

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1972

УДК 541.64:542.952:547.315

О ВЛИЯНИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ 1-ФЕНИЛ-4-МЕТИЛБУТАДИЕНА-1,3 НА ЕГО СПОСОБНОСТЬ К ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Г. М. Мамедяров, С. Л. Алиева, А. Д. Алиев,
Б. А. Кренцель

Современные представления о кислотно-основных свойствах органических соединений [1, 2] могут быть весьма полезными для выявления ряда особенностей ионной полимеризации.

В этой связи ниже рассмотрены некоторые экспериментальные результаты по ионной полимеризации 1-фенил-4-метилбутадиена-1,3 (ФМБ), которые объясняются, исходя из кислотно-основных свойств компонентов полимеризационной системы. Кроме того, высказаны соображения о причинах неспособности ФМБ к полимеризации под действием радикальных инициаторов.

Экспериментальная часть

ФМБ синтезировали по методике, предложенной для получения *транс*-1-фенилбутадиена-1,3 (ФБ) [3], из коричного альдегида и этилмагнийбромида. Выход 60% от теоретич., т. кип. 94–95°/8 мм, n_D^{20} 1,6130, d_4^{20} 0,9295 [4]. Перед использованием мономер дважды перегоняли над гидридом кальция. По данным ИК-спектров, мономер состоит из смеси *транс*-*транс*- и *транс*-*цис*-изомеров, что согласуется с данными УФ-спектров [5], $\lambda_{\text{макс}} = 284$ мк, $\varepsilon = 25120$ в циклогексане. Хроматографическая чистота — 99,9%.

Все использованные в работе катализаторы, растворители и добавки очищали и перегоняли по ранее описанным [3, 4] методикам.

Ди(—)ментоксититандихлорид ($\text{TiCl}_2(\text{OC}_{10}\text{H}_8)_2$) получали в гептановом растворе при 0–10° по реакции $\text{TiCl}_4 + 2\text{R}^*\text{OH} \rightarrow \text{TiCl}_2(\text{OR}^*)_2 + 2\text{HCl}$. Гептан и выделяющийся HCl удаляли вакуумированием.

SnCl_4 кипятили над P_2O_5 в течение 6 час. и перегоняли в атмосфере сухого аргона, т. кип. 114°. AlCl_3 трижды возгоняли через насадку из алюминиевых стружек в ампулки, которые зашивали и разбивали непосредственно в полимеризационной среде. $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ перегоняли в токе сухого аргона и собирали фракцию, кипящую при 125,5–126°.

Полимеризацию проводили в ампулах, загрузку которых производили на вакуумной установке (10^{-3} – 10^{-4} мм). При использовании циглеровских каталитических систем полимеризацию ФМБ проводили в реакторе по ранее описанной методике [4]. Полученные полимеры трижды переосаждали метанолом из диоксанового раствора и высушивали в вакууме.

ИК-спектры полимеров снимали на спектрофотометре UR-20. Сдвиги полос O—D дейтерометанола и C=O ацетофенона ($c = 0,1$ M) определяли в областях 2500–2700 (призма LiF) и 1600–1750 см⁻¹ (призма NaCl) соответственно. Концентрация исследуемых соединений 0,10–0,25 моль/л. Растворитель CCl_4 . Сдвиги определяли относительно полос поглощения O—D и C=O в CCl_4 ($\nu = 2689$ и 1691 см⁻¹ соответственно).

УФ-спектры ФМБ и его полимеров регистрировали на спектрометре EPS-2 «Хитачи» в циклогексане.

Результаты и их обсуждение

Известно, что ФБ легко полимеризуется под действием катионных [6, 7], анионных [6] и ионно-координационных катализаторов [3, 8] с образованием высокомолекулярных полимеров.

