

3. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., А15, 470, 1973.
 4. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 205, 379, 1972.
 5. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1970.
 6. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, Ж. теоретич. и эксперим. химии, 10, 831, 1973.
 7. С. Э. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомолек. соед., 1, 1374, 1959.
-

УДК 541.64:547(315.2+254.31)

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТЕТРАГИДРОФУРАНА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ БАРИЙОРГАНИЧЕСКОГО ИНИЦИАТОРА

Р. В. Басова, Г. А. Кабалина, А. А. Арест-Якубович

Недавно было показано, что инициаторы на основе бария в углеводородных средах образуют полимеры и сополимеры бутадиена с повышенным содержанием цис-1,4-звеньев [1, 2]. Так как в литературе нет методов прямого синтеза барийорганических соединений в отсутствие сольватирующих растворителей, то единственным путем для исследования процессов в углеводородных средах является применение инициаторов, полученных в эфирном растворителе (например, в ТГФ) с последующим его удалением путем откачки в вакууме и заменой неполярным растворителем [2, 3]. Вместе с тем известно, что в случае щелочных металлов присутствие даже малых количеств электронодоноров существенно влияет на структуру и состав полимеров и кинетику процессов [4]. Поэтому представляет большой интерес проверка остаточного содержания ТГФ в барийорганических инициаторах в зависимости от условий откачки, а также исследование влияния малых добавок ТГФ на стереоспецифичность этих инициаторов.

Инициатор – бариевую соль димерного диамиона дифенилэтилена (Ва-ДФЭ) получали путем взаимодействия металлического бария с 1,1-дифенилэтиленом в среде ТГФ [1, 3], затем удаляли ТГФ откачкой в вакууме ($\sim 10^{-4}$ torr) и заменяли его бензолом. Остаточный ТГФ определяли хроматографическим анализом бензольных растворов после дезактивации инициатора, используя в качестве стандарта раствор ТГФ в бензоле известной концентрации. Микроструктуру полимеров определяли методом ИК-спектроскопии.

Данные по анализу остающегося в инициаторе ТГФ в зависимости от условий его удаления (табл. 1) показывают, что ТГФ весьма слабо связан с бариевым противоионом. Уже при простой откачке Ва-ДФЭ в вакууме в течение 2 час. при комнатной температуре отношение ТГФ:Ва в инициаторе не превышает 1:1.

При некотором увеличении времени откачки с одновременным повышением температуры удается достичь практически полного удаления ТГФ. Таким образом, по прочности связывания с ТГФ барий значительно уступает литию (при откачке соединений лития даже в течение 10 час. количество остаточного ТГФ соответствует мольному отношению ТГФ:Li=2:1 [5]), но находится в одном ряду с калием и цезием.

В табл. 2 приведены данные по влиянию ТГФ на микроструктуру полимеров бутадиена, полученных в бензоле под действием соединений бария и для сравнения лития. Первые три строки соответствуют инициаторам, описанным в табл. 1; последующие опыты проводили путем добавления дозированных количеств ТГФ к инициатору с остаточным содержа-

Таблица 1

Определение остаточного количества ТГФ после его откачки из растворов Ва-ДФЭ

Содержание Ва-ДФЭ в пробе, моль·10 ⁵	Режим откачки		ТГФ в пробе, моль·10 ⁶	ТГФ/Ва, моль/моль
	T, °C	Время, часы		
1,6	25	2	13,7	1:1,2
1,6	25	2		
	65	0,5	1,6	1:10
1,8	25	2		
	65	1	0,7	1:25

нием ТГФ:Ва=0,1. Структура полибутадиена при полимеризации на Ва-ДФЭ мало чувствительна к присутствию ТГФ. Заметные изменения наблюдаются только при отношениях ТГФ:Ва выше 50, причем сначала происходит постепенный переход *цикло*-1,4-звеньев в звенья *транс*-1,4. Некоторое увеличение доли 1,2-звеньев отмечается лишь при содержании ТГФ выше 10%, достигая максимального значения 22% в чистом ТГФ [1]. Проведенная кинетическая оценка показывает, что во всем исследованном интервале изменения состава растворителя — от практически чистого бензола до чистого ТГФ — скорости полимеризации близки (при постоянной

