

ются практически постоянными. Для сравнения можно указать, что Бэмфорд и др. [5] нашли для полимеризации метакрилонитрила, акрилонитрила и стирола в диметилформамиде при 60° в присутствии FeCl_3 значения k_2 , соответственно равные $3,69 \cdot 10^4$; $3,92 \cdot 10^5$ и $3,24 \cdot 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$.

В монографии [6] высказано предположение, что в реакциях полимерных радикалов с ионами металлов переменной валентности определяющим фактором является электронодонорная способность радикала. Чем выше эта способность, тем больше константа скорости ингибирования. Поскольку перфторированные радикалы обладают сильными электроноакцепторными свойствами [7], становится понятным, почему константа скорости взаимодействия этих радикалов с ионами металлов на 1—4 порядка меньше, по сравнению с радикалами метакрилонитрила, акрилонитрила и стирола.

Выводы

1. Изучено влияние ионов металлов переменной валентности на кинетику полимеризации тетрафторэтилена в водных растворах.
2. Показано, что ингибирующее действие ионов уменьшается в ряду $\text{Ag}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$.
3. Определены константы скорости реакции полимерных радикалов с ионами Ag^{3+} , Fe^{3+} и Co^{3+} при 60° .

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ф. Носов, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич, Высокомолек. соед., 8, 1330, 1966.
2. H. G. S. Senger, Y. Gupta, J. Indian Chem. Soc., 44, 769, 1967.
3. Э. Ф. Носов, Кинетика и катализа, 8, 680, 1967.
4. С. А. Балабанова, А. М. Маркевич, Ж. физ. химии, 40, 775, 1966.
5. C. A. Balabanova, A. M. Markewich, Proc. Roy. Soc., 238, 214, 1957.
6. К. Бэмфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 287.
7. A. P. Stefan i, L. Herk, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4732, 1961.

УДК 66.095.26:678.762

ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ХЕЛАТАМИ ПОЛИ- β -КЕТОЭФИРОВ

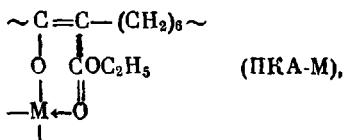
Т. И. Бевза, Ю. В. Коршак, С. Л. Давыдова,
Н. А. Платэ

В последние годы в литературе появился ряд работ, описывающих полимеризацию некоторых виниловых и диеновых мономеров под влиянием ацетилацетонатов различных металлов. Так, в работе [1] показано, что структура полибутадиена, образующегося под влиянием ацетилацетонатов, отличается от структуры того же полимера, полученного на типичных свободнорадикальных инициаторах, а выход его увеличивается при введении некоторых галогенсодержащих соединений.

При изучении полимеризации бутадиена на ацетилацетонах Mn(III), Co(III), Cr(III) и Ni(II) особое внимание было обращено на исследование структуры образующегося полимера [2]. Полученные результаты показывают, что содержание 1,2-звеньев в образцах полибутадиена, синтезированного под влиянием различных ацетилацетонатов, составляет около 20%. Введение хлорсодержащих добавок, таких как CCl_4 и кротилхлорид,

не оказывает влияния на структуру полимеров. Найденные значения содержания 1,2-, 1,4-*цис*- и *транс*-звеньев характерны для полибутадиена полученного при обычном радикальном инициировании. Выходы полибутадиена, лежат в пределах от 1 до 15% (растворитель — бензол, температура 100°, продолжительность до 20 час.) [2].

Таким образом, из приведенных данных следует, что низкомолекулярные ацетилацетонаты не являются эффективными катализаторами полимеризации бутадиена. Поэтому в настоящей работе нами была изучена полимеризация бутадиена под влиянием макромолекулярных хелатов поли- β -кетоэфирного типа:



где М = Mn, Co, Cr и Ni. Как видно из данных табл. 1, под влиянием макромолекулярных хелатов типа ПКА-М значительно повышается выход полимера, представляющего собой привитый сополимер бутадиена и поли- β -кетоэфира. Степень прививки полибутадиена к макромолекулярному хелату составляет 0,80 — 0,93. И в этом случае структура полибутадиеновых цепей (содержание звеньев 1,2-, 1,4-*цис*, 1,4-*транс* — 20, 34 и 46% соответственно) характерна для полибутадиена, полученного с радикальными инициаторами.

Таблица 1

Полимеризация бутадиена под влиянием ПКА-М при 100° в бензоле, 8 час.*

Инициатор	Количество инициатора, % от веса мономера	Выход полимера, %	Степень прививки
ПКА-Mn (13% Mn)	0,5	17,5	—
То же	3,0	86,5	0,80
ПКА-Co	3,0	40,0	0,93
То же	3,0	50,0	—
ПКА-Cr (13% Cr)	3,0	3,0	—
То же	3,0	4,5	—
ПКА-Ni	3,0	5,0	—
То же	3,0	6,0	—

Таблица 2

Влияние температуры полимеризации на выход полибутадиена, получаемого под влиянием ПКА-Mn

(Продолжительность полимеризации 5 час.)