Сравнительные данные по ионной полимеризации ФМБ и ФБ в присутствии различных катализаторов

Опыт, №	Мономер [*]	Катализатор	Сокатализатор или добавка	Мономер : катализатор*	Сокатализатор /катализатор (добавка) /катализатор	Растворитель	Растворимость мономера**	Условия полимеризации		Выход, %	$[r]^{25}$ толуол, л.л.
								температура, °C	время, часы		
1	ФМБ	Бутиллитий	—	27	—	Гептан	7,6	15	6,5	Следы	—
2	ФБ	—	—	27	—	Гептан	7,6	15	6,5	94	0,14
3	ФМБ	МЭЭ	—	27	2	Гептан	7,6	15	6,5	Следы	—
4	ФБ	—	—	27	2	Гептан	7,6	15	6,5	60	0,05
5	ФМБ	—	—	27	2	Гептан	7,6	0	6,5	Следы	—
6	ФБ	—	—	27	2	Гептан	7,6	0	6,5	75	0,156
7	ФМБ	—	—	2	2	Толуол	5,2	—5	72	30	Вязкая масса
8	—	—	—	5	2	Циклогексан	5,0	25	96	65	—
9	ФМБ	TiCl ₄	Al(C ₂ H ₅) ₃	100	1	Гептан	4,0	15	6	80	0,45
10	—	—	—	100	1	Бензол	2,0	15	6	100	0,12
11	—	—	—	60	1	Гептан	4,0	15	6	90	0,20
12	—	—	—	60	1	Бензол	2,0	15	6	97	0,05
13	—	—	—	60	3	Гептан	4,0	15	6	5,3	0,39
14	—	—	—	60	3	Бензол	2,0	15	6	7,2	0,47
15	ФМБ	TiCl ₄ (OR*) ₂	Al(C ₂ H ₅) ₃	50	7	Бензол	3,0	0	336	Следы	—
16	ФБ	—	—	50	7	—	3,0	0	120	73	0,04
17	ФМБ	—	—	50	1,5	—	3,0	0	336	Следы	—
18	ФМБ	—	—	50	7	—	3,0	0	72	91,5	0,36
19	ФБ	—	—	50	7	—	3,0	0	72	94	0,04
20	ФМБ	—	—	50	3	—	3,0	0	72	89,2	0,54
21	—	—	—	100	1,5	—	3,0	0	72	76	0,65
22	ФМБ	AlCl ₃	—	55	—	Толуол	5,0	—78	6	27,8	0,06
23	—	—	—	55	—	—	5,0	0	6	90	0,09
24	—	—	—	50	—	—	5,0	0	6	31,5	0,11
25	—	—	—	50	—	—	5,0	0	6	43,3	0,14
26	BF ₃ ·(C ₂ H ₅) ₂ O	SnCl ₄	—	10	—	—	5,0	—78	48	11,1	0,32
27	BF ₃	R*OH	—	10	—	—	5,0	0	6	44,5	0,35
28	—	—	—	25	1	—	5,0	0	6	17,8	0,14
29	BF ₃ ·R*OH	—	—	10	1	—	5,0	0	6	56	0,15
30	—	MЭЭ	—	10	2	Циклогексан	5,0	25	6	95,8	0,27
31	—	—	—	10	1	—	5,0	25	6	80,4	0,21
32	ФМБ	BF ₃ ·2R*OH	—	10	—	Циклогексан	5,0	25	6	66,5	0,19
33	—	—	—	10	—	Толуол	5,0	0	6	8,9	0,31
34	—	—	—	10	1	—	5,0	0	6	87,5	0,15
35	—	XДБ ***	—	10	10	—	5,0	0	6	33,8	0,19
36	—	—	—	10	—	Нитрометан	5,0	0	6	75,5	0,19

* Мольные отношения. ** Объемное отношение.
*** TНБ — S-тринитробензол. **** XДБ — 2,4-динитрохлорбензол.

Полимеризацию ФМБ впервые удалось осуществить с помощью катализаторов Циглера — Натта [4]. Однако, в отличие от ФБ, при полимеризации этого мономера на типично анионных катализаторах наблюдаются несколько иные закономерности.

