность комплекса $\text{AlCl}_3 - \text{FeCl}_3$ зависела от условий его приготовления. Активным был только комплекс, готовившийся введением хлористого алюминия в насыщенный раствор хлорного железа в бензоле. Система на основе хлорного железа была менее стереоспецифична. Полимер, наряду с *транс*-звеньями, содержал около 40% *цис*-звеньев.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что образование координационно-ионных систем стереоспецифического действия, по-видимому, характерно не только для кобальта и никеля в состоянии координации с кислотами Льюиса (хлористым алюминием), но и для других переходных металлов.

Признаками протекания реакции по координационно-ионному механизму в данном случае являются высокая стереоспецифичность действия систем (образование кристаллических *транс*-полимеров), близкая к теоретической ненасыщенность и высокий молекулярный вес полимера.

Экспериментальная часть

Растворы комплексов готовили кипячением в течение нескольких часов смеси галогенидов металлов и бензола в атмосфере аргона в сосудах Шленка, снабженных двумя обратными холодильниками. Полученные растворы переводили в вакууме или в атмосфере аргона в ампулы, которые затем запаивали. Система $\text{AlCl}_3 \cdot \text{TiCl}_4$, содержащая большой избыток хлористого алюминия, была гетерогенна.

Комплекс $\text{AlCl}_3 - \text{TiI}_4$ готовили встрихиванием в запаянной ампуле в течение нескольких минут навески TiI_4 и пересыщенного раствора хлористого алюминия.

Комплекс $\text{AlCl}_3 - \text{TiCl}_3$ получали сплавлением смеси этих соединений при 270° в запаянных ампулах. Исходная смесь содержала 10 мол. % TiCl_3 .

Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах в условиях, исключающих попадание в систему влаги и кислорода.

Полимер осаждали метиловым спиртом, переосаждали из растворов в толуоле или ксиоле.

Насыщенность определяли по методу Кольтгоффа [9], характеристическую вязкость — в растворе в толуоле при 30°, микроструктуру — методом ИК-спектроскопии * на приборе UR-10 и кристаллическую — рентгенографически.

Выводы

1. Установлено, что комплексы хлористого алюминия с галогенидами титана и ванадия являются катализаторами стереоспецифической полимеризации, приводящими к образованию кристаллического *транс*-полибутадиена. Наиболее активными являются системы с участием галогенидов ванадия. Последние обеспечивают получение полимера с очень высоким молекулярным весом.

2. Полученные результаты позволяют прийти к заключению, что образование координационно-ионных систем для стереоспецифической полиме-

* Определение микроструктуры полимеров проводила А. И. Антонова.

ризации бутадиена характерно не только для галогенидов кобальта и никеля в состоянии их координации с хлористым алюминием, но и для ряда других переходных металлов.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
6 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. L. M. Porter, I. G. Balas, Пат. США 3066125; Chem. Abstrs, 58, 5866, 1963.
2. H. Scott, R. E. Frost, R. F. Belt, D. E. O'Reilly, J. Polymer Sci., A2, 3233, 1964.
3. I. G. Balas, H. E. De La Mare, D. O. Schissler, J. Polymer Sci., A3, 2243, 1965.
4. К. Г. Мессеров, И. Л. Кершенбаум, Б. А. Долгоплоск, А. И. Антонова, Докл. АН СССР, 166, 1111, 1966.
5. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тиякова, В. А. Яковлев, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1507.
6. M. C. Gallazzi, L. Roggi, G. Natta, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, preprint 494.
7. В. А. Кормер, Б. Д. Бабицкий, М. И. Лобач, Н. Н. Чеснокова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, препринт 413.
8. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тиякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1170.
9. T. S. Lee, I. M. Kolthoff, M. A. Mairis, J. Polymer Sci., 3, 66, 1948.

УДК 678.664:678.01:53

МОРФОЛОГИЯ СПИТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Г. М. Палюткин, Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов

В работах [1—3] было показано, что пленки натурального каучука состоят из беспорядочно расположенных лент. При пониженных температурах происходит образование более упорядоченных структур. Сферолитоподобные структуры были обнаружены с помощью одноступенчатых реплик на сколах изотактических, полизопреновых и полибутадиеновых каучуков [2]. Структуры, существующие в каучуке, сохраняются в процессе вулканизации. Подробное исследование кристаллизации хлоропреновых и натурального каучуков в пленках показало, что эти каучуки образуют ряд высокоупорядоченных структур [3]. На основе этих работ делается вывод о том, что ленточное строение, как первая стадия структурообразования, свойственна практически всем типам каучуков и что эластические свойства эластомеров связаны с их ленточным строением [3].

Цель данной работы — изучение морфологии, кристаллизующихся и некристаллизующихся полиуретановых эластомеров. В качестве объектов исследования были взяты спитые полиуретаны на основе 2,4 / 2,6 — толуилендиизоцианата и сополимеров тетрагидрофурана с окисью пропилена.

Структуру эластомеров исследовали изготовлением реплик как со свежеполученной поверхности образцов, так и с поверхности образующегося при синтезе блока. Свежую поверхность получали или путем хрупкого скола в замороженном состоянии (температура жидкого азота) или путем разрыва полиуретана, находящегося в высокоэластическом состоянии.

Реплики готовились на установке ВУП-1 разложением паров бензола при остаточном давлении $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. В некоторых случаях поверхность образца для выявления тонкой структуры подвергалась ионному травлению в среде аргона. Реплики с образцов снимали с помощью желатины, оттеняли платиной и просматривали в электронном микроскопе.

Так как полиуретановые эластомеры кристаллизуются при температуре -15° , то реплику с закристаллизованных образцов изготавливали, не размораживая послед-