

после металлизации обусловлено тем, что при выделении полимера из раствора изопропиловым спиртом частично отделяется низкомолекулярная фракция полимера. Как видно из таблицы, металлизацией втор- C_4H_9Li можно получать полиариленалкилы, содержащие больше двух атомов лития в молекуле полимера. ЛПБ и ЛПДЭ инициируют полимеризацию винилароматических углеводородов, дивинила и изопрена с получением привитых полимеров.

Авторы выражают благодарность А. Р. Самоцветову за предоставленные растворы перегнанного втор-бутиллития.

Воронежский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
17 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Ямпольская, О. Ю. Охлобыстин, С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 8, 771, 1966.
2. R. V. Parker Degerk, Europ. Polymer J., 5, 93, 1969.
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 85.
4. В. П. Шаталов, В. С. Глуховской, А. Ю. Штейнбок, Химич. пром-сть, 1968, № 12, 887.
5. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий, «Наука», 1971.
6. M. Giorgio, P. Riccardo, B. Francesco, C. Salvatore, F. Paolo, Ann. chim. (Italy), 57, 879, 1967.

УДК 541 (64 + 182)

О ПОЛУЧЕНИИ АНИЗОТРОПНЫХ СТУДНЕЙ КАПИЛЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

B. Б. Толстогузов, А. И. Мжельский, В. Я. Гулев

Известно, что в поле сил сдвига сферические частицы эмульсии деформируются и приобретают форму эллипсоида вращения [1, 2].

При некоторых условиях [2] степень асимметрии частиц P (отношение полуосей эллипса) может превышать 100, т. е. эллипсоид может рассматриваться как цилиндр. Существование таких цилиндров объясняется наличием динамического равновесия между разрывом цилиндров на капли малого размера и их коалесценцией. Поскольку существование таких жидких цилиндров обнаружено в двухфазных системах типа полимер I — полимер II — растворитель, естественно ожидать, что при переводе непрерывной фазы полимер I — растворитель в студнеобразное состояние образуется студень (фаза полимер I — растворитель), наполненный жидкими цилиндрами (фаза полимер II — растворитель), ориентированными вдоль направления сдвига. Такой студень можно было бы назвать студнем капиллярной структуры.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служила двухфазная система желатина — декстрран — вода, причем дисперсионной средой был раствор желатины, а дисперсной фазой — раствор декстррана. Отношение объемов обеих фаз 1 : 1. Размер частиц фазы декстррана составлял $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ см.

В работе использовали фотожелатину (изоэлектрическая точка 4,9) с молекулярным весом 300 000 (определен по характеристической вязкости и коэффициенту диффузии [3]), очищенную по Лебу, и декстрран фирмы «Серва» (Швейцария) с молекулярным весом 65 000 (определен методом светорассеяния).

Растворы, состав которых отвечает составу сосуществующих фаз при $42,5^\circ$, получали растворением 2,3 г воздушно-сухого препарата декстрана в 100 мл (8 вес. %) водного раствора желатины при перемешивании в течение 8 час. с последующим отстаиванием в течение 1 часа при той же температуре и отделением одной фазы от другой. Состав растворов, согласно [4], был следующим (вес. %): фаза желатины — 9,3 желатины + 1 декстрана и фаза декстрана — 8,3 декстрана + 0,8 желатины.

При смешивании растворов образовывалась эмульсия. Полученную эмульсию подвергали деформации сдвига в ротационном приборе типа плоскость — плоскость (диск — диск), изготовленном на базе вискоизометра Реотест II (Дрезден).

Нижняя плоскость была неподвижной, а верхняя вращалась с угловой скоростью 5 об./мин . Плоскости прибора представляли собой диски диаметром 40 мм, выполненные из тефлона, чтобы исключить прилипание и разрушение студня. С той же целью боковые стенки ячейки покрывали тонким слоем силиконового масла. Зазор между плоскостями составлял 3 мм. Скорость сдвига $\dot{\gamma}$ в указанном приборе пропорциональна расстоянию от оси вращения R .

Эмульсию, находящуюся в ячейке ротационного прибора, охлаждали от $42,5$ до 24° в течение 15 мин. до застудневания. В течение всего процесса застудневания скорость вращения верхней плоскости прибора оставалась равной 5 об./мин . Окончание процесса застудневания соответствовало спаду величины крутящего момента, вызванному проскальзыванием пластины. Студень, представляющий собой диск диаметром 40 и толщиной 3 мм, слегка вдавленный в центре, извлекали и подвергали микроскопическому исследованию. Исследование проводили на микроскопе МИН-8. Прозрачность образцов студня позволяла проводить исследования в толстых срезах, используя для фокусировки малую глубину резкости короткофокусных сильных объективов. Измерение линейных размеров проводили с помощью окуляр-микрометра. Во всех случаях измеренная величина представляла собой среднеарифметическую величину не менее 20-ти измерений.