Так, из данных таблицы видно, что при полимеризации ФМБ на *n*-C₄H₉Li и его комплексе с двумя молекулами (—)-ментилэтилового эфира (МЭЭ), на котором ранее [3] была осуществлена асимметрическая полимеризация ФБ, фракций, нерастворимых в метаноле, почти не образуется. В аналогичных условиях ФБ образует достаточно высокомолекулярные продукты с количественными выходами (таблица). Лишь при применении больших количеств бутиллития или его комплекса с МЭЭ образуются вязкие олигомерные продукты, нерастворимые в метаноле. Несспособность ФМБ образовывать полимеры можно было бы объяснить влиянием пространственных факторов. Однако тот факт, что при определенных соотношениях компонентов катализатора Циглера — Натта из ФМБ получаются с количественными выходами полимеры даже с более высокими молекулярными весами, чем из ФБ, а также изучение молекулярных моделей [9], указывают на наличие иных причин. Подобные раз-

личия в поведении ФМБ наблюдаются также при применении других катализитических систем, действующих по анионному механизму. Так, способность к полимеризации ФМБ на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ сильно зависит от мольного соотношения Al/Ti , тогда как для ФБ такая зависимость отсутствует [4]. Из данных таблицы видно, что при соотношении $\text{Al}/\text{Ti} = 1$, когда образуются активные центры, действующие по катионному механизму, получаются полимеры с высокими выходами. Увеличение этого соотношения до трех и выше позволяет получить лишь следы полимеров, причем их характеристическая вязкость выше в бензole. Это объясняется тем, что при соотношениях $\text{Al}/\text{Ti} \geq 3$ увеличивается анионный характер каталитической системы и приобретают существенное значение побочные реакции, приводящие к ограничению роста цепи. Низкий молекулярный вес полимеров, полученных при меньших соотношениях Al/Ti , можно объяснить относительно высокой скоростью передачи цепи на мономер или растворитель при катионной полимеризации. Это особенно проявляется в опытах, проведенных в бензole (реакция алкилирования бензола растущим макрокатионом).

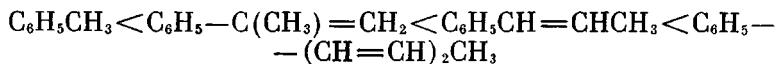
Специфическое поведение ФМБ в условиях ионной полимеризации проявляется также при применении модифицированных катализитических систем, состоящих из $\text{TiCl}_2(\text{OR}^*)_2$ и триэтилалюминия или диэтилалюминийхлорида (таблица). Так как $\text{TiCl}_2(\text{OR}^*)_2$ является более слабой кислотой Льюиса, чем TiCl_4 , то при различных соотношениях Al/Ti образуются лишь следы полимеров. Замена в этой системе триэтилалюминия на более сильную кислоту Льюиса — диэтилалюминийхлорид — позволяет при тех же соотношениях Al/Ti получать полимеры с высокими выходами даже при меньшей продолжительности реакции.

Эти данные показывают, что лишь в том случае, когда каталитическая система имеет ярко выраженный катионный характер, может протекать полимеризация ФМБ. В самом деле, ФМБ легко полимеризуется на различных катионных катализаторах (AlCl_3 , SnCl_4 , BF_3 и др.) в широком интервале температур (таблица).

Такое поведение ФМБ по отношению к ионным катализаторам можно объяснить, принимая во внимание его кислотно-основные свойства. Так, при анионной полимеризации может проявляться высокая С—Н-кислотность ФМБ, менее выраженная в случае ФБ.

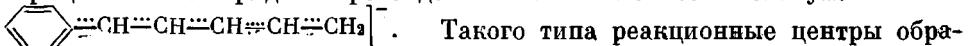
Впервые вопрос о влиянии кислотных свойств углеводородов (на примере α -метилстирола) на процесс анионной полимеризации был изучен Шатенштейном с сотр. [10].

