

Таким образом, мы показали, что рост T_c ПММА при добавлении ПВХ сопровождается одновременным увеличением плотности.

Как указывалось в работе [5], увеличение плотности смесей по сравнению с аддитивными значениями связано с повышением степени ассоциации каждого компонента смеси в присутствии молекул другого полимера. Повышенная же ассоциация полимеров в смесях является экспериментально доказанным фактом [6]. С другой стороны, увеличение T_c с ростом степени упорядоченности наблюдалось для целого ряда полимеров: для ПММА [7], ПВХ [8, 9], поликарбоната [10], стеклообразных полиарилатов на основе фенолфталеина [11] и др.

В связи с изложенным выше нам представляется логичным связать наблюденный нами рост T_c ПММА при добавлении к нему ПВХ с увеличением степени упорядоченности ПММА в смеси.

Поступила в редакцию
22 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Батуева, Кандидатская диссертация, Москва, МГУ, 1976.
2. Р. Мураками, Chem. High. Polymer, 27, 878, 1970.
3. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1963, стр. 181; С. Н. Журков, Докл. АН СССР, 47, 493, 1945; 49, 201, 1945.
4. Р. Heydemann, H. D. Guicking, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 193, 16, 1963.
5. В. Н. Кулезнев, К. М. Игошева, Высокомолек. соед., 4, 1858, 1962.
6. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Высокомолек. соед., A15, 906, 1973.
7. Murakami Ichiro, Ishii Toshiko, Yamamura Hitoshi, J. Sci. Hiroshima Univ. A27, 125, 1964.
8. Е. Н. Зильберман, Получение и свойства поливинилхлорида, «Химия», 1968, стр. 219.
9. А. П. Савельев, В. И. Котенков, В. А. Брагинский, Пласт. массы, 1974, № 6, 32.
10. W. Frank, H. Goddar, H. A. Stuart, J. Polymer Sci., B5, 711, 1967.
11. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. Л. Белавцева, Высокомолек. соед., A9, 402, 1967.

УДК 541.64:547 (315.2+253)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭТИЛЛИТИЙ — АЛКОГОЛЯТ БАРИЯ

Кристалльный Э. В., Арест-Якубович А. А., Колоскова Е. Ф.

В последние годы отмечается интерес к применению в качестве инициаторов полимеризации соединений бария как в индивидуальном виде, так и в виде добавок к другим металлоорганическим соединениям. В частности, описано применение алкоголятов бария в качестве добавок к литий-органическим соединениям с целью получения каталитических систем для синтеза статистических сополимеров бутадиена со стиролом [1, 2]. По аналогии с известными реакциями литийорганических соединений с алкоголятами натрия и калия [3, 4] и с ранее изученной системой алкоголят бария — соединение магния [5] можно было предположить протекание в этой системе обменных реакций с образованием барийорганических соединений.

Нами исследована реакция между алкоголятами бария и литийорганическими соединениями с целью выяснения природы продуктов реакции и их активности и стереоспецифичности в полимеризации бутадиена.

Опыты проводили в стеклянной цельнопаянной аппаратуре в вакууме (10^{-3} — 10^{-4} torr). Применяемые растворители и исходные вещества очищали, как описано ранее [5]. Алкоголят бария получали путем растворения металла в соответствующем спирте с последующей отгонкой избытка спирта при прогревании в вакууме [5].

Полимеризацию бутадиена проводили при 25° в бензоле при концентрации бутадиена 4 моль/л. Структуру полибутадиена определяли с помощью ИК-спектров. УФ-спектры снимали в вакууме в кварцевых цельнопаянных кюветах на приборе СФ-16.

Хроматографический анализ проводили на хроматографе Цвет-109 с пламенно-ионизационным детектором на колонке, заполненной Рогорас-Q, при температуре колонки 90° для углеводородов и 130° для спиртов. Литий и барий определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе Perkin — Elmer 503 *.

При действии 5—10-кратного избытка этиллития на твердые алкоголяты бария (этилат или трет.бутилат) в среде углеводородного растворителя осадок постепенно окрашивается в желто-бурый цвет. В бензоле реакция идет интенсивно уже при комнатной температуре, в гептане заметные изменения происходят лишь при нагревании до 50° .