Растворитель	Температура полимеризации, °С	Выход, %
Бензол	30	16,5
	50	15,0
	70	25,0
	90	30,0
	100	45,5
	100	64,5*
Гептан	50	7,0
	100	32,0

* Продолжительность полимеризации 8 час.

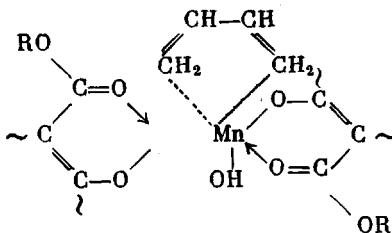
* Опыты проводили при дегазации реакционной смеси в вакууме 10^{-4} мм.

В случае понижения температуры полимеризации, а также замены растворителя (бензола на гептан) выход полимера уменьшается (табл. 2).

Ранее нами было показано [3], что макромолекулярные хелаты типа ПКА-М имеют более низкие значения констант устойчивости ($\lg \beta_2 = 7,1$) по сравнению с ацетилацетонатом того же металла ($\lg \beta_2 = 10,5$). Возможно, именно это различие и обуславливает наблюдаемую нами повышенную активность макромолекулярных хелатов в реакции полимеризации бутадиена.

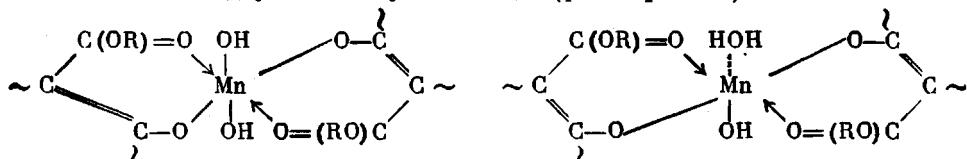
В то же время образование в полимерной цепи хелата неполностью насыщенных координационных центров неупорядоченной структуры может благоприятствовать дополнительной координации молекул бутадиен-

на у атомов металла:



Такая координация может приводить к ослаблению связи металла — полимерный лиганд и, как следствие, к облегчению ее гомолитического разрыва, протекающего по известным схемам Арида и Мендельсона [4]. Аналогичное влияние координированных мономеров на стадию разложения ацетилацетоната Mn отмечено и при изучении сополимеризации стирила и метилметакрилата [5].

Строение координационных центров в ПКА-Мn обсуждалось нами ранее [6]. Было показано, что атом Mn окружен четырьмя атомами кислорода из двух полимерных лигандов и двумя группами OH (для Mn(IV)) или одной молекулой воды (растворителя) и одной OH-группой (для Mn(III)), дополняющими координационный центр до октаэдра. Не исключена возможность, что некоторые центры координируют с одним макромолекулярным лигандом и двумя молекулами воды (растворителя):



В силу специфики макромолекул можно ожидать образования координационных центров с различной симметрией и магнитными характеристиками в одной и той же макромолекуле. Магнитные свойства различных образцов комплексов поли- β -кетоэфиров свидетельствуют, что координационные центры носят высокоспиновой характер, а координационные связи являются в значительной своей степени ионными.

Обнаруженный нами факт прививки полибутадиеновых цепей к макромолекульному хелату подтверждает, что в исследуемом случае источником радикалов является полимерный лиганд поли- β -кетоэфирного типа.

Выводы

1. Изучена полимеризация бутадиена под влиянием макромолекулярных хелатов Mn(III), Co(II), Cr(III) и поли- β -кетоэфиров в бензole и гептане при температуре от 30 до 100°.

2. Установлено, что полихелаты являются сравнительно активными инициаторами полимеризации. Образующийся полибутадиен прививается на цепи полихелата (степень прививки до 0,95); содержание 1,2-, 1,4-*цис* и 1,4-*транс*-звеньев характерно для полибутадиена, полученного на обычных радикальных инициаторах.

3. Высказано предположение, объясняющее сравнительно высокую активность некоторых полихелатов.

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

Поступила в редакцию
13 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. F. C. Kastning, H. Naagman et al., Angew. Chem., 77, 322, 1965.
2. Т. И. Бевза, С. И. Бейлин, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б10, 865, 1968.
3. В. А. Барабанов и др., Ж. физ. химии, 42, 990, 1968.
4. E. M. Aggett, M. A. Mendelson, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3824, 1962.
5. J. Takigawa, H. Tanaka, H. Ito, J. Chem. Soc. Japan, 70, 1227, 1967.
6. С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Proceedings X International Conference Coord. Chem., Japan, 1967, p. 255.