

сополимеризации бутадиена со стиролом (обогащение сополимера в бензоле бутадиеном) соединения стронция близки к соединениям кальция [3] и уступают соединениям бария по стереоспецифичности в полимеризации бутадиена [2].

Б. И. Назманович, Э. М. Байдакова, Р. В. Басова
А. А. Арест-Якубович

Поступило в редакцию
5 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Т. Иоффе, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий, Изд-во АН СССР, 1963.
2. А. А. Арест-Якубович, Л. Н. Москаленко, Высокомолек. соед., А13, 1242, 1971.
3. Н. А. Смирнягина, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 186, 1099, 1969.

УДК 541.64:547(39+82)

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИСТЕМАХ МЕТАКРИЛАТ — AlR_3 — α, α' -ДИПИРИДИЛ

Как известно, алюминийалкилы не вызывают анионную полимеризацию винильных мономеров, что можно связать с ковалентным характером связи $Al-C$. Нами установлена возможность активации алкилов алюминия за счет реакции с α, α' -дипиридилем (ДП). В результате взаимодействия соответствующая комбинация становится весьма эффективным возбудителем полимеризации при низкой температуре мономеров метакрилового ряда. Условия проведения процесса для системы $AlEt_3$ — ДП и характеристика образующихся полимеров метилметакрилата (ММА) приведены в таблице. Изучаемый процесс относится к анионно-координационному типу. Это вытекает из обязательного участия мономера как электронодонора в стадии иницирования и роста цепи; введение более сильного, чем мономер, электронодонора — ТГФ — полностью исключает процесс.

В настоящее время можно высказать лишь предположение о химизме активации алюминийалкила. Величина химсдвига протонов этильной группы в $AlEt_3$ свидетельствует о большой донорной способности ДП и зависит

Полимеризация ММА на системе $AlEt_3$ — ДП *
(ММА — 2,5 моль/л, растворитель — толуол)

Условия процесса					Характеристика полимера		
$AlEt_3$, моль/л · 10 ²	Al : ДП (мольное)	T, °C	время, мин.	выход, %	M · 10 ⁻³	синдиотриады, % (ЯМР)	T, °C **
5	2	-50	10	100	284	78	250
5	1	-50	30	27	—	80	260
5	0,6	-50	120	23	—	—	—
2,5	2	-50	30	100	400	80	—
5	2	-78	30	100	240	80	260
14 ***	1	30	21 час.	100	16	62	—

* Полимеризацию проводили в цельнопаянной системе, в двухкамерных ампулах. Порядок загрузки: $AlEt_3$ + ДП, выдержка 60 мин. при комнатной температуре, термостатирование до температуры опыта и введение в камеру с мономером. Уменьшение времени выдержки или введение компонентов катализатора с мономером отрицательно влияет на скорость.

** Начало деструкции для радикального ПММА — 190—200°.

*** Лит. данные [1].

от отношения Al : ДП. Она достигает максимума при соотношении 2:1 (1,34) и незначительно меняется для 1:1 (1,36). Из результатов эксперимента, проведенного в модельных условиях, следует, что реакция между Al и ДП не ограничивается стадией комплексообразования, а происходят более глубокие необратимые изменения; соответствующие изменения видны и в спектрах ЯМР. Исходя из этих данных, можно полагать, что истинным возбудителем процесса является не комплекс Al—ДП, а продукт дальнейшего превращения, возможно, соединение со связью Al—N. Образованию этого соединения способствует возрастание за счет реакции комплексообразования нуклеофильного характера связи Al—C; скорость протекания реакции превращения зависит от отношения Al : ДП.

Е. Б. Миловская, Е. Л. Копп, Э. П. Скворцевич

Поступило в редакцию
15 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Ikeda, T. Hirano, T. Tsuruta, Makromolek. Chem., 150, 126, 1971.

УДК 541(64+127):536.4

ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Нами были изучены температурные зависимости прочности волокон из некоторых ароматических полиамидов, свежеформованных и подвергнутых термообработке (т.о.) в вакууме. Согласно термофлуктуационным представлениям о прочности были вычислены энергия активации процесса разрушения U_0 и структурно-чувствительный коэффициент γ .

Из приведенной таблицы следует, что U_0 свежеформованных волокон 1—5 одинакова и составляет примерно 38 ккал/моль. Эти данные хорошо согласуются с представлениями о постоянстве U_0 для полимеров с одинаковыми химическими связями [1]. После термообработки U_0 принимает величину от 37 до 56 ккал/моль. Следует подчеркнуть, что различие полимеров 1—4 сводится к различному содержанию *мета*- и *пара*-изомеров. От-

Величины энергии активации и структурно-чувствительного коэффициента волокон из ароматических полиамидов

Поли- мер, №	Название полимера	U_0 , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$		γ , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot \frac{\text{мм}^2}{\text{кг}}$	
		исходный	т.о.	исходный	т.о.
1	Полиметафениленизофталамид (ПМФИФА)	37	37	0,8	0,7
2	Полиметафениленизофталамид — 75% и полипарафениленизофталамид — 25% (ПМПФИФА)	38	38	0,5	0,5
3	Полипарафенилентерефталамид (ППФТФА) из изотропного раствора	38	46	0,4	0,4
4	То же, из анизотропного раствора	38	44	0,3	0,3
5	Полипарабензамид (ПБА) из изотропного раствора из анизотропного раствора	39	43	0,25	0,25
		46	56	0,2	0,2