

Из проведенных расчетов следует, что за  $\gamma$ -процесс могут отвечать кол-лективные движения двух или трех фрагментов с поворотами на сравни-тельно малые углы. Например, в дефектной области с одной вакансией это поворот двух Ф-циклов при деформациях  $\lambda \geq 1,24$  в решетке, приведенной на рис. 1, а или поворот трех циклов в решетке, приведенной на рис. 2, б, при деформациях  $\lambda \geq 1,08$ , при переходе через барьер С из состояния А в В. За  $\beta$ -процесс могут отвечать совместные движения Ф-циклов (переход че-рез барьер D) с проворотом на  $180^\circ$  фрагмента О в рассмотренных дефект-ных областях при достаточно больших флуктуациях плотности с  $\lambda \geq 1,18$ .

Из анализа результатов, полученных в данной работе и в работе [1], на основе двухмерных конформационных карт следует, что повороты Ф-циклов на большие углы и провороты на  $180^\circ$  возможны лишь в дефектной кристаллической решетке полимера за счет коллективных движений двух, трех и более соседних циклических фрагментов в слое. Движение П-цик-лов еще более сложно и для их вращения необходимо более значительное «разрыхление», чем для Ф-циклов.

Есть основания ожидать [3], что коллективный в слое характер движе-ния циклических фрагментов будет наблюдаться и в других полимерных системах со слоевой упаковкой цепей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлович Н. Н., Берикетов А. С., Давыдов Г. А., Лукашева Н. В., Милевская И. С., Готлиб Ю. Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9.
2. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимида – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
3. Козлович Н. Н., Берикетов А. С., Милевская И. С., Готлиб Ю. Я. // Тез. докл. III Всесоюз. науч.-техн. конф. «Совершенствование экспериментальных методов исследования физических процессов». Л., 1989. С. 59.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
08.12.89

ОКТБ «МАРС» при Кабардино-Балкарском  
государственном университете

УДК 541.64:547(254.6+315.2)

© 1990 г. Т. Б. Высоцкая, Т. А. Корнилова, В. П. Шмагин

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА С ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМОЙ ДИАМИЛМАГНИЙ – *m*РЕТ-БУТОКСИД ЛИТИЯ

Изучена полимеризация изопрена в присутствии инициирующей системы диамилмагний – *m*рет-бутоксид лития. Показано значительное ускорение полимеризации по сравнению с полимеризацией на диамил-магнии. «Литиевая» структура полученных полимеров и экстремальный характер изменения микроструктуры с изменением состава инициатора указывают на участие в процессе полимеризации LiMg-органических комплексов, стереоспецифичность которых зависит от отношения  $Li : Mg$ .

Магнийорганические соединения – чрезвычайно малоактивные инициа-торы анионной полимеризации диенов. Исследование полимеризации бутадиена, инициированной бутиллитием в присутствии дибутилмагния, показало участие дибутилмагния в процессе полимеризации, вероятнее всего че-рез образование комплекса  $R_2Mg - RLi$  [1]. Патентная информация содер-жит сведения о возможности использования диалкилмагния как инициатора полимеризации в сочетании с соединениями щелочных металлов, такими как алкооксиды, меркаптиды, ацетилениды, которые сами по себе, в от-личие от алкиллития, полимеризацию диенов не инициируют [2–4].

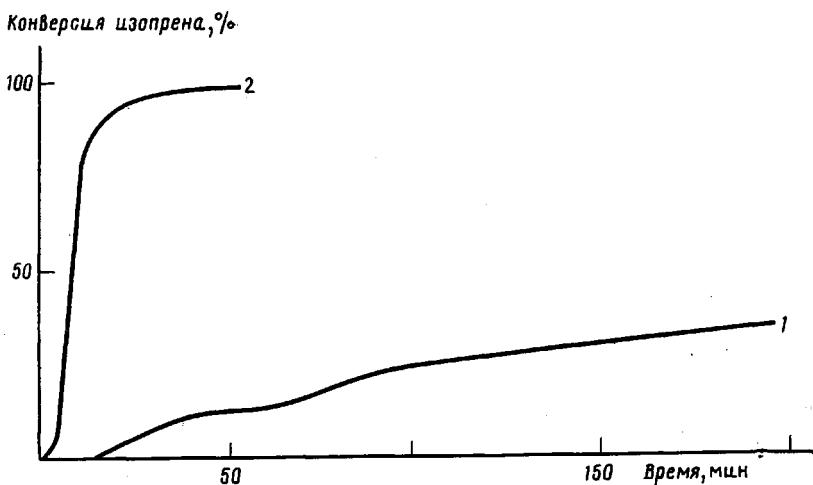


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации изопрена, инициированной МДА (1) и МДА: ТБОЛ = 1 : 1 (2). 1 - [изопрен] = 1,53, [МДА] = 0,033 моль/л; 2 - [изопрен] = 1,64, [МДА] = 0,035, [ТБОЛ] = 0,035 моль/л

В настоящей работе предпринято изучение полимеризации изопрена в толуоле с использованием в качестве инициатора диамилмагния (МДА) в сочетании с трет-бутиксидом лития (ТБОЛ).