Полимеризация бутадиена в среде бензола при 25° под действием барийлитиевых катализитических систем

Катализитическая система	Отношение Li/Ba (моль/ное)	Фракция	Время полимеризации, часы	Выход полимера, %	Структура полимера, %		
					цис-1,4	транс-1,4	1,2-
$\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ *	10	A	72	83	25	43	32
		Б	24	79	57	32	11
		В	24	88	45	47	8
$\text{Ba}(\text{Отрет.}\text{C}_4\text{H}_9)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ *	10	A	72	84	31	47	22
		Б	72	73	56	33	11
		В	72	79	36	56	8
$\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ *	5	Б	96	94	61	26	13
		В	96	95	50	37	13
R ₂ Ba	—	—	24	15	58	31	11
R ₂ Ba + C ₂ H ₅ Li	0,6	—	50	16	56	33	11
То же	1,4	—	100	19	66	21	13
»	4	—	24	29	52	38	10

* Выдержка в среде гептана в течение 70 час. при комнатной температуре и 6 час. при 50° .

Для исследования каталитической активности продукты реакции были разделены на фракции. После отделения растворимой части (таблица, фракция А) осадок подвергали дополнительному разделению, обрабатывая его 1,1-дифенилэтиленом (ДФЭ) в среде бензола при нагревании до 70° . Таким образом были выделены еще две фракции: красный раствор продуктов присоединения ДФЭ (фракция Б) и нерастворимый остаток (фракция В). Как видно из таблицы, эти фракции существенно отличаются по своей стереоспецифичности в полимеризации бутадиена: фракция А образует полимер с повышенным содержанием 1,2-звеньев, фракции Б и В заметно отличаются по относительному содержанию цис- и транс-1,4-звеньев.

Для выяснения характера протекающих в каталитической системе превращений продукты реакции дезактивировали водой и подвергали анализу на содержание углеводородов, спиртов, а также лития и бария. Найдено, что растворимые продукты (фракция А) содержат алкоголят лития и не-прореагировавший этиллитий и практически не содержат бария. Это

* Авторы выражают благодарность В. Шепелину за помощь в проведении хроматографического анализа.

согласуется с приведенными выше результатами, так как структура полученного полибутадиена соответствует структуре полимера, образующегося при высоких концентрациях литийорганических инициаторов [6].

При дезактивации нерастворимой части (сумма Б + В до обработки ДФЭ) обнаружены этиловый спирт, этан, этилен и бутены, причем отношение этан : (этилен + бутены) заметно уменьшается при выдержке осадка. Это позволяет предположить, что образующийся в ходе обмена диэтилбарий нерастворим в углеводородных растворителях, нестоеч и постепенно разлагается с образованием этилена и бутенов. Нестойкость низших алкильных соединений бария отмечалась в патентной литературе [7].

Все нерастворимые продукты даже после тщательной отмычки от избытка этиллития содержат барий и литий в сравнимых количествах. Таким образом, в результате реакции образуются смешанные соединения типа $\text{BaR}_2 \cdot n\text{LiR}$, подобно реакции литийорганических соединений с алкоголятами калия [4].

УФ-спектры растворимых продуктов реакции с ДФЭ (фракция Б) четко показывают (рисунок), что раствор содержит смесь 1,1-дифенилалкильных производных лития и бария в примерно эквивалентных количествах (по лит. данным, 1,1-дифенилалкиллитий в бензоле имеет $\lambda_{\max} = 420$ [8], барий — 445 нм [5]).

Как видно из таблицы, структура полимера, образующегося в присутствии фракции Б, близка к структуре, полученной с другими барийорганическими инициаторами в среде бензола

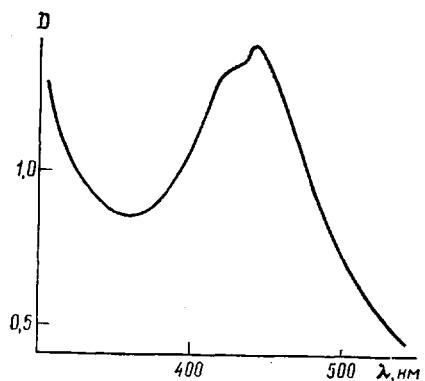
[5]. Таким образом, присутствие соединения лития мало влияет на стереоспецифичность инициатора. Специальными опытами показано, что добавление этиллития к модельному растворимому барийорганическому соединению до мольного отношения $\text{Li} : \text{Ba} = 2 : 1$ мало влияет на структуру полибутадиена; при значительном избытке $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ содержание цис-1,4-звеньев несколько снижается.