Сопоставление активности различных металлоорганических соединений в реакциях полимеризации [11] и найденных из литературы [12] значений pK_a , характеризующих С—Н-кислотность соответствующих углеводородов (с учетом того, что увеличение степени делокализации заряда карбаниона вследствие индуктивного эффекта и эффекта сопряжения облегчает отрыв протона), приводит к заключению, что в ряду родственных соединений, расположенных по степени увеличения их С—Н-кислотности, ФМБ — наиболее сильная С—Н-кислота



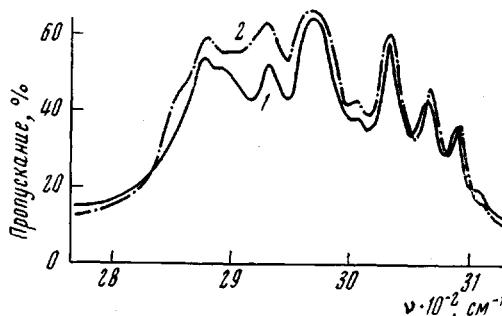
Этот ряд согласуется с относительно большей величиной ИК-сдвига полосы $\text{C}=\text{O}$ ацетофенона в присутствии ФМБ ($\Delta\nu_{\text{C}=\text{O}} = 2,5 \text{ см}^{-1}$), которая заметно выше, чем у толуола и α -метилстирола (0,8 и 1,3 соответственно) и является мерой кислотности соединений [13, 14].

При анионной полимеризации ФМБ можно ожидать сравнительно легкое образование стабильного и малореакционноспособного карбаниона, отрицательный заряд которого делокализован по всей молекуле

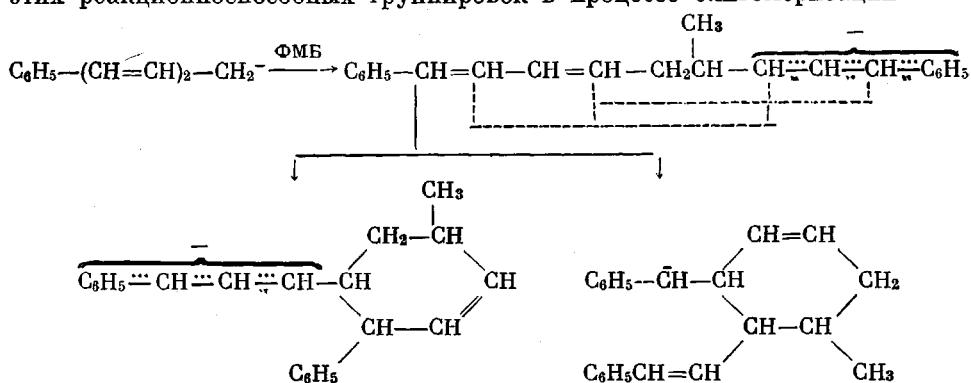


Такого типа реакционные центры обра-

зуются уже в начале процесса (устойчивая темно-красная окраска реакционной среды), однако их резонансная стабилизация так велика, что они либо далее не реагируют, либо находятся в равновесии с молекулами ФМБ без регенерации частиц, ведущих цепь. Лишь при больших концентрациях катализатора образуются олигомерные вязкие вещества, являющиеся, по-видимому, продуктами дальнейшего превращения стабильных карбанионов. Следует отметить, что ИК-спектры олигомеров почти идентичны спектрам полимеров, полученных на других катализитических системах [4]. Некоторое увеличение количества $-\text{CH}_2-$ -групп (появление плеча при 2850 cm^{-1} и увеличение интенсивности полосы при 2925 cm^{-1} , рисунок) можно объяснить, по-видимому, участием в процессе полимеризации продуктов металлации ФМБ. Диеновую структуру (в концевой группе) легко можно было бы идентифицировать по УФ-спектрам (для ФМБ $\lambda_{\max} = 284 \text{ мкм}$, $\varepsilon = 25120$), однако их отсутствие, по-видимому, обусловлено расходом этих реакционноспособных группировок в процессе олигомеризации.