МДА в толуоле получали по методике [5]. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах при 80° в течение 3 сут. Компоненты катализатора загружали последовательно в толуольный раствор изопрена непосредственно перед полимеризацией.

ММР полиизопрена определяли на приборе «Waters-200». Микроструктуру полиизопрена определяли методом ПМР [6] на приборе НХ-270. Скорости полимеризации оценивали дилатометрическим методом.

В широком интервале отношений ТБОЛ : МДА в инициаторе (от 0,1 до 4,0) полимеризация проходит с конверсией более 94%, тогда как МДА в тех же условиях дает полиизопрен с выходом лишь ~60%. Кинетические кривые полимеризации изопрена, представленные на рис. 1 для МДА и

**Полимеризация изопрена, инициированная МДА : ТБОЛ**  
(Температура полимеризации 80°; продолжительность 70 ч; растворитель – толуол;  
изопрен 6,8 г; [изопрен] = 2,2–3,0 моль/л)

Опыт, №	Изопрен МДА	Изопрен ТБОЛ	ТБОЛ МДА	Кон- вер- сия, %	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\bar{M}_n^{*}$ 100%	$f_{Li}^{**}$
1	1931	3 238	0,6	96	6 890	8 830	1,28	7 180	0,45
2	1931	4 830	0,4	95	7 450	9 430	1,27	7 840	0,62
3	1931	10 089	0,19	94	10 965	14 820	1,35	11 665	0,86
4	3237	1 611	2,0	97	8 100	9 660	1,19	8 350	0,19
5	3237	2 152	1,5	97	7 040	8 480	1,20	7 258	0,30
6	3237	3 223	1,0	98	7 040	8 440	1,20	7 184	0,45
7	3237	4 387	0,74	98	6 540	7 840	1,20	6 673	0,66
8	3237	8 066	0,4	98	8 930	10 200	1,14	9 112	0,89
9	3774	2 036	1,85	98	16 700	30 650	1,84	17 041	0,12
10	4304	4 072	1,05	100	16 200	29 580	1,82	16 200	0,25

\* ММ, полученная экспериментально и приведенная к 100%-ной конверсии.

\*\*  $f_{Li} = \frac{M_n \text{ расч}}{M_n 100\%}$ , где  $M_n \text{ расч}$  — ММ, рассчитанная как отношение изопрен (г)/ТБОЛ (моль).