Таблица 2

Влияние добавок ТГФ на микроструктуру полибутадиена при полимеризации в бензole под действием барий- и литийорганического инициаторов

Противо- ион	ТГФ/ме- таль, моль/моль	ТГФ в растворе, об. %	Содержание звеньев, %			Литера- тура
			1,2-	<i>цикло</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	
Барий	0,04	—	11	67	22	[3]
	0,1	—	11	67	22	
	1,0	—	14	64	25	
	2,0	—	9	63	28	
	20	—	10	68	22	
	50	0,6	10	68	22	
	280	4,2	10	40	50	
	600	9,0	7	36	57	
Литий	0	—	7	43	50	[6]
	1,0	—	24	76	7	[7]
	2,0	—	29	71	7	[7]
	20	—	43	57	7	[7]
	—	0,5	51	25	24	[8]
	—	1,0	74	13	13	[9]

концентрации инициатора, равной $3 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л). С другой стороны, в случае литиевых инициаторов (табл. 2) резкий рост доли 1,2-звеньев начинается уже при отношении ТГФ:Li=1:1, а при 1% добавки содержание 1,2-звеньев достигает величины, характерной для чистого ТГФ. При этом сохраняется примерно постоянное отношение *цикло*-*транс*-структур, что также существенно отличается от поведения барийорганических инициаторов.

При полимеризации на калийорганических соединениях структура полибутадиена значительно менее чувствительна к добавкам сольватирующих агентов, однако в этом случае, благодаря высокой полярности связи калий — углерод, уже в среде бензола полибутадиен содержит почти 40% 1,2-звеньев [4].

Таким образом, барийорганические соединения отличаются весьма своеобразным поведением, сочетая характерную для лития высокую способность к 1,4-полимеризации бутадиена с низкой склонностью к сольватации, присущей щелочным металлам с большим ионным радиусом.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Арест-Якубович, Л. Н. Москаленко, Высокомолек. соед., **A13**, 1241, 1971.
2. Р. В. Басова, В. Н. Свиридович, Е. Е. Маллерова, А. А. Арест-Якубович, Докл. АН СССР, **212**, 1131, 1973.
3. В. I. Nakhtmanovich, R. V. Basova, A. A. Arrest-Yakubovich, J. Macromolec. Sci., **A9**, 575, 1975.
4. А. Р. Гантмахер, В сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 173.
5. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **3**, 1003, 1961.
6. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **146**, 368, 1962.
7. I. Kuntz, J. Polymer Sci., **54**, 569, 1961.
8. I. Kuntz, A. Gerber, J. Polymer Sci., **42**, 299, 1960.
9. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Д. А. Соловьев, Н. В. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **149**, 1067, 1963.

УДК 541.64:537.3

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ С ДИФЕНИЛКАРБОРАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ЦЕПИ

**В. С. Воищев, Т. А. Бурцева, О. В. Воищева,
П. М. Валецкий, В. В. Коршак**

Введение в макромолекулы полииimidов дифенил-*o*- и *m*-карборановых фрагментов существенно влияет на их свойства, в частности на температуры размягчения, растворимость и термостойкость [1]. Одной из отличительных особенностей карборансодержащих полииimidов (ПИ) является их хорошая растворимость в аprotонных диполярных растворителях, хлорированных углеводородах, диоксане, тетрагидрофуране и других, из растворов которых они образуют прочные пленки. Электрические свойства этих полимеров ранее не исследовались. В этой связи представлялось интересным изучение электропроводности и диэлектрических свойств карборансодержащих ПИ в широком интервале температур для сравнения их с соответствующими свойствами уже известных ПИ и для углубления понимания электронных явлений, происходящих в исследуемых системах, а также характера их молекулярной подвижности.

В настоящей работе изучены свойства карборансодержащих ПИ с элементарными звеньями следующего строения:

