

Исследования ПТФЭ методом рентгеноструктурного анализа, проведенные на установке УРС-50И(М) при комнатной температуре, также показали, что интенсивность рефлекса, соответствующего межплоскостному расстоянию $\sim 4,8 \text{ \AA}$, уменьшается при двукратной вытяжке на 40%, что свидетельствует об уменьшении степени кристалличности.

Таким образом, причины сильного падения динамического модуля сдвига при высокоскоростной ориентации могут быть связаны с такими структурными изменениями, которые приводят к некоторой аморфизации ПТФЭ за счет разрушения части кристаллитов, разрыхления аморфных областей и увеличения свободного объема.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
24 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
2. Y. Ohzawa, Y. Wada, J. Appl. Phys. Japan, 3, 436, 1964.

УДК 541.64:547(1'128+284.3)

О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОСИЛОКСАНОВ В РАСТВОРЕ АЦЕТОНА

*B. B. Пчелинцев, Е. Г. Каган, Ю. А. Южелевский,
M. A. Волкова*

В качестве катализаторов анионной полимеризации циклосилоксанов широко используются силоксандиолы щелочных металлов. Скорость полимеризации ими некоторых циклотетрасилоксанов, как было показано ранее [1], возрастает на несколько порядков при переходе от полимеризации в массе к полимеризации в ацетоновом растворе. При этом порядок реакции по катализатору изменяется от 0,5 до 1 и сильно уменьшается зависимость скорости реакции от природы противоиона. Было высказано предположение, что эти результаты свидетельствуют об изменении природы активных центров: при полимеризации в массе активными центрами являются ионные пары, при полимеризации в полярном растворителе — свободные ионы [1].

Первое подтверждение этого предположения было получено нами [2] при изучении электропроводности растворов силоксандиолятов натрия (СН) и калия (СК) в октаметилциклотетрасилоксане (Д-4), а также в Д-4 в присутствии небольших количеств ацетона или ДМФ, являющихся активаторами анионной полимеризации циклосилоксанов. Было установлено, что во всех случаях эквивалентная электропроводность λ растворов СН и СК в Д-4 не превышает $1 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$ и, следовательно, концентрация свободных ионов очень мала.

В настоящей работе изучена электропроводность растворов СН и СК в ацетоне и в его смесях с Д-4 или с декаметилцикlopентасилоксаном (Д-5). СН и СК представляли собой полидиметилсилоксандиолы общей формулы $\text{MeO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n \text{ Me}(\text{Me} = \text{Na или K}, n = 5-7)$.

В табл. 1 приведены значения предельных эквивалентных электропроводностей λ_0 для указанных растворов СН и СК и вычисленные для концентрации силоксандиолятов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л степени диссоциации СН и СК. Значения λ_0 для растворов СН и СК в ацетоне сравнимы с известными из литературы [3] предельными эквивалентными электропроводно-

Таблица 1

Электропроводность λ и степень диссоциации α СК и СН
в ацетоновых растворах Д-4 и Д-5 при 20°

Электро-лит	Цикло-силоксан	[Цикло-силоксан], моль/л	λ_0	λ^*	α , %
			(ом·с·экс) ⁻¹ ·см ²		
СК	Д-5	0	81,3	65,0	80,0
		0,4	43,1	28,4	65,9
		0,6	—	20,2	—
		0,7	39,2	18,2	45,9
СН	Д-5	0	73,5	46,8	63,7
		0,2	57,1	9,8	17,2
		0,4	49,0	6,7	13,7
		0,6	36,0	5,3	14,7
		0,7	34,0	4,0	11,8
СН	Д-4	0	73,5	46,8	63,7
		0,2	57,0	16,8	29,5
		0,3	52,6	10,0	19,0
		0,5	47,2	6,8	14,4
		0,7	40,0	5,7	14,3

* При концентрации силоксандиолята $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таблица 2

Кажущиеся константы скорости k полимеризации Д-4 и Д-5
и эквивалентные электропроводности λ СК и СН в ацетоновом растворе
при концентрации катализатора $6,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Цикло-силоксан	Катали-затор	Константы скорости полимеризаци- зации, мин ⁻¹			λ^{**} , (ом·с·экс) ⁻¹ ·см ² (в ацетоне при 20°)	$k_{\text{СК}}/k_{\text{СН}}$	$\lambda_{\text{СК}}/\lambda_{\text{СН}}$
		$k_{\delta} \cdot 10^3$ (в блоке при 120°)	$k_{\delta}^* \cdot 10^6$ (в блоке при 20°)	$k_p^* \cdot 10^3$ (в аце- тоне при 20°)			
Д-4	СК	0,44	2,2	6,3	32,6	4,0	5,0
	СН	0,006	0,03	1,6	6,5		
Д-5	СК	1,1	5,5	6,2	21,0	4,1	4,7
	СН	—	—	1,5	4,5		

* k_{δ} вычислена из k_{120° по уравнению Аррениуса при $E_a = 19,6$ ккал/моль.

** Концентрация циклосилоксана в ацетоне составляла 0,8 моль/л.

стями катионов натрия и калия в ацетоне при 25° (78,4 и 80,6 ом⁻¹·с·экс⁻¹·см² соответственно), что свидетельствует о малой подвижности объемных анионов силоксандиолятов. Полученные значения степени диссоциации (табл. 1) свидетельствуют о том, что даже в случае наиболее сильно диссоциирующего силоксандиолята калия полной диссоциации в ацетоне не наблюдается. При добавлении к ацетону циклосилоксана (Д-4 или Д-5) диэлектрическая проницаемость среды падает ($\epsilon_{\text{Д-4}} = 2,41$; $\epsilon_{\text{Д-5}} = 2,5$ [4]), что приводит к уменьшению степени диссоциации. Однако даже при концентрациях циклосилоксана 0,7 моль/л степени диссоциации силоксандиолятов достаточно высоки (12% и более, табл. 1), чтобы полимеризация циклосилоксанов в растворе ацетона могла протекать по свободно-анионному механизму (если учесть, что активность свободных ионов значительно выше активности ионных пар *).

* Активность свободных анионов при полимеризации Д-4 в растворе ТГФ, по данным [5], выше активности ионных пар на два порядка.

Свободно-ионный механизм предполагает пропорциональность скорости полимеризации концентрации свободных ионов и, следовательно, электропроводности системы. Действительно, соотношение скоростей полимеризации циклодиметилсилоксанов (как Д-4, так и Д-5) в ацетоне под действием СК и СН, равное ~ 4 , близко к соотношению электропроводностей этих силоксандиолятов (~ 5) в тех же условиях (табл. 2). Из табл. 2 также следует, что при растворении Д-4 и Д-5 в ацетоне скорость их полимеризации возрастает под действием СК на три порядка, а под действием СН — на 5 порядков.

Таким образом, результаты измерений электропроводностей силоксандиолятов калия и натрия в ацетоновых растворах циклосилоксанов Д-4 и Д-5 и кинетические данные по полимеризации последних служат подтверждением ранее высказанного предположения [1] о том, что активными центрами при анионной полимеризации циклосилоксанов в ацетоне являются свободные ионы.

Силоксандиоляты калия и натрия синтезировали по методике [6]. По данным газожидкостной хроматографии, чистота циклосилоксанов Д-4 и Д-5 составляла 99,9%.

Кинетику полимеризации в блоке изучали ультразвуком по методике [7]. Константу скорости (в блоке) рассчитывали по конверсии исходного циклосилоксана 20%. Опыты по полимеризации Д-4 и Д-5 в растворе проводили методом отбора проб [8]. При проведении полимеризации в растворе константу скорости рассчитывали до конверсии 8—10%. Кондуктометрические измерения проводили с помощью описанного ранее [2] моста переменного тока. Предельные эквивалентные электропроводности λ_0 определяли в первом приближении по Фуоссу и Краусу [9], экстраполируя графически зависимость $1/\lambda$ от λ к $c = 0$ (c — концентрация электролита).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
24 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Н. П. Тимофеева, Т. Д. Долецкая, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., A13, 183, 1971.
2. В. В. Пчелинцев, Е. Г. Каган, Ю. А. Южелевский, Ж. прикл. химии, 8, 1842, 1973.
3. Ю. Я. Фиалков, А. И. Житомирский, Ю. А. Тарабенко, Физическая химия водных растворов, «Химия», 1973.
4. А. Барри, Х. Бек, Неорганические полимеры, «Мир», 1965, стр. 153.
5. C. L. Lee, O. K. Johannson, J. Polymer Sci., A1, 3031, 1966.
6. I. Gebhardt, B. Lengyel, F. Tork, Magyar kem. Folyoirat, 67, 450, 1961.
7. Ю. А. Южелевский, А. Б. Ганицкий, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, Ж. прикл. химии, 38, 2862, 1965.
8. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, В. Н. Фролов, А. Л. Клебанский, Химия гетероциклич. соед., 30, 5, 1968.
9. R. M. Fuoss, Ch. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 55, 476, 1933.

УДК 541.64:547.551

ТОРМОЖЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНА ДОБАВКАМИ ФЕНИЛ- β -НАФТИЛАМИНА

Т. Г. Ханларов, З. А. Садыхов, Ю. А. Шляпников

Как известно, полисилоксаны при повышенных температурах окисляются с заметными скоростями [1]. Окисление сопровождается образованием твердого осадка. Для защиты полисилоксанов от окисления были рекомендованы различные стабилизаторы [2], однако закономерности действия стабилизаторов при окислении этих полимеров изучены недостаточно подробно.