ИК-спектры поглощения полимеров ФМБ (плёнки из CCl_4), полученных в присутствии AlCl_3 (1) и фениллития (2) в бензоле

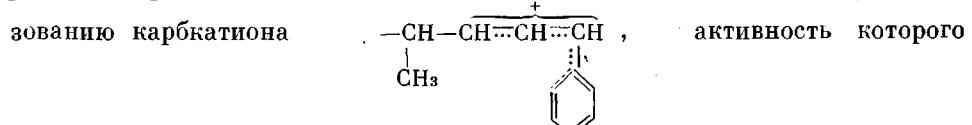


Эти наиболее возможные структуры наряду со структурами 1,4- и 3,4-должны образовываться легче, чем линейные продукты, так как растущий димерный анион предпочтительно будет взаимодействовать с диеновой группировкой собственной цепи (внутримолекулярной циклизации благоприятствует стерическая вероятность образования шестичленных циклов). Хотя эти структуры трудно идентифицировать по полученным данным УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии, однако появление $-\text{CH}_2-$ -групп (в ИК-спектрах) и полное сохранение общей ненасыщенности полимеров (по ICl -методу в среде уксусной кислоты [15]) говорят об их присутствии в полимерах.

Высказанные соображения позволяют объяснить поведение и ряда других мономеров. В частности, можно предполагать, что трудность анионной полимеризации пропилена [16], транс- β -метилстиrola [17] и гексадиена-2,4 [18] также обусловлена их С—Н-кислотными свойствами. В самом деле, такая слабая кислота, как пропилен, при реакции с бутиллитием в сильно полярных растворителях образует продукт металлации с 90%-ным выходом [19]. При полимеризации же транс- β -метилстиrola низкомолекулярные продукты образуются лишь в тетрагидрофуране (ТГФ), что, по-видимому, обусловлено значительной сольватацией ка-

тиона лития ионной пары $C_6H_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Li}^+$ молекулами ТГФ. Последнее приводит к увеличению активности карбаниона и уменьшению пространственных препятствий при его присоединении к следующей молекуле мономера.

С другой стороны, при катионной полимеризации относительно большее влияние на процесс должны оказывать основные свойства мономеров. В самом деле, наличие подвижной π -электронной системы в ФМБ обуславливает его относительно высокую основность. Выполненное нами ИК-спектроскопическое определение основности ФМБ по сдвигу полосы О—Д дейтерометанола ($\Delta\nu_{\text{OD}} = 26,5 \text{ см}^{-1}$) показывает, что среди других π -оснований с известными из [13] $\Delta\nu_{\text{OD}}$ (бензол, толуол, стирол) ФМБ является наиболее сильным основанием. В отличие от анионной полимеризации, присоединение положительной частицы к ФМБ приводит к обра-



по сравнению с активностью резонансно стабилизированного карбаниона [20] достаточно высока (из-за меньшей степени делокализации заряда), чтобы поддерживать рост полимерной цепи. Это позволяет получать сравнительно высокомолекулярные продукты с высокими выходами при катионной полимеризации ФМБ (таблица).

При полимеризации ФМБ на AlCl_3 повышение температуры от -78 до 0° приводит к увеличению выхода и вязкости полимеров. При использовании менее активных катализитических систем на основе BF_3 наблюдается некоторое снижение выхода полимеров за то же время полимеризации, тогда как характеристическая вязкость резко увеличивается. Однако в отличие от более активных катализаторов AlCl_3 и SnCl_4 для полимеризации ФМБ необходимо применять большие количества катализатора. Это, вероятно, также связано с кислотно-основным соотношением компонентов полимеризационной системы, которое особенно ярко проявляется в случае достаточно сильного основания ФМБ. В этих случаях применение малых количеств слабых кислот Льюиса недостаточно для нейтрализации π -основности ФМБ и создания в реакционной среде такой кислотности, которая необходима для протекания полимеризации. Иными словами, происходит стабилизация образующегося карбкатиона или протона вследствие делокализации или внешнего рассредоточения заряда за счет взаимодействия с его окружением [21].

Такое объяснение подтверждается тем фактом, что с увеличением основности различных соединений (фенилдиазонафталин, дibenзальдацетон, бензальдацетофенон и антрахинон) для появления соответствующей окраски индикатора, образующейся лишь в кислой среде, требуются соответственно большие количества H_2SO_4 [22].