Опыты по деформации эмульсии на предметных стеклах микроскопа проводили относительным перемещением предметных стекол, между которыми помещали каплю эмульсии, или при течении эмульсии по предметному стеклу, расположенному на клоне.

Одновременное охлаждение эмульсии при комнатной температуре (20 — 22°) приводило к застудневанию раствора желатины в течение 40—45 сек.

Результаты и их обсуждение

Опыты по деформации эмульсии на предметных стеклах показали, что при застудневании текущей эмульсии форма деформированных частиц дисперсной фазы фиксируется дисперсионной средой (рис. 1). В частности, может быть зафиксирована форма жидкого цилиндра.

Увеличение $\dot{\gamma}$ нарушает стабильность жидких цилиндров, что приводит к их разрыву. Поэтому, наряду с сильно деформированными каплями, в студне находятся капли, полученные в результате разрыва жидкого цилиндра.

Образцы студней, полученные на приборе Реотест II, представляли собой диски, наполненные деформированными каплями фазы декстрана, имеющими форму эллипсоида вращения. Степень асимметрии P деформированных капель возрастала при переходе от центра образца студня к периферии, по мере увеличения $\dot{\gamma}$.

P частиц дисперсной фазы достигала величины порядка 8—10 ($\dot{\gamma} = 1,74 \text{ сек}^{-1}$) при $R = 10 \text{ мм}$.

Провести оценку P частиц дисперсной фазы при $R > 10 \text{ мм}$ оказалось невозможным, так как границы индивидуальной капли на этом расстоянии трудно различимы. Поэтому были определены величины P капель по результатам измерений поперечного диаметра капель D_p путем изучения поперечных срезов образцов студня при $R > 10 \text{ мм}$.

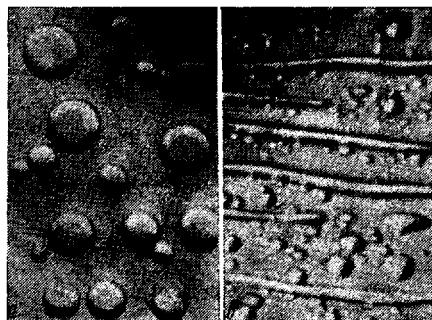


Рис. 1. Микрофотография студня желатины, наполненного каплями фазы декстрана, полученного между стеклами в отсутствие (a) и при наложении (b) $\dot{\gamma}$

Как видно из рис. 2, увеличение $\dot{\gamma}$ приводит не только к уменьшению поперечника капель, но и к заметному разбросу величин $D_{\text{п}}$. Это может служить признаком нарушения стабильности жидкых цилиндров в этих условиях и распада их на капли меньшего объема.

Зависимость P капель от $\dot{\gamma}$ получена прямым измерением ($R \leq 10 \text{ мкм}$) и вычислена по результатам измерений $D_{\text{п}}$, исходя из предположения о неизменности объема капли (рис. 3). При $\dot{\gamma} > 1,74 \text{ сек}^{-1}$ ход зависимости

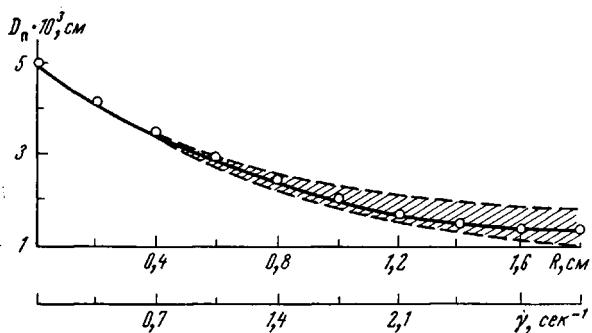


Рис. 2. Изменение $D_{\text{п}}$ с расстоянием R от оси вращения образца студня (заштрихованная область — отклонения $D_{\text{п}}$ от среднеарифметической величины по данным 20-ти измерений)

