

при 40°. Полимеризацию прерывали, выливая реакционную массу в 10-кратное количество ледяной воды. Выпавший полимер отфильтровывали, промывали метанолом и водой до удаления ионов хлора в промывной воде и сушили в вакууме.

Найдено, %: С 24,63; Н 2,13; Cl 73,52, $(C_2H_2Cl_2)_n$. Вычислено, %: С 24,74; Н 2,06; Cl 73,20.

Полученный ПВДХ слабо растворим в кипящих хлорбензоле и циклогексаноне. Водный фильтрат экстрагировали серным эфиром, промывали экстракт водой до удаления ионов хлора в промывной воде, сушили прокаленным сернокислым натрием и разгоняли в вакууме. При этом выделяли 1,1,3,3-тетрахлорбутен-1 с константами, соответствующими литературным данным [1].

Выражаем благодарность Л. А. Царевой за снятие и участие в обсуждении ИК-спектров и М. Н. Шлыковой за исследование полимера методом рентгеноструктурного анализа.

Выводы

Изучена полимеризация винилиденхлорида в присутствии хлористого цинка, протекающая по катионному механизму. Показано, что в отличие от реакции в присутствии хлористого алюминия на хлористом цинке процесс протекает гладко с образованием димера (1,1,3,3-тетрахлорбутена-1) и поливинилиденхлорида.

Поступила в редакцию
28 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Кулакова, Е. Н. Зильберман, Н. К. Тайкова, Н. М. Пинчук, Ж. органич. химии, 4, 1899, 1968.
2. В. Ф. Кулакова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Поляк, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 299, 1967.
3. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967, стр. 147.
4. Н. А. Окладнов, И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман. Высокомолек. соед., 8, 1190, 1966.
5. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., А9, 495, 1967.

УДК 66.095.26

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

О. Н. Бабкина, Ф. С. Дьячковский

Метод электродиализа позволяет выяснить ионный состав катализитических систем, определить катализитическую активность и состав отдельных ионов [1–3]. В предыдущих работах [2, 3] метод электродиализа был использован для исследования катализаторов координационной и катионной полимеризации.

В настоящей работе мы применили этот метод для изучения катализитических систем анионного типа: C_2H_5Li , $C_{10}H_8Li$ и «живой» полистирол ($RLi + C_6H_6$). Опыты проводили в двух- и трехкамерном диализаторе с целлофановыми мембранными. Катализатор помещали в катодную камеру. Стирол находился в центральной камере диализатора. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран. Противоионами служили катионы Li^+ , NR_4^+ , NH_4^+ , $CN_3H_6^+$. Все реагенты были тщательно очищены от следов влаги [4]. Опыты по электродиализу проводили при 20° в атмосфере аргона в специальном боксе, либо в вакуумной установке.

Во всех случаях, когда через раствор мономера протекал электрический ток и из катодной камеры в центральную поступали анионы, наблюдалась полимеризация стирола. В отсутствие тока и при противоположном направлении полимеризации не было. Результаты опытов приведены в таблице и на рис. 1 и 2. Скорость полимеризации сильно зависела от природы противоиона.

Наибольшие выходы полистирола наблюдали в присутствии катиона L^+ . При использовании неметаллических катионов (NH_4^+ , NR_4^+ , CN_3H_6^+) полимеризация имела место, но количество полистирола уменьшалось. В сис-

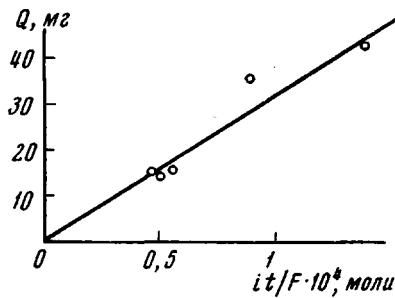


Рис. 1. Зависимость выхода (Q) полимера от количества электричества (it/F), прошедшего через раствор

