

Рис. 3

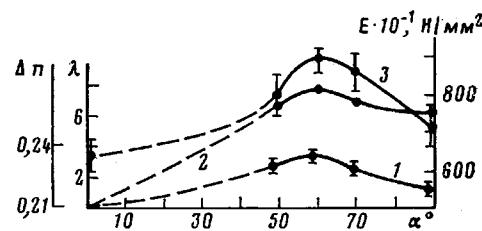


Рис. 4

Рис. 3. Деформационные кривые, полученные при растяжении изотропного ПЭТФ (1) и при переориентации ориентированных образцов под углами 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 90° (5) к оси первоначальной вытяжки

Рис. 4. Физико-механические характеристики образцов ПЭТФ после переориентации:
1 – Δn , 2 – λ , 3 – E

экстремальный характер, причем максимальные значения E и Δn получаются при $\alpha=60^\circ$. В этих условиях удается увеличить модуль упругости исходного предельного вытянутого аморфного ПЭТФ в $\sim 1,5$ раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977, с. 243.
2. Герасимов В. И., Занегин В. Д., Иванов М. В., Смирнов В. Д. Высокомолек. соед. Б., 1980, т. 22, № 4, с. 257.
3. Журков С. Н., Савицкий А. В., Левин Б. Я. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 132.
4. Герасимов В. И., Занегин В. Д., Смирнов В. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 765.
5. Yamada K., Takayanagi M. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 6, p. 2091.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.VII.1983

УДК 541.64:547 (315.2+254.31)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ БАРИЕВЫХ ИНИЦИATOROV V CРЕДЕ DIMETOKSИстанA

Нахманович Б.И., Арест-Якубович А.А.

В последнее время внимание исследователей привлекают процессы анионной полимеризации, инициированные соединениями щелочноземельных металлов [1]. В частности, достаточно полно изучена кинетика полимеризации углеводородных мономеров (бутадиен, стирол) под действием бариевых инициаторов различного строения в среде ТГФ, где было выявлено заметное своеобразие этих процессов [2]. В недавней работе [3] сообщается, что несимметричные трифенилметильные производные щелочно-

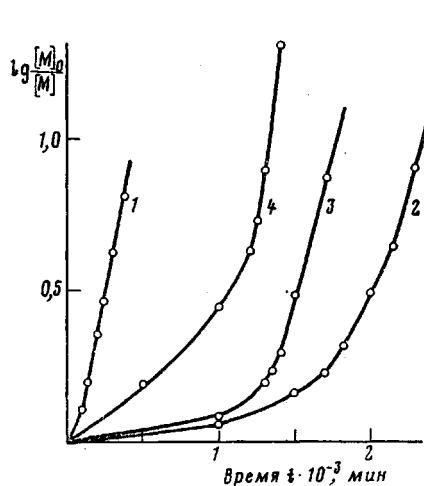


Рис. 1

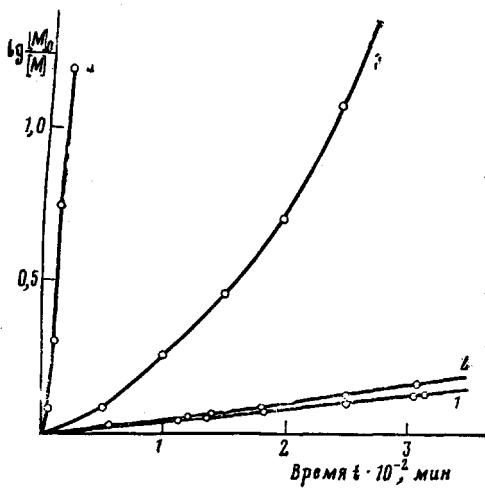


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации бутадиена под действием *бис*-трифенилметилбария в ТГФ (1) и ДМЭ (2–4) при 50 (1, 2), 70 (3) и 90° (4). Начальная концентрация мономера 2 моль/л, инициатора $3,5 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации бутадиена под действием бариевой соли димерного дианиона 1,1-дифенилэтилена в ТГФ (1) и ДМЭ (2–4) при 30 (1), 25 (2), 50 (3) и 90° (4). Начальная концентрация мономера 2 моль/л, инициатора $2 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л

земельных металлов общей формулы $(C_6H_5)_3CMX$ (где М – металл, X=Br или Cl) в среде диметоксиэтана (ДМЭ) не инициируют полимеризацию бутадиена при температурах от -20 до 15° .

Полученные нами результаты показывают, что симметричный *бис*-трифенилметилбарий обладает низкой, но все же измеримой активностью в инициировании полимеризации бутадиена в ДМЭ. Кинетические кривые (рис. 1) характеризуются наличием длительного индукционного периода, продолжительность которого намного превышает продолжительность индукционного периода при реакции в ТГФ (рис. 1, кривая 1), после чего наблюдается резкое ускорение полимеризации. С понижением температуры продолжительность индукционного периода еще более возрастает, однако при соответствующей выдержке может быть достигнут достаточно высокий выход полимера. Например, при 20 – 25° первые признаки реакции наблюдаются лишь через 6 сут, в то же время выход полимера за 12 сут превышает 70%.

С другим инициатором (бариевой солью димерного дианиона 1,1-дифенилэтилена), обеспечивающим быстрое инициирование, полимеризация протекает значительно быстрее (рис. 2), скорости полимеризации в ТГФ и ДМЭ практически одинаковы, однако в среде ДМЭ реакция протекает с самоускорением, особенно заметным при повышении температуры. Такое поведение наблюдалось ранее при полимеризации стирола в ТГФ под действием этого же инициатора [4]. Оно специфично для свободноионной полимеризации под действием бифункциональных инициаторов с двухвалентными противоионами, образующих в растворах макроциклические агрегаты, и объясняется возрастанием степени диссоциации активных центров на свободные ионы по мере увеличения размера макроциклов. Таким образом, наличие самоускорения на стадии роста при полимеризации бутадиена в среде ДМЭ указывает на существенную роль свободных ионов в актах роста цепи (в отличие от полимеризации бутадиена в ТГФ, где рост цепи происходит преимущественно на связанных с противоионом формах бариевых активных центров [1]).

Участие свободных ионов затрудняет количественную интерпретацию результатов, представленных на рис. 1. Качественная оценка по расчетной схеме, принятой ранее для описания полимеризации с *бис*-трифенилметилбарием в ТГФ [5], показывает, что переход от ТГФ к ДМЭ вызывает снижение скорости инициирования на ~3 порядка, в то время как суммарные константы роста цепи в обоих растворителях являются величинами одного порядка. Это видно также из рассмотрения «быстрых» участков кривых рис. 1 и из данных рис. 2. Таким образом, влияние среды на скорость инициирования полимеризации бутадиена *бис*-трифенилметилбарием, как и другими трифенилметильными производными щелочноземельных металлов [3], характеризуется рядом бензол > ТГФ > ДМЭ, который противоположен обычно наблюдаемому для соединений щелочных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арест-Якубович А. А. Успехи химии, 1981, т. 50, № 6, с. 1141.
2. Нахманович Б. И., Арест-Якубович А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1283.
3. Lindsell W. E., Robertson F. C., Soutar J. Еurop. Polymer J., 1983, v. 19, № 2, p. 115.
4. Нахманович Б. И., Арест-Якубович А. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 1, с. 131.
5. Нахманович Б. И., Королев В. А., Арест-Якубович А. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1480.

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

Поступила в редакцию
30.IX.1983