

приводит к менее совершенной структурной организации ПАГ_в, по сравнению с ПАГ_р.

Переход к ПАОД, у которых возрастает набор слоев плоскостных группировок за счет образования оксиациального цикла, сопровождается двумя эффектами. Для ПАОД_р при увеличении плоскостных слоев эффект торможения возрастает, что приводит к увеличению температуры, при которой наблюдается падение величины ΔH^2 (430К). Для нерегулярного ПАОД наряду с реализацией структур подобных ПАОД_р появляются и структуры с повышенной дефектностью, даже по сравнению с ПАГ так, что четкое начало изменения ΔH^2 в этом полимере не фиксируется. Подтверждением уменьшения интенсивности молекулярного движения за счет эффекта межмолекулярного торможения являются и более низкие абсолютные изменения величины ΔH^2 для ПАОД_р, по сравнению с ПАОД_в, в области релаксационного перехода. Это снижение интенсивности движения и обусловливает повышенные термические свойства ПАОД_р по сравнению с ПАОД_в. Экспериментальным подтверждением этого являются кривые термогравиметрического анализа (рис. 4). Из них четко видно, что потери веса для ПАОД_р начинаются при температурах на 80° выше, чем для ПАОД_в, а повышенная дефектность упаковки ПАОД_в проявляется в больших абсолютных значениях потери веса. Таким образом, ясно, что основные положения работ [2, 6] справедливы для ПАГ и ПАОД.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
18 II 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Мавричева, А. А. Аскадский, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., A19, 2379, 1977.
2. Е. П. Краснов, А. Е. Степаньян, Ю. И. Митченко, Ю. А. Толкачев, Н. В. Лукашева, Высокомолек. соед., A19, 1566, 1977.
3. И. Я. Слоним, А. И. Любимов, ЯМР в полимерах, «Химия», 1966.
4. Л. М. Бронштейн, Л. В. Прозоров, Б. И. Жиздюк, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Е. С. Кронгауз, В. И. Кленин, А. С. Чеголя, Препринты II Международного симпозиума по химическим волокнам, т. 1, Калинин, 1977, стр. 82.
5. J. Preston, W. B. Black, W. L. Hofferbert, J. Macromolec. Sci. Chem., A7 (1), 45, 1973.
6. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, С. А. Астафьева, А. Ж. Таева, Е. П. Гуркова, Докл. АН СССР, 245, 1118, 1979.
7. Г. И. Кудрявцев, А. А. Аскадский, И. Ф. Худошев, Высокомолек. соед., A20, 1879, 1978.
8. Ю. И. Митченко, А. В. Долгов, Е. П. Краснов, Высокомолек. соед., A17, 2091, 1975.

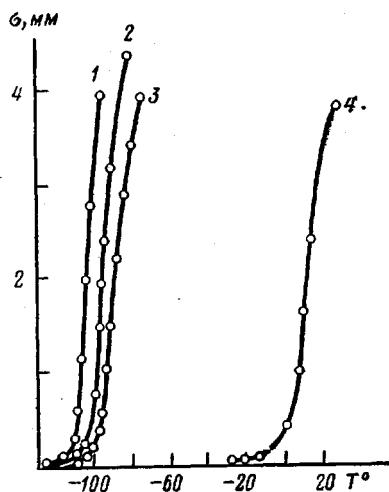
УДК 541.64:539.3

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИПЕНТЕНАМЕРОВ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ *цис*- И *транс*-ЗВЕНЬЕВ

Редькина Л. И., Маковецкий К. Л., Долгоплоск Б. А.

Ранее была показана возможность получения полипентенамеров с различным содержанием *цис*- и *транс*-звеньев при полимеризации циклонентена под влиянием каталитической системы WCl₆ – тетрааллилсилик [1]. Основным фактором, определяющим микроструктуру полимера, является температура полимеризации: количество *транс*-звеньев в полимерной цепи с повышением температуры возрастает от 1–4% при –30° и ниже, до 70–80% при 30°.

Известно [2], что полипентенамеры с высоким содержанием *транс*-звеньев кристаллизуются при сравнительно высоких температурах (до 20°). Представлялось интересным получить термомеханические данные для полипентенамеров, обладающих смешанной и преимущественно *цикло*-структурой. Для этого нами были синтезированы четыре образца полипентенамеров с 3, 50, 62 и 80% *транс*-звеньев.



Термомеханические кривые полипентенамеров, содержащих 3 (1), 50 (2), 62 (3) и 80% *транс*-звеньев (4)

деформация начинается в области температур -105 – -95°. Этот факт дает прямое указание на статистическое распределение *транс*-звеньев по цепи полипентенамеров. Полимер, содержащий 80% *транс*-звеньев, до температуры ~0° находится в кристаллическом состоянии.

Получение полипентенамеров полимеризацией циклопентена под влиянием катализитических систем WCl_6 – кремнийорганические соединения (КОС)
(Мольные отношения КОС : WCl_6 = 2; циклопентен : WCl_6 = 1000;
растворитель – толуол)

| КОС | [C_5H_8], об. % | T° | Время реакции | Выход полимера, об. % | Содержание <i>транс</i> - звеньев, % | [η], д.л./з (толуол, 25°) |
|----------------------------|------------------------|-----|------------------|-----------------------------|--|-------------------------------------|
| Тетрааллилсилан | 30 | 30 | 1 час | 55 | 3 | 2,5 |
| | 30 | -10 | 5 час | 73 | 50 | 0,8 |
| Тетраметилдисилазиклобутан | 50 | 20 | 1 час | 72 | 62 | 0,7 |
| | 30 | 20 | 5 мин | 83 | 80 | 4,0 |

Уникальное поведение при низких температурах полипентенамеров с содержанием *транс*-звеньев до 60% позволяет надеяться, что на их основе могут быть созданы резины, способные работать при температурах, близких к -100°.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
18 II 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Орешкин, Л. И. Редькина, И. Л. Кершенбаум, Г. М. Черненко, Н. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1977, № 11, 2566.
2. G. Dall'Asia, Rubber Chem. Technol., 47, 511, 1974.
3. А. И. Марей, Труды ВНИИСК им. С. В. Лебедева, вып. 3, 1951, стр. 173.