

Маловероятно, чтобы быстрое затухание процесса в системах с алюмоксаном было связано с присутствием диэтилового эфира, поскольку его концентрация по отношению к алюмоксану (14 мол. %) значительно ниже той, которая оказывает влияние на процесс полимеризации в присутствии воды. Лишь при концентрациях алюмоксана, сравнимых с концентрацией дилизобутилалюминийхлорида  $[Al]_0/[AlRCl_2O]_0 = 2$ , полимеризация протекала с большой скоростью (рисунок, б, кривая 3). Образующийся в этих условиях полимер имеет молекулярный вес 104 000 и микроструктура его соответствует содержанию 1,4-цик-звеньев 94,7; 1,4-транс- – 3,3 и 1,2–2 %.

Эти опыты не позволяют рассматривать алюмоксан в качестве основного продукта взаимодействия  $AlR_2Cl$  с водой, принимающего участие в формировании активных центров полимеризации. Вместе с тем алюмоксан может служить, как и многие другие соединения, добавкой, способной активировать катализическую систему  $CoCl_2 \cdot (C_5H_5N)_2 - AlR_2Cl$  для получения 1,4-цик-полибутадиена.

Таким образом, исследование активирующей способности алюмоксана в процессе полимеризации бутадиена на кобальтовых катализаторах также свидетельствует о необходимости присутствия двух различных алюминийорганических соединений для образования активных центров полимеризации. Кроме того, результаты этих исследований показывают, что продукты глубокого взаимодействия между водой и  $AlR_2Cl$  не могут рассматриваться как основные продукты, в виде которых вода присутствует в полимеризационной системе и участвует в реакциях формирования активных центров.

### Выводы

1. Показано, что система  $CoCl_2 \cdot (C_5H_5N)_2 - (AlRCl_2)_2O$  неактивна для полимеризации бутадиена.

2. Бис-(этилхлоралюминий)оксид не может рассматриваться в качестве основного продукта взаимодействия между  $AlR_2Cl$  и водой, принимающего участие в образовании активных центров полимеризации в случае системы  $CoCl_2 \cdot (C_5H_5N)_2 - AlR_2Cl - H_2O$ .

3. Бис-(этилхлоралюминий)оксид способен образовывать активную катализическую систему с  $CoCl_2 \cdot (C_5H_5N)_2$  лишь в присутствии соизмеримых количеств  $AlR_2Cl$ .

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

Поступила в редакцию  
6 X 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Волков, С. С. Медведев. Докл. АН СССР, 186, 362, 1969.
2. С. С. Медведев, Л. А. Волков, В. С. Бырихин, Г. В. Тимофеева, Высокомолек. соед., А13, 1388, 1971.
3. C. Longiave, R. Castelli, J. Polymer Sci., C2, 387, 1963.

УДК 541.(64+13): 547.39

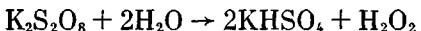
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА АНОДЕ

*В. Д. Безуглый, Л. А. Коршиков, А. И. Карамышева,  
Т. А. Алексеева*

До настоящего времени электрохимическое инициирование полимеризации метилметакрилата (ММА) изучалось главным образом на катоде [1–5] и имеются лишь отдельные сведения о возможности получения полиметилметакрилата в анодном пространстве [2, 6, 7].

Мы исследовали процесс электрохимического инициирования полимеризации ММА в системе, состоящей из диметилформамида (70 об. %), воды (20 об. %),  $K_2S_2O_8$  (0,1 вес. %),  $NH_4NO_3$  (5 вес. %) и ММА (10 об. %) в присутствии кислорода воздуха, что представляет, в первую очередь, практический интерес. Электролиз проводили в термостатированном герметичном электролизере с диафрагмой из пористого стекла для разделения анодного и катодного пространства. Анодом служила платиновая или стеклографитовая ( $3,8 \text{ см}^2$ ) пластина, катодом — металлическая ртуть ( $3,8 \text{ см}^2$ ). При электролизе указанной системы в течение 4—6 час. как с платиновым, так и с графитовым анодами, в присутствии кислорода воздуха нами был получен полимер лишь в анодном пространстве, хотя из литературных данных известно, что в присутствии  $K_2S_2O_8$  инициирование полимеризации акриловых мономеров происходит главным образом на катоде [8, 9] \*. В присутствии  $O_2$  выход полимера очень невелик (около 1% по отношению к взятому мономеру). После удаления кислорода током аргона выход полимера увеличился в 10 раз.

Выход полимера по току может быть также значительно увеличен за счет пост-полимеризации, которая имеет место и в присутствии кислорода воздуха. Так, например, при электролизе в присутствии  $O_2$  в течение 6 час. и времени пост-полимеризации — 4—5 суток выход полимера достигает 50%. Молекулярный вес полимера находится в пределах  $4 \cdot 10^5$  —  $1 \cdot 10^6$ . При электролизе исследуемой системы в электролизере без диафрагмы образуется полимер с очень низким молекулярным весом, причем эффект пост-полимеризации при этом не наблюдается. Механизм анодного инициирования предполагается следующий: при электролизе исследуемой системы в анодном пространстве происходит гидролиз  $K_2S_2O_8$  с образованием  $H_2O_2$  [10]



Последняя, окисляясь на аноде, образует свободный радикал  $HO_2^\cdot$  [11]



который инициирует полимеризацию ММА. На возможность инициирования полимеризации ММА радикалом  $HO_2^\cdot$  (но полученным в катодном пространстве) указывалось в [5]. В отсутствие  $K_2S_2O_8$  полимеризация в анодном пространстве не наблюдается. Добавка  $H_2O_2$  к исследуемой системе вместо  $K_2S_2O_8$  также приводит к получению полимера в анодном пространстве.

Украинский заочный политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
7 X 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, Электрохимия органических соединений, «Химия», 1968, стр. 516.
2. В. L. Funt, Macromolec. Revs, 1, 35, 1967.
3. И. В. Шелепин, А. Н. Фрумкин, А. И. Федорова, С. Я. Васина, Докл. АН СССР, 154, 203, 1964.
4. И. В. Шелепин, А. И. Федорова, Ж. физ. химии, 38, 2676, 1964.
5. А. И. Федорова, И. В. Шелепин, Н. Б. Моисеева, Докл. АН СССР, 138, 165, 1961.
6. Н. С. Цветков, Е. П. Ковалчук, Вестник ЛГУ (Львов), серия химич., 1965, № 8, 24; Укр. химич. ж., 35, 1217, 1969.
7. Н. Н. Сорокин, С. В. Горбачев, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 54, 184, 1967.
8. Г. С. Шаповал, В. И. Шаповал, Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1964, стр. 121.
9. C. A. Ungureanu, D. A. Ungureanu, C. R. Simionescu, Rev. Roumaine Chim., 13, 913, 1968.
10. У. Шамб, М. Сеттерфилд, Р. Ветворс, Перекись водорода, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 552.
11. К. Феттер, Электрохимическая кинетика, «Химия», 1967, стр. 669.

\* В опытах с указанной системой без проведения электролиза за время более 4—5 суток не было обнаружено образования полимера.