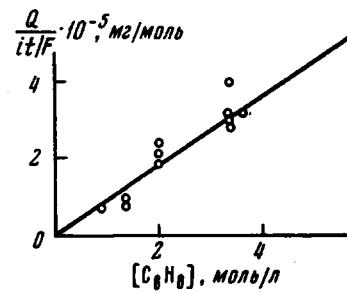


Рис. 2. Зависимость удельного выхода полимера от концентрации мономера

макс с одинаковым противоионом выход полистирола, как видно из рис. пропорционален количеству электричества, прошедшего через раствор (it/F), и концентрации мономера (рис. 2). Из этих опытов следует, что катионы способны инициировать процесс полимеризации в отсутствии металлических противоионов. Это находится в соответствии с выводами авторов в работах [5, 6]. Можно думать, что противоионы типа NR_4^+ являются агентами обрыва анионной цепи, что приводит к уменьшению выхода полистирола. Катионы металлов M^+ , по-видимому, находятся в равновесии

Результаты опытов по электрорадикализму катализаторов анионной полимеризации

Состав жидкости в камерах диффузора, моль/л			it/F , моли	Выход полимера, мг
катодная	средняя	анодная		
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Li}$ 0,14	LiClO_4 $1 \cdot 10^{-3}$ C_8H_8 2,0	LiClO_4 $1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	26
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Li}$ 0,1	LiClO_4 $1 \cdot 10^{-3}$ C_8H_8 3,35	LiClO_4 $1 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	35
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Li}$ 0,14	LiClO_4 $1 \cdot 10^{-3}$ C_8H_8 3,35	LiClO_4 $1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	44
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ 0,07 C_8H_8 0,044	LiClO_4 $1 \cdot 10^{-3}$ C_8H_8 3,54	LiClO_4 $1 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	15
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Li}$ 0,14 C_8H_8 0,14	LiClO_4 $2 \cdot 10^{-3}$ C_8H_8 2,0	LiClO_4 $2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	41
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ 0,07 C_8H_8 0,04	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ $5 \cdot 10^{-3}$ C_8H_8 2,0	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ $2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	7,2
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Li}$ 0,14 C_8H_8 0,14	$\text{CN}_3\text{H}_6\text{ClO}_4$ $3 \cdot 10^{-3}$ C_8H_8 2,0	$\text{CN}_3\text{H}_6\text{ClO}_4$ $3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	14
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ 0,14	NH_4ClO_4 $1 \cdot 10^{-2}$ C_8H_8 3,35	NH_4ClO_4 $1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4

с растущей цепью полимера [7, 8], поэтому выход полистирола в этих случаях выше.

При проведении электродиализа раствора этиллития, помещенного в центральную камеру диализатора, было показано, что в катодную камеру переходят ионы Li^+ , причем их количество соответствует $it/2F$. В анодной камере после электродиализа ионов лития не обнаружено, откуда следует, что отрицательные комплексные ионы типа $[\text{RLiR}]^-$, по-видимому, в значительных количествах не образуются, и в анодную камеру переходят свободные карбанионы.

Выводы

1. Показано отсутствие атомов металла в отрицательных ионах, образующихся в растворах RLi .

2. Выход полистирола при полимеризации стирола в условиях электродиализа анионных катализаторов пропорционален it/F и концентрации мономера.

3. Анионная полимеризация стирола в условиях электродиализа может протекать в отсутствие металлических противоионов.

Филиал Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
31 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., 7, 114, 1965.
2. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Г. М. Ховстик, Высокомолек. соед., А9, 1233, 1967.
3. Г. А. Казарян, Ф. С. Дьячковский, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 7, 1966.
4. Ю. Л. Сириин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1258, 1959.
5. M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2656, 1956.
6. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, Polymer, 5, 54, 1964.
7. D. Worsfold, S. Wywater, J. Chem. Soc., 1960, 5234.
8. H. Hostalka, G. V. Schulz, Z. phys. Chem., 45, 286, 1965.

УДК 66.095.264

К МЕХАНИЗМУ СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ

*В. Н. Красулина, А. С. Хачатуров, Н. В. Михайлова,
Б. Л. Ерусалимский*

В связи с существенной зависимостью микроструктуры полимеров, образующихся под действием анионных инициаторов, от природы реакционной среды правомерна постановка вопроса об относительной роли конкретных факторов, принципиально способных обусловить соответствующие эффекты. Один из них — изменение общей полярности среды при переходе от одного растворителя к другому, второй — образование комплексов активных центров реакции роста с компонентами среды, обладающими электронно-донорными свойствами. В настоящем сообщении мы ограничиваемся рассмотрением частного, но весьма интересного случая, а именно, системой металлалкил — полярный мономер — неполярный растворитель с привлечением данных, полученных при изучении микротактичности