Остаток после обработки ДФЭ (фракция В) представляет собой, по-видимому, комплексы этиллития (или алкоголята лития) с несимметричными соединениями типа RBaOR и непрореагировавшим алкоголятом бария, а также с продуктами распада диэтилбария.

Присутствие значительного количества алкоголятических групп объясняет, как было показано ранее [5], понижение относительного содержания цис-1,4-звеньев в образующемся полибутадиене (по сравнению с полимером, полученным на фракции Б).

Таким образом, полученные результаты показывают, что продуктами реакции обмена между алкоголятами бария и этиллитием являются смешанные барийлитийорганические соединения вида $\text{R}_2\text{Ba} \cdot n\text{RLi}$ и $\text{RBaOR}' \cdot n\text{RLi}$, и что низшие алкильные производные бария нерастворимы в углеводородной среде и нестойки при комнатной температуре. Проведенное нами фракционирование каталитической системы позволяет существенно повысить содержание цис-1,4-звеньев в образующемся полибутадиене (фракция Б — до 60% по сравнению с 30—40% для неразделенных катализаторов [1]).

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



Спектр растворимого дифенилалкильного инициатора в бензоле (фракция Б, см. текст)

Поступила в редакцию
1 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *P. Fujio, M. Kojima, S. Anzai, A. Onishi*, Nippon Kagaku Kaishi, 93, 447, 1972.
2. *A. Onisci, П. Фудзё, М. Кодзима, Х. Кавамото*, Авт. свид. 341240, 1971; Бюлл. изобретений, 1972, № 18, стр. 241.
3. *L. Lochmann, J. Pospisil, D. Lim*, Tetrahedron letters, 7, 257, 1966.
4. *L. Lochmann, D. Lim*, J. Organomet. Chem., 28, 153, 1971.
5. *З. М. Байдакова, Э. В. Кристальный, А. А. Арест-Якубович*, Высокомолек. соед., A18, 2036, 1976.
6. *S. Bywater, D. J. Worsfold, G. Hollingsworth*, Macromolecules, 5, 384, 1972.
7. *P. West, M. C. Woodville*, Пат. США 3718703, 1973; РЖХим, 1973, 24Н95П.
8. *Д. Р. Поляков, Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев*, Докл. АН СССР, 150, 1051, 1963.

УДК 541.64:539.2

МОРФОЛОГИЯ СКОЛОВ ВОЛОКОН ИЗ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Михелева Г. А., Бандурян С. И., Калмыкова В. Д.,
Соколова Т. С., Волохина А. В., Иовлева М. М.,
Папков С. П.*

Известно, что одним из необходимых условий обеспечения высоких прочностных характеристик волокон является ориентация макромолекул. Однако обычные процессы ориентации, в частности происходящие при термической и пластификационной вытяжках, когда имеет место одновременное действие ориентирующих и разориентирующих сил, не всегда обеспечивают эффективную ориентацию. Кроме того, эти процессы могут сопровождаться возникновением в волокнах напряжений и дефектов. Представляется, что эти отрицательные явления могут быть уменьшены или даже исключены при формировании изделий из жесткоцепных полимеров, образующих лиотропные жидкые кристаллы [1, 2], способные как самоизвестно, так и особенно в условиях ориентирующих сил легко и эффективно ориентироваться. Структура возникающих при этом ориентированных систем изучена недостаточно. Поэтому актуальным является поиск подходов, позволяющих получать информацию о структуре ориентированных систем на основе полимеров, дающих жидкые кристаллы.

В работе [3] на модельных пленках поли-*n*-бензамида (ПБА), образующего жидкокристаллические растворы, были изучены электронно-микроскопические и электронографические процессы структурообразования и ориентации при выделении полимера из раствора. При этом было показано, что в процессе осаждения ПБА из растворов возникают своеобразные структурные образования фибриллярного характера, способные давать высокоориентированную систему даже в условиях небольших ориентирующих воздействий.

В продолжение этих исследований, моделировавших процесс получения волокон, в настоящей работе предпринято электронно-микроскопическое изучение структуры непосредственно волокон.

Объектами изучения служили нетермообработанные волокна ПБА и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), полученные из анизотропных растворов. Для выяснения внутренней структуры волокон использовали метод ультратонких срезов. Образцы волокон помещали в заливочную среду, состоящую из смеси эпоксидов ЭА (75%), ДЭГ (15%) и полиэтиленполиамина (10%), и после отверждения блоков получали срезы на ультрамикротоме УМТ-2. На рис. 1, *a* представлен типичный электронно-микроскопи-