Этим можно объяснить то, что при катионной полимеризации ФМБ с добавками сильно основных соединений (в эквимольных к катализатору количествах) — диметилформамида $\Delta\nu_{\text{OD}} = 129$, диметилсульфоксида $\Delta\nu_{\text{OD}} = 158$, тиофана $\Delta\nu_{\text{OD}} = 167 \text{ см}^{-1}$ и гексаметилфосфортриамида — образуются лишь следы полимеров (таблица, в условиях опыта 32). В случае более слабых электронодонорных соединений, в частности МЭЭ ($\Delta\nu_{\text{OD}} = 112 \text{ см}^{-1}$), рост полимерной цепи становится возможным (опыты 30, 31).

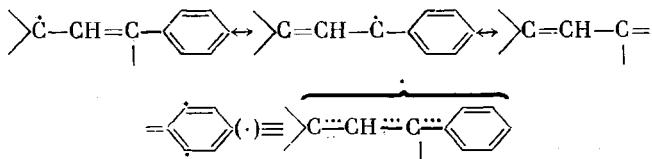
Однако, как и в случае анионной полимеризации ФБ, когда увеличение основности среды при прибавлении МЭЭ [23] и диметилсульфоксида приводило к резкому увеличению суммарной скорости процесса, при катионной полимеризации ФМБ электроноакцепторные добавки или растворители с низкими значениями pK_a , как и следовало ожидать, значительно увеличивают скорость полимеризации из-за увеличения общей

кислотности среды. Так, при сравнении данных таблицы (опыты 33—36) видно, что добавки *s*-тринитробензола ($\Delta v_{C=O} = 18 \text{ см}^{-1}$) и 2,4-динитрохлорбензола ($\Delta v_{C=O} = 14 \text{ см}^{-1}$) или применение в качестве растворителя нитрометана ($\Delta v_{C=O} = 4,6 \text{ см}^{-1}$) (их pK_a равны — 15,2; — 13,7 и — 11,7 соответственно [1]) приводят к увеличению скорости полимеризации с соответствующим понижением характеристической вязкости и резким повышением выхода полимеров.

Следует отметить, что полимеризация ФМБ в присутствии радикальных инициаторов (перекись бензоила или динитрил азоизомасляной кислоты) при различных условиях не приводит к образованию даже олигомерных продуктов. Это, по-видимому, обусловлено тем, что ФМБ может быть потенциальным ингибитором и замедлителем радикальной полимеризации [24] (при радикальной сополимеризации метилметакрилата с ФБ в присутствии триизобутилбора при 50° образуются лишь следы полимеров — 1,3% [25]) и относительно более высокой, по сравнению с соответствующими карбкатионом и карбанионом, стабильностью промежуточного радикала.

Неспособность ФМБ к полимеризации по свободно-радикальному механизму нельзя объяснить влиянием пространственных факторов на стадии роста цепи, так как при радикальной полимеризации ФБ, инициированной УФ-облучением [6] (а также в присутствии триизобутилбора при 50° [24]), и даже 2-фенилбутадиена-1,3 [26] образуются лишь следы полимеров, тогда как 2,3-дифенилбутадиен-1,3 [27], так же как и стирол, легко полимеризуется под действием различных радикальных инициаторов с образованием *транс*-1,4-полимеров. Однако в процессе анионной полимеризации 2-фенилбутадиен [6, 26] и 2,3-дифенилбутадиен [27], как и ФБ, являются реакционноспособными и образуют высокомолекулярные полимеры.

Столь одинаковое поведение ФМБ, ФБ и 2-фенилбутадиена в процессе радикальной полимеризации обусловлено идентичной структурой образующихся из них резонансно стабилизированных радикалов.



В случае же 2,3-дифенилбутадиена возможно образование менее стабилизированного радикала из-за влияния перекрестного сопряжения, создаваемого фенильной группой, значительно понижающей в целом резонансные возможности и сопряжение в цепи.

Хотя в литературе нет количественных данных, позволяющих сопоставить относительную реакционноспособность аллильных радикалов, катионов и анионов [20], представленные выше данные позволяют утверждать, что стабилизирующие эффекты сопряжения в аллильных радикалах выше, чем в соответствующих анионах.