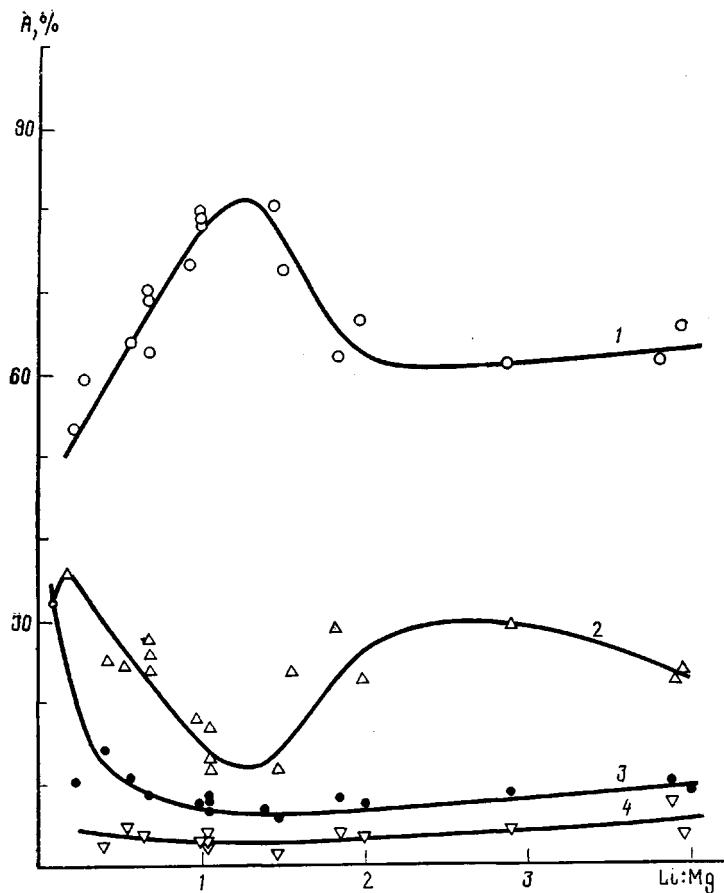


Рис. 2. Зависимость микроструктуры полизопрена от отношения ТБОЛ : МДА в инициаторе: 1 – цис-1,4; 2 – транс-1,4; 3 – звенья 3,4-присоединения; 4 – звенья 1,2-присоединения. Полимеризация: изопрен 6,8 г; [изопрен] = 2,2–3,0 моль/л;  $\frac{\text{изопрен}}{\text{МДА}} = 2000 – 4000 \text{ г/моль}$ . А – содержание непредельных звеньев

для его комплекса с ТБОЛ в отношении 1 : 1 при 70°, показывают значительное ускорение полимеризации в последнем случае по сравнению с МДА.

ММ полизопрена зависит от отношения изопрен : МДА и отношения ТБОЛ : МДА в инициаторе (таблица). Во всех случаях ММ полученных полимеров выше, чем рассчитанная в предположении о полном участии МДА или ТБОЛ в инициировании. При постоянном отношении изопрен : МДА молекулярная масса возрастает с уменьшением содержания ТБОЛ, причем коэффициент использования лития  $f_{Li}$ , определяемый как отношение ММ, рассчитанной по формуле изопрен : ТБОЛ, к ММ, полученной экспериментально и приведенной к 100%-ной конверсии, также существенно растет (опыты 1–3, 4–8).

На рис. 2 показано изменение микроструктуры полизопрена с изменением отношения ТБОЛ : МДА. В исследованном интервале отношений от 0,2 до 4,0 структура полизопрена близка к «литиевой», т. е. содержит преимущественно 1,4-звенья. Содержание 1,2- и 3,4-звеньев во всем интервале меняется очень незначительно. Лишь дальнейшее снижение содержания ТБОЛ в комплексе приводит к резкому возрастанию содержания 3,4-звеньев, а полизопрен, полученный на МДА, вообще не содержит 1,4-звеньев. Зависимость содержания цис- и транс-звеньев от отношения ТБОЛ : МДА носит экстремальный характер.

«Литиевая» структура полученных полимеров и экстремальный характер изменения микроструктуры с изменением состава инициатора свидетельствуют об участии в процессе полимеризации LiMg-органических комплексов, стереоспецифичность которых зависит от отношения Li : Mg.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hsieh H. L., Wang J. W. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 2. P. 299.
2. Пат. 4174431 США. 1979.
3. Пат. 4225690 США. 1980.
4. Пат. 4591624 США. 1986.
5. Glaze W. H., Selman C. M. // J. Organomet. Chem. 1966. V. 5. № 5. P. 478.
6. Tanaka Y., Takeuchi Y., Kobayashi M., Tadokoro H. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. V. 9. № 1. P. 43.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
08.12.89

УДК 541.64:532.77

© 1990 г. Ю. Р. Колесник, О. В. Черваков, И. В. Коваль,  
П. А. Бондаренко, А. П. Греков

#### ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНИЕВЫХ ОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Методом капиллярной вискозиметрии оценено соотношение сил электростатического и гидрофобного взаимодействий в растворах поли-1-метиленпентаметилдисилокси-2-метил-5-винилпиридинийиодида и поли-1,3-бис-(1-метилен-2-метил-5 - винилпиридинийиодид)тетраметилдисилоксана. Сопоставлены гидродинамические свойства указанных полиэлектролитов и их карбофункциональных аналогов.

Катионные водорастворимые полиэлектролиты находят применение в качестве комплексонов, катализаторов, пролонгаторов действия лекарственных препаратов и т. д. [1]. Их специфические свойства во многом определяются конформационным состоянием макромолекул в растворе и гидродинамическими показателями, которые в свою очередь зависят от соотношения сил электростатического и неэлектростатического взаимодействий [2].

В литературе имеются отдельные работы по синтезу водорастворимых кремнийорганических ионогенных полимеров [3–5] и практически отсутствуют сведения о поведении их в растворах. Развитие исследований свойств водорастворимых ионогенных органосилоксанов представляет несомненный интерес благодаря проявлению ими полезных качеств, и в первую очередь физиологической активности [3].

Цель настоящей работы — изучение гидродинамических свойств растворов кремнийорганических полимеров I и II, содержащих боковые блоки с выраженной гидрофобностью: пентаметилдисилоксановый (I) и тетраметилдисилоксановый (II), причем последний заключен между двумя гидрофильными пиридиниевыми группами:

