

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.952.6+541.572.53

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ
 ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

К. Н. НАЗАР, С. В. САЯДЯН и И. С. БОШНЯКОВ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 14 VI 1972

В литературе описаны полимеризации некоторых виниловых мономеров в присутствии хелатов металлов: метилметакрилата под влиянием ацетилацетоната меди и трихлорацетата аммония при 80° [1—3]. Указывается [2], что некоторые хелаты при концентрации 10⁻² моль/г являются активными инициаторами полимеризации стирола, а добавление CCl₄ к полимеризующейся системе сильно увеличивает скорость его полимеризации.

Нами проведена полимеризация хлоропрена в присутствии ацетилацетонатов разных металлов с добавкой триэтилалюминия.

Реагенты. Хлоропрен, содержащий стабилизатор, выдерживали в течение часа последовательно над хлористым кальцием и едким кали, перегоняли в токе очищенного азота и снова выдерживали над металлическим натрием в течение 30 мин. при температуре—5°. Триэтилалюминий (товарный продукт) использовали без дополнительной очистки. Бензол и *n*-гептан кипятили над металлическим натрием и перегоняли перед употреблением. Ацетилацетонаты металлов получали описанными методами [4].

Катализатор полимеризации готовили следующим образом: к растворителю при 20° добавляли ацетилацетонат металла (Ац. ац. Ме), а затем раствор триэтилалюминия (ТЭА). Смесь перемешивали в течение 20 мин.

Полимеризацию проводили при 50° в колбе, снабженной трубкой для подачи сухого и очищенного от кислорода азота, термометром, магнитной мешалкой и обратным холодильником с отводом, в течение 5 час. Полимеры очищали 5%-ным раствором соляной кислоты в метиловом спирте. Конверсию определяли в конце полимеризации по сухому остатку.

Результаты опытов. Ацетилацетонаты металлов, кроме солей железа, нерастворимы в растворителях. Между ТЭА и Ац. ац. Ме в растворах

бензола и *n*-гептана протекает химическая реакция с образованием осадка, по-видимому, нерастворимого диалкилалюминийацетилацетона. Такие соединения рассматриваются [5] как активные катализаторы полимеризации эпоксидов. Образование комплекса подтверждается данными по полимеризации в присутствии одного из компонентов; скорость полимеризации хлоропрена в *n*-гептане в присутствии ТЭА или Ац. ац. Ме в 10—15 раз меньше, чем в присутствии обоих компонентов, что видно при сравнении данных таблицы.

Таблица

Полимеризация хлоропрена под влиянием ацетилацетонатов металлов.

$[M]=6,52$; $[ТЭА]=9 \cdot 10^{-2}$; $[Ац. ац. Ме]=2,88 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Время полимеризации 5 час. при 50°

№ опыта	Катализатор	Бензол		<i>n</i> -Гептан	
		выход полимера, %	растворимость полимера в бензоле	выход полимера, %	растворимость в бензоле
1	Без катализатора	следы	.	следы	.
2	ТЭА	.	.	5	.
3	(Ац. ац.) ₂ Cu	.	.	5	.
4	(Ац. ац.) ₂ Fe	4	.	7	.
5	(Ац. ац.) ₂ Co+ТЭА	60	растворимый	30	растворимый
6	(Ац. ац.) ₃ Al+ТЭА	7	.	5	.
7	(Ац. ац.) ₂ Mn+ТЭА	16	.	8	.
8	(Ац. ац.) ₃ Cd+ТЭА	7	.	7	.
9	(Ац. ац.) ₂ Cu+ТЭА	35	.	28	частично растворимый
10	(Ац. ац.) ₃ Fe+ТЭА	60	частично растворимый	80	нерастворимый
11	(Ац. ац.) ₃ Fe+ТЭА	60	.	80	.

Из данных таблицы видно, что скорость полимеризации хлоропрена и свойства полученных полимеров зависят от природы металла. Так, скорость полимеризации в присутствии ацетилацетонатов железа приблизительно в 10 раз больше, чем в присутствии ацетилацетоната кадмия.

Изменение природы растворителя приводит к незначительному изменению скоростей полимеризации (кроме опыта № 5) и свойств полученных полимеров.

Механизм полимеризации нами не изучен и для его выяснения ведутся дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Bamford, G. C. Eastmond, J. A. Rippon, *Frans. Faraday Soc.*, 59, 2580 (1963).
2. E. G. Kasting, H. Naarmann, H. Reiss, C. Barding, *Angew. Chem., Internat. Ed.*, 4, 322 (1965).
3. С. Н. Bamford, D. J. Lind, *Chem. and Industry*, № 38, 1627 (1965).
4. Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Б. А. Кренцель, *Комплексные металлоорганические катализаторы*, Изд. Химия, М., 1969, стр. 81.
5. J. Kuntz, W. Kroll, *J. Pol. Sci.*, A-1, 1601 (1970).