

благоприятствующих избирательности изо- и синдиотактических направлений реакции роста. По-видимому, отсутствие такой жесткости у мономеров акрилатного ряда (способных существовать в виде *s*-цис- и *s*-транс-форм) и у звеньев отвечающих им растущих цепей способствует закреплению геометрии комплексов с участием противоиона, выгодной для направленного формирования структуры макромолекулы. Эта особенность акрилатов, метакрилатов и их растущих цепей составляет основу представлений о механизме стереорегулирования при анионной полимеризации мономеров данного типа [11, 12].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kamide K., Yamazaki H., Okajima K., Hikichi K. // Polymer J. 1986. V. 17. № 12. P. 1233.
2. Matsuzaki K., Uryu T., Okada K., Ishigure T., Ohki T., Takeuchi M. // J. Polymer Sci. B. 1966. V. 4. № 7. P. 487.
3. Schaefer J. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 1. P. 105.
4. Raynal S. // Europ. Polymer J. 1986. V. 22. № 7. P. 559.
5. Neukam T., Wendisch D. // Angew. Makromolek. Chemie. 1980. B. 88. S. 223.
6. Kamide K., Yamazaki H., Okajima K., Hikichi K. // Polymer J. 1986. V. 17. № 12. P. 1291.
7. Fedorova L. A., Mazurek V. V., Shirokov N. A., Turkova L. D. // React. Kinet. Catal. Letters. 1983. V. 23. № 3/4. P. 343.
8. Федорова Л. А., Кольцов А. И., Денисов В. М., Ерусалимский Б. Л. // ЖВХО. 1987. Т. 32. № 5. С. 591.
9. Новоселова А. В., Ерусалимский Б. Л., Красулина В. Н., Защеринский Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 87.
10. Новоселова А. В., Вольф-Магдебургская С. М., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2621.
11. Yuki H., Hatada K. // Advances Polymer Sci. 1979. V. 31. P. 1.
12. Erussalimsky B. L., Melenevskaya E. Yu., Sgonnik V. N. // Acta Polymerica. 1981. B. 32. № 4. S. 183.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР  
Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
21.1.1988.

УДК 541.64:536.4

## ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ СШИВОК

Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Баранов В. Г.,  
Овсипян А. М., Френкель С. Я.

Изучение кристаллического состояния сшитых полимеров методом расщепления рентгеновских лучей под большими углами [1, 2] указывает, что рост концентрации сшивок приводит к расширению рефлексов от различных кристаллических плоскостей. Это, по-видимому, связано с возникновением внутренних напряжений из-за наличия вокруг сшивок некристаллизующихся областей, приводящих к уменьшению размеров кристаллитов и препятствующих установлению как продольной, так и поперечной упорядоченности. Очевидно, что размер  $r$  некристаллизующейся области, возникающей вокруг каждой сшивки, должен быть порядка длины статистического сегмента  $a$ , т. е.  $r=qa$  ( $q$  — численный коэффициент порядка единицы).

Рассмотрим процесс кристаллизации при небольших степенях перехлаждения. Выделим вокруг каждой сшивки сферическую область радиуса

$$R=qa+l^*/2, \quad (1)$$

где  $l^*(T_k)$  — критический размер зародыша при заданной температуре

кристаллизации  $T_k$ . Чтобы при заданной  $T_k$  в спищих полимерах не проходила кристаллизация, концентрация  $N_c$  сшивок должна быть такова, чтобы наблюдалось перекрытие сферических областей радиуса  $R$ . Условие перекрытия можно записать в виде

$$2R(T_k) = C/N_c^{1/3} \quad (2)$$

Для статистически спищой полимерной системы константа  $C$  в условии (2) должна быть меньше единицы. Из-за статистического характера расположения сшивок даже при  $C < 1$  в системе будут существовать островки из перекрывающихся некристаллизующихся сфер, пронизывающие весь образец, т. е. в системе присутствуют бесконечные некристаллизующиеся кластеры, препятствующие установлению дальнего кристаллического порядка. Критическая концентрация  $N_c$  для возникновения бесконечного некристаллизующегося кластера, препятствующего прохождению кристаллизации, определяется из условия  $(4\pi/3)N_c(2R)^3 = B_c \approx 2,7$  [3]. Поэтому, если  $T_k$  считать температурой исчезновения (при заданной концентрации  $N_c$  сшивок) дальнего кристаллического порядка, то константу  $C$  в выражении (2) следует в соответствии с работой [3] принять приблизительно равной 0,86.

