

нию к $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ является причиной увеличения необратимой гибели активных центров.

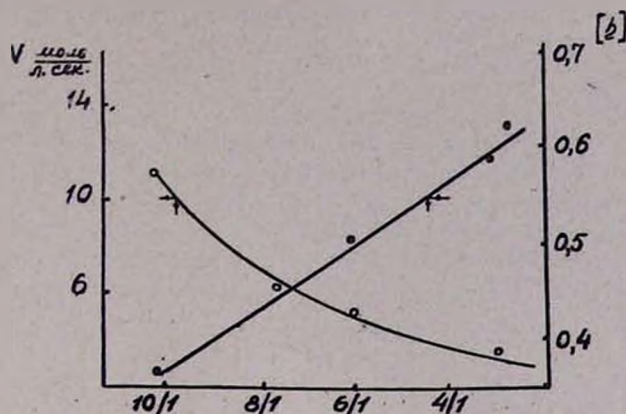


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации в бензоле и характеристической вязкости растворов полимеров от соотношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$. Концентрация мономера = $5,45$ моль/л, $[\text{TiCl}_4] = 6,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, при 30° .

Влияние температуры (рис. 2). Повышение температуры с 15 до 50° обуславливает уменьшение молекулярных весов полимеров и увеличение степени конверсии мономера приблизительно в 2 раза.

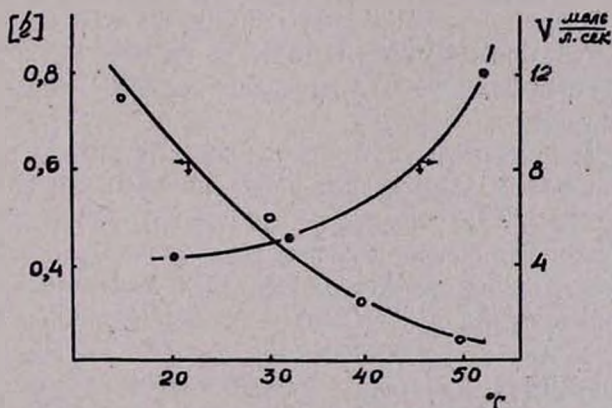


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации в бензоле и характеристической вязкости растворов полимеров от температуры полимеризации. Концентрация мономера = $5,45$ моль/л, $[\text{TiCl}_4] = 6,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 6$.

Влияние добавок (см. табл.). Добавление к полимеризующейся системе ингибиторов радикальной полимеризации приводит к резкому уменьшению скорости полимеризации, а четыреххлористого углерода — к увеличению скорости полимеризации приблизительно в 4 раза и к

уменьшению молекулярного веса полимера. Радикалы трихлорметила, образующиеся за счет взаимодействия между комплексом алкилтитана и CCl_4 [2], по-видимому, являются причиной увеличения скорости полимеризации.

Таблица

Влияние добавок N-нитрозодифениламина (НДФА), *p*-нитрозодиметиланилина (НДМА) и четыреххлористого углерода на полимеризацию хлоропрена в растворе $[TiCl_4]=6,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $Al(C_2H_5)_2/TiCl_4=6$, концентрация добавок = 0,1 мол. %, время полимеризации 5 час. при 30°

Растворитель	Добавка	Выход поли- мера, %	Вязкость ра- створа поли- мера, [η]	Содержание хлора в по- лимере, %
Бензол	—	5	0,5	37,5
	CCl_4	18	0,3	—
	НДФМ	0,1	—	—
	НДМА	0	—	—
<i>n</i> -гептан	—	30	Полимеры, нерастворимые в бензоле	35,0
	CCl_4	30		—
	НДФА	0,5		—
	НДМА	0		—

Совершенно по иному протекает полимеризация в растворе *n*-гептана—с большой скоростью и с выделением по ходу процесса хлористого водорода. При этом образуются полимеры, нерастворимые в бензоле. Добавление CCl_4 не привело к получению растворимого полимера. Радикальные ингибиторы НДФА и НДМА так же, как и в случае бензола в качестве растворителя, резко уменьшают скорость полимеризации или полностью обрывают ее.

На основании этих результатов можно сделать предположение о свободнорадикальном механизме полимеризации хлоропрена в бензоле и *n*-гептане под влиянием триэтилалюминия и четыреххлористого титана. Это предположение согласуется с выводами других исследователей. Так, на свободнорадикальный механизм полимеризации хлоропрена в присутствии $Ti(OBu)_4$ —алюминийалкилхлорида указывается в работе Ямазаки и Камбара [5]. Керном и Хурстом [6] показано, что реакция между триэтилалюминием и четыреххлористым титаном протекает с образованием свободных радикалов.

Образование в бензоле и *n*-гептане полимеров различной структуры можно объяснить существенным влиянием природы растворителя на характер полимеризации. По-видимому, в *n*-гептане образуется полимер структуры 1,2-звеньев. Такие полимеры неустойчивы и легко отщепляют хлористый водород. При этом происходит структурирование полимера и переход его в нерастворимое состояние.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Л. Ерусалимский, А. В. Меркурьева, Н. П. Байкова, Высокомол. соед., А3, 798 (1961).
2. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, В. В. Мазурек, Высокомол. соед., А6, 1291 (1964).
3. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, В. В. Мазурек, В. Г. Гасан-Заде, ДАН СССР, 189, 114 (1966).
4. И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский, Высокомол. соед., А9, 851 (1967).
5. N. Yamazaki, S. Kambara, J. Polymer. Sci., C1, № 22, 75 (1968).
6. R. J. Kern, H. G. Hurst, J. Polymer. Sci., 44, 272 (1960).
7. А. В. Ангелова, Ю. Л. Спириш, Р. Е. Ковальчук, Высокомол. соед., 12, 2703 (1970).