

3. Gillham J. K. Polymer Engng Sci., 1979, v. 19, № 10, p. 676.
4. Майерс Р. Р. В кн.: Вязкоупругая релаксация в полимерах. М.: Мир, 1974.
5. Яновский Ю. Г. Машины и технология переработки каучуков, полимеров и резиновых смесей, 1977, № 1, с. 106.
6. Панин А. Л., Кербер М. Л., Коновалов В. В., Усиченко В. М. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технология, 1981, т. 24, вып. 2, с. 227.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-технологический институт
электроизоляционных материалов и
фольгированных диэлектриков

Поступила в редакцию
13.XI.1981

УДК 541.64:547.313

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛКОГОЛЯТОВ И КАРБОКСИЛАТОВ НЕОДИМА В КОМБИНАЦИИ С (*изо*-C₄H₉)₃Al ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

*Чигир Н. Н., Шараев О. К., Тимякова Е. И.,
Долгоплоск Б. А.*

Как известно, микроструктура полимеров диенов определяется природой лигандов, связанных с атомом переходного металла, входящего в состав катализитической системы. Индивидуальные металлоорганические соединения большинства переходных металлов с π- или σ-связью углерод — металл, например Ti, Cr, V, вызывают образование полимеров бутадиена и изопрена, содержащих преимущественно 1,2(3,4)-звенья. Замена одной или двух углеводородных групп на атом галоида сопровождается изменением стереоселективности катализатора в сторону образования 1,4-структур. Аналогичные зависимости наблюдаются и при полимеризации диенов под влиянием систем типа Циглера — Натта. Системы, не содержащие галоид ни в одном из компонентов, приводят, как правило,

Стереоспецифичность действия изученных систем при полимеризации
бутадиена и изопрена

(Концентрации мономера и катализатора 3—5 и 0,002 моль/л соответственно)

Катализитическая система	Мономер	Микроструктура полимера, % звеньев			
		1,4-чис-	1,4-транс-	1,2	3,4
Nd(<i>изо</i> -C ₅ H ₇) ₃ — (<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃ Al (1 : 20)	Бутадиен	9	85	6	—
	»	2	92	6	—
	Изопрен	0	82,5	0	17,5
Nd(OCOR) ₃ — (<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃ Al (1 : 30)	Бутадиен	11	79	10	—
	»	5	80	15	—

к 1,2(3,4)-полимерам бутадиена и изопрена, тогда как системы, один из компонентов которых содержит галоид, являются 1,4-стереорегулирующими [1].

Исследованиями, опубликованными в последние годы, показано, что лантанидные системы, состоящие из Ln(OCOR)₃, R₃Al и R₂AlCl при мольном соотношении компонентов 1 : 10 — 20 : 2, являются эффективными катализаторами 1,4-чис-полимеризации бутадиена и изопрена [2, 3].

Представлялось интересным изучить стереоспецифичность действия лантанидных систем, не содержащих галоид. С этой целью нами исследо-

вана полимеризация диенов под влиянием триизопропилата или трикарбоксилата неодима в сочетании с триизобутилалюминием. Полимеризацию проводили в толуоле при 50° и мольном соотношении Al:Nd=20–30. Эти системы характеризуются малой активностью и приводят к полимерам, содержащим преимущественно 1,4-транс-звенья (таблица). Так, выход полибутадиена в случае триизопропилата неодима составлял ~40% за 10 сут.

Подобную микроструктуру наблюдали лишь при полимеризации бутадиена под действием *тристретиопропионатом* [1]. Как показано в работе [4], трибензилнеодим является эффективным стереоспецифическим катализатором формирования 1,4-транс-звеньев при полимеризации бутадиена и изопрена. Можно полагать, что в использованных нами системах образуются алкильные производные неодима, содержащие алкокси- или карбоксильные группы.

Триизопропилат неодима получали из изопропилата натрия и безводного трихлорида неодима в кипящем изопропиловом спирте. После переконденсации спирта и вакуумной осушки триизопропилат неодима экстрагировали толуолом [5]. Nd(OCOR)₃ готовили из водного раствора NdCl₃ и натриевых солей смеси насыщенных α -разветвленных карбоновых кислот (C₉–C₁₁). Карбоксилат неодима извлекали толуолом; толуольный раствор подвергали азеотронной перегонке для удаления воды.

Полимеризацию проводили в ампулах, в которые при –78° в токе сухого аргона вводили толуольный раствор изопропилата или карбоксилата неодима, раствор триизобутилалюминия в гексане, толуол и мономер; заполненную ампулу отпайвали и помещали в термостат.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Шараев О. К. Полимеризация диенов под влиянием λ -аллильных комплексов. М.: Наука, 1968.
2. Throckmorton M. C. Kautschuk und Gummi, 1969, B. 22, № 6, S. 293.
3. Scientia Sinica, 1974, v. 17, № 5, p. 656.
4. Чигир Н. Н., Гузман И. Ш., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 2, с. 375.
5. Misra S. N., Misra T. N., Kapoor T. N., Mehrotra R. C. Chem. and Chem. Ind., 1963, № 3, p. 120.

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

Поступила в редакцию
16.XI.1981

УДК 541(64+127) : 542.943

О ПРИЧИНЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ОСТАНОВКИ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛА В РАСПЛАВЕ

Есенин В. Н., Красоткина И. А., Заиков Г. Е.

При исследовании термического окисления полимеров отмечалось, что уже на неглубоких стадиях деструкции происходит резкое уменьшение скорости поглощения кислорода [1–3]. Однако причины подобного поведения реакции подробно не обсуждались. В работе [4] предполагалось, что в процессе термоокисления раствора ПС происходит образование и накопление фенолов, которые и вызывают наблюдаемое торможение реакции.

Цель данной работы — выяснение возможного влияния продуктов реакции термоокисления расплава ПС на кинетику поглощения кислорода в зависимости от давления последнего.

ПС синтезировали радикальной полимеризацией в блоке (инициатор ПБ), пересаждали и высушивали в вакууме до постоянного веса. Полимер характеризовался значениями $M_w=140\,000$, $M_n=77\,000$. Окисление проводили в тонких пленках расплава ПС (толщина пленок не превышала 15 мкм) при 210° в кинетической области [3]. Скорость окисления измеряли на статической манометрической установке [5].