

приближенно равного константе скорости гибели «медленных» радикалов, при помощи уравнения Аррениуса определена энергия активации реакции рекомбинации этих радикалов, равная 31,6 ккал/моль.

Тот факт, что продукты рекомбинации стабильных радикалов в УФ-облученном полистироле быстро разрушаются под действием УФ-света, позволяет предположить, что эти продукты являются перекисями типа $R-O-O-R'$.

Тогда реакция, приводящая к указанным выше обратимым изменениям оптической плотности и концентрации стабильных радикалов в УФ-облученном полистироле, может быть представлена следующим образом:



Таким образом, можно сделать вывод, что стабильными радикалами, образующимися в полистироле в результате УФ-облучения, по-видимому, являются радикалы типа R_x-O^{\cdot} . Такое строение радикалов также согласуется с рассмотренным [1] механизмом фотоокисления полистирола.

Выводы

Показано, что темновой процесс в УФ-облученном полистироле обусловлен гибелю стабильных радикалов с образованием соединения, обладающего УФ-поглощением.

Представлена кинетика гибели стабильных радикалов в зависимости от продолжительности облучения образца и температуры. Кинетические кривые объясняются реакцией рекомбинации радикалов типа R_x-O^{\cdot} .

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
8 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, В. Л. Максимов, Высокомолек. соед., 8, 1418, 1966.
2. B. G. Achhammer, M. J. Reiney, F. W. Reinhart, J. Res. Nat. Bur. Standards, 47, 116, 1951.
3. J. A. Wall, M. R. Harvey, M. Tryon, J. Phys. chem., 60, 1306, 1956.

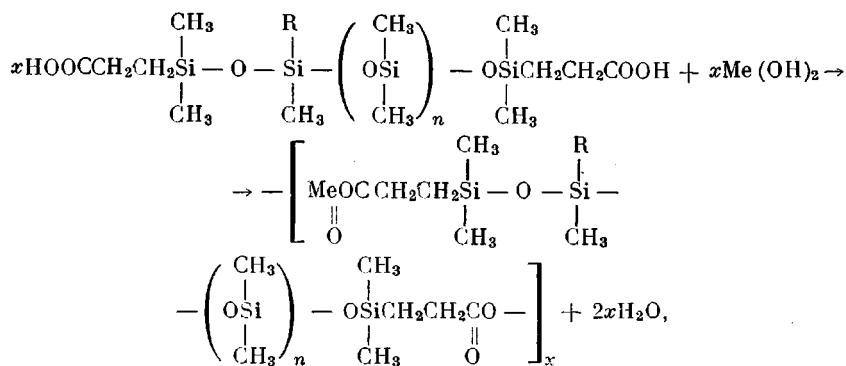
УДК 678.84

ПОЛИГИДРОДИМЕТИЛМЕТАЛЛОКАРБОСИЛОКСАНЫ И ПОЛИДИМИТИЛВИНИЛМЕТАЛЛОКАРБОСИЛОКСАНЫ

*А. А. Жданов, К. А. Андреев, Э. А. Кащутина,
А. Н. Куличкина*

Как уже сообщалось [1], взаимодействие α,ω -бис-(2-карбоксиэтилдиметилсилокси)полидиметилсилоксанов с гидроокисями различных металлов приводит к образованию полимеров, содержащих в основной полимерной цепи металлокарбоксилатные группировки.

Мы использовали эту реакцию для получения полигидродиметил- и полидиметилв vinylметаллокарбосилоксанов на основе синтезированных ранее полигидродиметил- и полидиметилв vinylсилоксанов, содержащих карбоксильные группы в концевых органических радикалах. Эти олигомеры при реакции с гидроокисями двухвалентных металлов образуют полимерные продукты по схеме:



где $\text{R} = \text{H}, \text{CH} = \text{CH}_2$.

Реакция легко осуществляется при нагревании гидроокиси цинка с кремнийорганическим олигомером в присутствии инертного растворителя (бензол, толуол, ксиол), позволяющего удалять воду в виде азеотропа. По окончании реакции для выделения полимерного продукта раствор упаривают в вакууме.