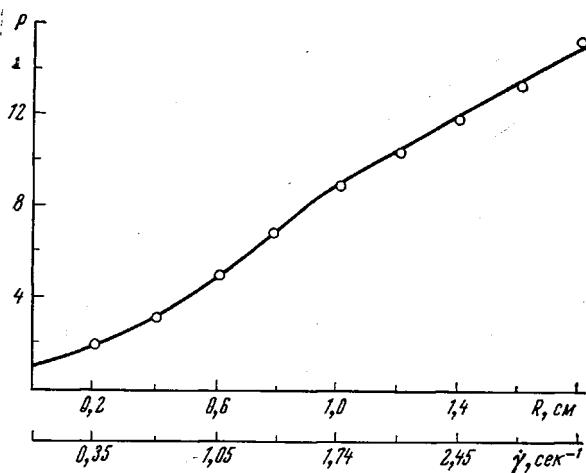


Рис. 3. Зависимость P капель от $\dot{\gamma}$

изменяется. Поскольку, согласно [2], P связана с $\dot{\gamma}$ почти линейной зависимостью (для $P \geq 8$), можно предположить, что нарушение этой зависимости для области $\dot{\gamma} \geq 1,74 \text{ сек}^{-1}$ в изученной системе вызвано тем, что деформированные капли нестабильны и дробятся на более мелкие.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения анизотропных студней капиллярной структуры путем фиксации формы деформированных в потоке частиц дисперсной фазы при переводе дисперсионной среды в студнеобразное состояние. Увеличение $\dot{\gamma}$ ($> 1,74$) приводит к нарушению стабильности жидких деформированных капель и их разрыву.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. J. T a u l o g, Proc. Roy. Soc., A146, 501, 1934.
 2. A. Silbergberg, W. Kuhn, J. Polymer Sci., 13, 21, 1954.
 3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
 4. В. Я. Гринберг, В. Б. Толстогузов, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А12, 1593, 1970.
-

УДК 541.64 : 547.1'128

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОСИЛОКСАНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ У АТОМОВ КРЕМНИЯ

*Ю. А. Южелевский, Т. В. Курлова, Е. А. Чернышев,
А. Г. Кузнецова*

Кинетика анионной полимеризации некоторых циклосилоксанов с ароматическими группами у атомов кремния описана в литературе [1—3]. Было показано [3], что скорость анионной полимеризации метилфенилциклотетрасилоксанов увеличивается в ряду $D_4 < AD_3 < A'D_3 < A_2D_2 < < A_3D \approx A_4$, где A — метилфенилсилоксановое, A' — дифенилсилоксановое, D — диметилсилоксановое звено.

В настоящей работе изучена кинетика анионной полимеризации циклоприсилоксанов формулы A_nD_{3-n} и $A_m'D_{3-n}$, где $n = 0—3$, $m = 1—2$. Константы скорости k и энергии активации E_a полимеризации циклоприсилоксанов приведены в таблице.

Кинетика полимеризации циклосилоксанов

Циклосилоксан	ДСК *				ДСН *					ДСЛ *	E_a , ккал/моль		
	$k \cdot 10^3$ (мин $^{-1}$) при температуре, °C				$k \cdot 10^3$ (мин $^{-1}$) при температуре, °C								
	30	40	50	70	60	70	80	90	100				
D_3	—	—	—	—	—	—	—	0,65	1,31	—	—		
AD_2	2,4	4,8	8,9	—	—	—	—	—	4,5	0,25	15,6		
A_2D	—	8,5	20,5	—	—	—	—	—	9,6	0,48	16,5		
A_3	—	—	—	—	1,02	2,3	3,9	—	14,0	0,75	16,4		
$A'D_2$	—	—	—	67,3	—	—	1,81	3,2	6,2	—	16,3		
A_2D	—	—	—	—	—	—	—	6,3	—	0,47	—		

* ДСК, ДСН, ДСЛ — полисилоксандиолыты калия, натрия, лития (концентрация $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

При замещении метильных групп в D_3 ароматическими скорость полимеризации циклосилоксанов увеличивается в ряду $D_3 < AD_2 < A'D_3 < < A_2D < A'_2D < A_3$. $A'D_2$ полимеризуется медленнее, чем изомерный ему A_2D , по-видимому, из-за стерического влияния фенильных групп. Скорости полимеризации *цикло-* и *транс*-изомеров A_2D и A_3 одинаковы, так как в процессе полимеризации соотношение изомеров одного и того же циклосилоксана в реакционной массе остается постоянным.

Введение каждой следующей фенильной группы в меньшей степени сказывается на увеличении константы скорости полимеризации циклоприсилоксана, чем предыдущей. AD_2 полимеризуется силоксандиолятом натрия при 100° в 3,4 раза быстрее, чем D_3 ; A_2D — в 2,1 раза быстрее, чем