Таким образом, нами показана склонность ФМБ образовывать полимеры лишь под действием катионных систем, что позволяет использовать его в качестве модельного мономера для установления механизма полимеризации по аналогии с изобутиленом.

Выходы

- Исследована способность 1-фенил-4-метилбутадиена-1,3 к полимеризации под действием различных инициаторов (катионных, анионных и радикальных).

- Показана склонность этого мономера к образованию высокомолекулярных соединений лишь в присутствии катионных катализаторов.

3. Высказаны некоторые соображения о влиянии кислотно-основных свойств компонентов полимеризационной среды на течение ионной полимеризации.

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

Поступила в редакцию
13 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Современные представления физической органической химии, изд-во «Мир», 1967.
2. Новые проблемы физической органической химии, изд-во «Мир», 1969.
3. А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель, Т. Н. Федотова, Высокомолек. соед., 8, 1442, 1965.
4. А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель, М. В. Шишкина, Азерб. химич. ж., 1, 41 1967.
5. Успехи стереохимии, под ред. В. Клайна и П. де ла Мара, Госхимиздат, 1961, стр. 395.
6. P. de Radzitzki, G. Smets, Bull. Soc. chim. belges, 62, 320, 1953.
7. H. Staudinger, A. A. Ashdown, Ber., 63, 71, 1930.
8. А. Д. Алиев, А. В. Арбатский, М. В. Шишкина, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 153, 333, 1963.
9. Г. М. Мамедяров, Диссертация, 1970.
10. А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, Е. А. Коврижных, П. Н. Маночкина, Н. А. Правикова, Нефтехимия, 2, 506, 1962.
11. A. A. Morton, E. Grovenstein, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5437, 1952.
12. Progress in Organic Chemistry, v. 7, N. Y., 1968, p. 116.
13. T. Kagiya, Y. Sumida, T. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 767, 1968.
14. Дж. Бранд, Г. Эглинтон, Применение спектроскопии в органической химии, изд-во «Мир», 1967, стр. 143.
15. T. S. Lee, I. M. Kolthoff, J. Ethell, Analyt. Chem., 22, 995, 1950.
16. G. G. Eberhardt, W. R. Dawies, J. Polymer Sci., A3, 3753, 1965.
17. Y. Okamoto, H. Yuki, S. Murahashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 197, 1968.
18. S. Murahashi, M. Kamachi, N. Wakabayashi, J. Polymer Sci., B7, 135, 1969.
19. G. G. Eberhardt, W. A. Butte, J. Organ. Chem., 29, 2928, 1964.
20. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 89.
21. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, изд-во «Мир», 1966, стр. 23.
22. Н. А. Венеси, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5490, 1956.
23. А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A9, 1464, 1967.
24. J. L. Ihrig, S. P. Sood, J. Polymer Sci., A3, 1573, 1965.
25. N. Ashikari, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1060, 1959.
26. R. Asami, A. Shoji, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo, 1966, preprint, I-65.
27. R. Asami, Y. Kondo, Abstracts of papers to be presented at the 19th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Tokyo, 1966.

**ON THE INFLUENCE OF THE ACID-BASIC PROPERTIES
OF 1-PHENYL-4-METHYLBUTADIENE-1,3
ON ITS ABILITY FOR IONIC POLYMERIZATION**

G. M. Mamedyarov, S. L. Alieva, A. D. Aliev, B. A. Krentsel'

Summary

The polymerization of 1-phenyl-4-methylbutadiene-1,3 (PMB) by various initiators acting according to the cationic, anionic and radical mechanisms has been studied. It is shown that PMB undergoes polymerization only in the case when active sites acting by the cationic mechanism appear in the reaction medium. The specific behavior of PMB with respect to cationic reagents is particularly apparent when it is polymerized by Ziegler-Natta catalysts. On the basis of experimental results some suggestions are made regarding the influence of the acid-basic properties of the polymerization medium components in the course of ionic polymerization of PMB as well as about the reasons why PMB can not be polymerized by radical initiators.