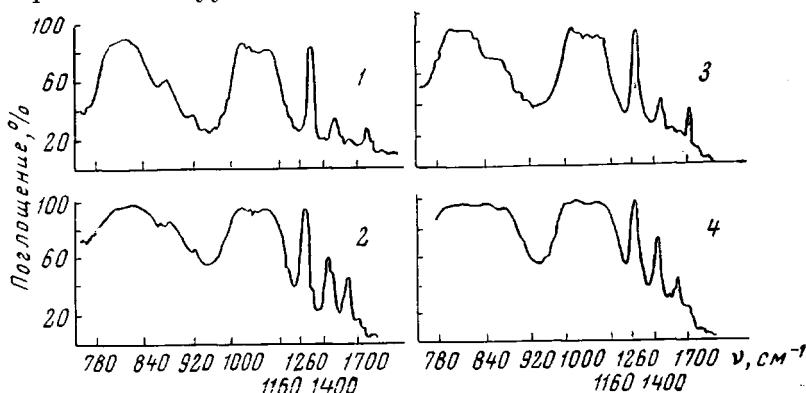


Рис. 1. ИК-спектры:

1 — α,ω -бис-(2-карбоксиэтилдиметилсилокси)полигидродиметилсилоксан; 2 — полигидродиметилцинкарбосилоксан; 3 — α,ω -бис-(2-карбоксиэтилдиметилсилокси)полидиметилвинилилсилоксан; 4 — полидиметилвинилоловокарбосилоксан

Полиорганометаллокарбосилоксаны образуются также при взаимодействии карбоксилсодержащих олигомеров с диметилокисью олова по схеме, аналогичной приведенной выше, с выделением молекулы воды на элементарное звено образующегося полимера.

Характеристики синтезированных полимеров приведены в таблице.

ИК-спектры полученных соединений по сравнению со спектрами исходных олигомеров (рис. 1) содержат новую полосу поглощения в области $1500—1600 \text{ см}^{-1}$, которая может быть отнесена за счет асимметрических валентных колебаний карбоксильного фрагмента в металлокарбоксилатной группировке [1, 3].

Величины характеристических вязкостей для всех синтезированных соединений имеют небольшие значения и лежат в пределах $0,085—0,130$. Исходя из значений характери-

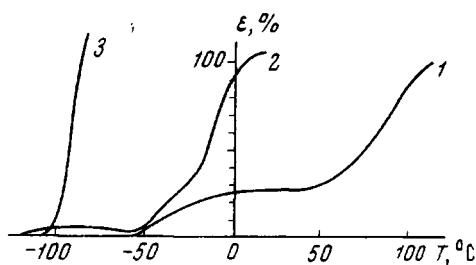
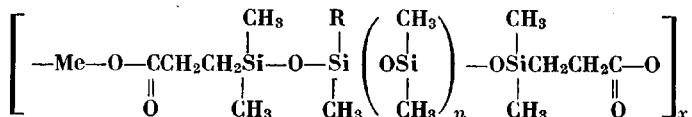


Рис. 2. Термомеханические кривые:

1 — полигидродиметилцинкарбосилоксан, $n = 90$; 2 — полидиметилвинилилцинкарбосилоксан, $n = 77$; 3 — полидиметилвинилоловокарбосилоксан, $n = 77$

взято для всех синтезированных соединений имеют небольшие значения и лежат в пределах $0,085—0,130$. Исходя из значений характеристи-

Некоторые характеристики полигидродиметил- и полидиметилвинилметаллокарбосилоксанов общей формулы