Далее, учитывая, что, согласно теории кристаллизации полимеров [4], критический размер  $l^*(T_k)$  зародыша равен

$$l^*(T_k) = (4\sigma_t T_{pl}^\circ) / [\Delta h(T_{pl}^\circ - T_k)]$$

и подставляя выражение (1) в формулу (2), получим,

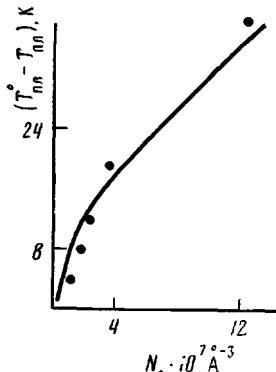
$$T_k = T_{pl}^\circ \left[ 1 - \frac{2\sigma_t}{\Delta h} \frac{N_c^{1/3}}{0,43 - qaN_c^{1/3}} \right], \quad (3)$$

где  $\Delta h$  и  $T_{pl}^\circ$  – энталпия единицы объема и температура плавления идеального неспищего полимера;  $\sigma_t$  – удельная торцевая поверхностная энергия. Удельная торцевая поверхностная энергия зависит от конечной толщины кристаллита, т. е. от степени завершенности процесса кристаллизации  $\sigma_t = \sigma_t^\circ + T \sum_i \varepsilon_i \Delta S_i$  [5], где  $\varepsilon_i$  обратно пропорционально

площади поперечного сечения всех цепей, создающих контакт кристаллита с аморфной прослойкой. Второе слагаемое, обусловленное изменением конформационной энтропии аморфной фазы, граничащей с кристаллитом, увеличивается с ростом степени кристалличности. Так как нас интересует критический размер  $l^*$  зародыша, а не конечная толщина кристаллита, этим слагаемым можно пренебречь и считать  $\sigma_t \approx \sigma_t^\circ$  ( $\sigma_t^\circ$  – истинная удельная торцевая поверхностная энергия, определяющая энергию раздела на границе расплав – идеальный кристалл).

Из формулы (3) следует, что для каждого полимера существует критическая концентрация сшивок, при которой система не кристаллизуется вообще.

Если рассматривать процесс плавления как исчезновение в системе дальнего кристаллического порядка, то температуру плавления  $T_{pl}$  изотропной сетки для заданной концентрации  $N_c$  сшивок можно считать равной  $T_k$ . Поэтому воспользуемся соотношением (3) для объяснения понижения температуры плавления с ростом концентрации  $N_c$ , наблюдавшегося для образцов спищего ПЭ [1]. На рисунке приведе-



Зависимость уменьшения температуры плавления спищего ПЭ от концентрации сшивок

ны теоретическая кривая зависимости ( $T_{\text{пл}}^{\circ} - T_{\text{пл}}$ ) от концентрации  $N_c$  сшивок, рассчитанная по формуле (3) (напомним, что принято  $T_{\text{пл}}=T_{\text{к}}$ ), и соответствующие экспериментальные данные для сшитого ПЭ [1]. Теоретическая кривая построена в предположении:  $T_{\text{пл}}^{\circ}=414,6$  К;  $\Delta h=-2,8 \cdot 10^9$  эрг/см<sup>3</sup>;  $\sigma_t^{\circ}=30$  эрг/см<sup>2</sup>;  $qa=20$  А. Как видно, наблюдается хорошее согласие теории с экспериментом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mandelkern L., Roberts D. E., Halpin J. C., Price F. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 46.
2. Roberts D. E., Mandelkern L. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 1091.
3. Эфрос А. А. Физика и геометрия беспорядка. М., 1982.
4. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л., 1966.
5. Bladovskaja S. G., Baranov V. G. // Acta Polymerica. 1983. V. 34. P. 385.

Ленинградское высшее училище  
железнодорожных войск и военных  
сообщений им. М. В. Фрунзе

Поступила в редакцию  
1.II.1988

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

УДК 541.64:547.1'128

### ОСОБЕННОСТИ СООЛИГОМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТИЛЦИКЛОСИЛОКСАНОВ С ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНОМ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Копылов В. М., Приходько П. Л., Киреев В. В.,  
Глазунова Н. Г., Хазанов И. И.

Реакции органосилоксанов с органоалкоксисиланами различной функциональности и тетраалкоксисиланами, катализируемые нуклеофильными или электрофильными реагентами и протекающие с перераспределением аллоксигрупп и силоксановых связей, представляют интерес для направленного синтеза различных мономерных и олигомерных соединений [1–4]. Эти реакции дают возможность менять в широких пределах состав продуктов в зависимости от функциональности органоалкоксисилана, природы заместителей у атома кремния, соотношения реагентов, катализатора и условий проведения реакции. Так, соолигомеризацией органоцикло-силоксанов (ОЦС) с диорганодиалкоксисиланами получены органосилоксанные олигомеры с концевыми аллоксигруппами [2]. В присутствии этилата калия метилтриметоксисилан взаимодействует с гексаметилциклотрисилоксапом ( $D_3$ ) с высокой скоростью с образованием олигомерных продуктов теломеризации типа  $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{OMe}$ , а также продуктов их дальнейших превращений — диметилдиметоксисилана и линейных силоксанов с концевыми метоксигруппами [3]. Мономерные органоэтоксисиланы с различным числом этоксигрупп получены взаимодействием тетраэтоксисилана (ТЭОС) с органосилоксантами в присутствии нуклеофильных катализаторов [4].

В связи с доступностью, высокой реакционной способностью ТЭОС его взаимодействие с ОЦС представляет интерес для получения полифункциональных олигомерных органоалкоксисилоксанов. Однако при большом разнообразии возможных направлений реакции требуется тщательное изучение влияния различных факторов на направление процесса.