Me	R	n	[η] в толуоле, dl/g	Выход, %	Содержание H в Si—H связях, %		C, %		H, %		Si, %		SiO ₂ + MeO, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Zn	H	63	0,085	80	0,032	0,020	32,41 32,48	32,29 7,99	7,87 7,95	36,65 36,22	36,46	79,31 79,08	80,56	
Zn	H	117	0,100	95	0,0160	0,0141	32,28 32,02	32,42 8,02	8,03 8,03	37,01 36,90	36,93	80,63	81,02	
Sn(CH ₃) ₂	H	90	0,125	92	0,0270	0,0161	32,95	32,40	8,06	8,02 35,71 35,83	36,30	80,55	80,03	
Sn(CH ₃) ₂	H	117	0,130	95	0,0231	0,0139	32,99	32,39	8,27	8,03 35,85 36,03	36,50	79,87	80,16	
Zn	CH=CH ₂	77	0,094	92	—	—	32,37	32,60	7,82	7,97	37,20	36,50	78,56	79,64
Zn	CH=CH ₂	89	0,100	80	—	—	32,75 32,85	32,50 8,05	7,85 8,05	8,01	36,91 36,41	36,60	79,30 79,45	79,81
Sn(CH ₃) ₂	CH=CH ₂	77	0,096	95	—	—	32,90	32,50	8,10	7,98	35,18	36,00	78,96	79,66
Sn(CH ₃) ₂	CH=CH ₂	89	0,115	89	—	—	33,00	32,50	7,98	8,00	35,98	36,20	78,81	79,83

стической вязкости (0,06—0,10) для аналогичных полимеров, содержащих в силоксановой цепи только диметилсилокановые группировки [1], и их молекулярных весов (8000—15 000), можно считать, что молекулярные веса синтезированных полигидродиметил- и полидиметилвинилсилоксанов, содержащих металлокарбоксилатные группировки, также лежат в этих пределах.

Исследование термомеханических свойств проводилось на установке, описанной в работе [2] (скорость поднятия температуры 2 град/мин, неизменное действующее напряжение — 0,25 кГ/см²). Из рассмотрения термомеханических кривых синтезированных полимеров видно (рис. 2), что полиоргanoоловокарбосилоксаны, содержащие две метильные группы у атома олова, имеют температуру стекловования (T_c) порядка —100°, близкую к T_c полидиметилсилоксанов и полиоловоорганосилоксанов, содержащих связи Si—O—Sn [4]. T_c полиоргanoцинкарбосилоксанов сдвинуты в область более высоких температур. Это явление можно объяснить [5] силами межмолекулярного взаимодействия в соединениях, содержащих в полимерной цепи атомы двухвалентного металла, за счет образования координационных связей между атомами металла и кислородом карбонильной группы. Такое взаимодействие, вероятно, исключается в случае полигидродиметил- или полидиметилвинилоловокарбосилоксанов из-за пространственных затруднений.

Экспериментальная часть

Полигидродиметилцинкарбосилоксан. 24,6 г α,ω -бис-(2-карбоксиэтилдиметилсилокси)полидиметилгидросилоксана с коэффициентом полимеризации $n = 63$ смешивают с 0,486 г гидроокиси цинка, добавляют 100 мл сухого ксилона и нагревают смесь в колбе с ловушкой Дина — Старка до прекращения выделения воды. По окончании реакции раствор упаривают в вакууме. Получают 20 г (80% от теоретического) желтого прозрачного каучукоподобного вещества. Аналогично получают полигидродиметилцинкарбосилоксан с коэффициентом полимеризации $n = 117$ и полигидродиметилоловокарбосилоксаны с $n = 90$ и 117, а также полидиметилвинилцинкарбосилоксаны и полидиметилвинилоловокарбосилоксаны с $n = 77$ и 89. Характеристики всех синтезированных соединений приведены в таблице.

Выводы

Взаимодействием α,ω -бис-(2-карбоксиэтилдиметилсилокси)полидиметилгидро- и -полидиметилвинилсилоксанов с гидроокисью цинка и диметилокисью олова синтезированы полимеры, содержащие в главной цепи металлокарбоксилатные группировки, и определены некоторые физико-химические свойства полученных соединений.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Э. А. Кашутина, Докл. АН СССР, **171**, 103, 1966.
2. Б. Л. Цетлин, В. В. Кочкин, Н. А. Великовская, Заводск. лаб., **22**, 352, 1956.
3. Л. Л. Шевченко, Успехи химии, **32**, 457, 1963.
4. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Ж. общ. химии, **35**, 330, 1965.
5. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, Э. А. Кашутина, В. Левин, Высокомолек. соед., **8**, 898, 1966.