

УДК 541.64:678.84

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ
ПОЛИДИМИТИЛДИФЕНИЛСИЛОКСАНОВОГО РЯДА

*К. А. Андреанов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин,
Ю. К. Годовский, И. К. Кузнецова, Д. Я. Цванкин,
В. А. Москаленко, Л. И. Кутейникова*

В литературе описана полимеризация диметилфенилметил- и диметилдифенилциклоислоксанов в присутствии кислых или основных катализаторов [1, 2] и показано, что молекулярный вес полимеров в значительной степени уменьшается с увеличением количества фенильных групп в исходных циклосилоксанах. Описана также сополимеризация октаметилциклотрасилоксана (ОМЦТС) с октафенилциклотрасилоксаном (ОФЦТС) под влиянием KOH и исследована кинетика этого процесса [3]. Однако в литературе отсутствуют систематические данные, касающиеся свойств сополимеров полидимитилдифенилсилоксанового ряда (ПМФС). В настоящей работе изучена сополимеризация ОМЦТС и ОФЦТС и свойства полученных сополимеров.

Сополимеризацию проводили в блоке при 160° в присутствии α , ω -дикалийдиоксиоктафенилтетрасилоксана в количестве 0,1 вес. %. Синтезированные сополимеры представляют собой при комнатной температуре каучукоподобные вещества, свойства которых приведены в табл. 1. В процессе сополимеризации ОМЦТС и ОФЦТС установлено, что с увеличением количества ОФЦТС в реакционной смеси увеличивается индукцион-

Таблица 1
Свойства полидимитилдифенилсилоксанов

Мольное соотношение $[(C_6H_5)_2SiO]_x : [(CH_3)_2SiO]_y$	Вязкость сополимера в толуоле			Мол. вес. $\cdot 10^{-3}$
	η_{ud} до пересаждения	η_{ud} после пересаждения	[η]	
0 : 1	3,20	4,0	2,23	1500
1 : 9	1,78	3,25	2,10	333,3
4 : 6	0,90	1,52	1,26	322,6
5 : 5	0,66	1,37	1,10	300,6
6 : 4	0,40	0,92	0,70	175,4
7 : 3	0,15	0,44	0,40	65

ный период полимеризации (рис. 1). Одновременно понижается молекулярный вес полученных при достижении равновесного состояния сополимеров. Интересно отметить, что наблюдается линейная зависимость вязкости сополимера от количества дифенилсилоксановых групп (рис. 2).

В настоящей работе была также предпринята попытка синтеза блок-сополимеров из ОМЦТС и ОФЦТС. С этой целью ОМЦТС полимеризовали в присутствии дикалиевой соли октафенилтетрасилоксана, затем в точке, близкой к состоянию равновесия, к полидимитилсилоксану с «живущими концами» добавляли ОФЦТС.

К статье К. А. Андрианова и др., к стр. 1268

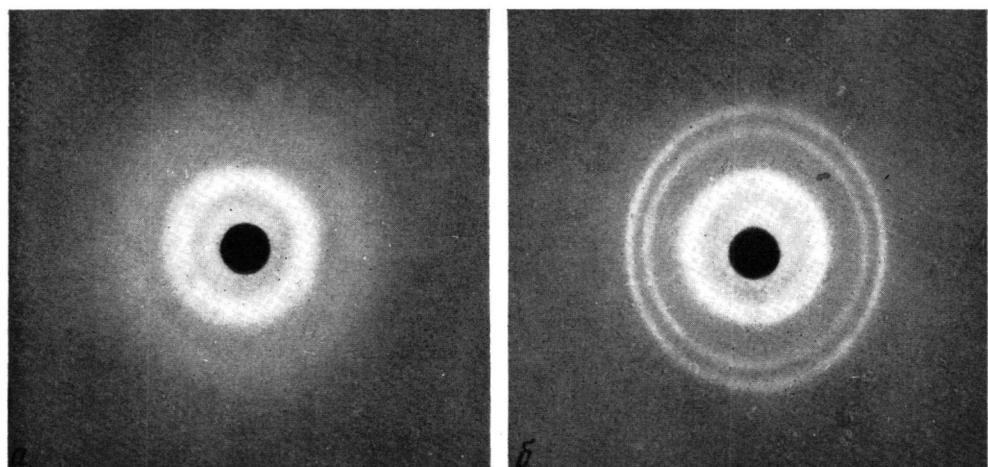


Рис. 4. Дебаеграмма ПМФС:

а — аморфного (ПМФС, содержащие любое количество дифенилсилоксановых групп при комнатной температуре, и ПМФС, содержащие больше 4% дифенильных групп при любой температуре); **б** — кристаллического ПМФС (ПМФС, содержащие 2 и 4% дифенилсилоксановых групп при -80°)

Свойства ПМФС-сополимеров исследовали при помощи термомеханического, калориметрического, рентгенографического методов и ЯМР-спектроскопии.

Термомеханические исследования ПМФС проводили по методике [4]. Из рассмотрения термомеханических кривых установили,

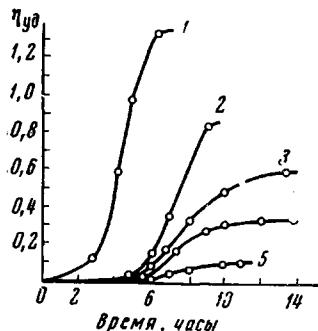


Рис. 1

Рис. 1. Изменение удельной вязкости от времени полимеризации сополимеров в зависимости от состава исходной смеси

Содержание дифенилсиликсановых групп (мол. %): 1 — 10, 2 — 40, 3 — 50, 4 — 60, 5 — 70

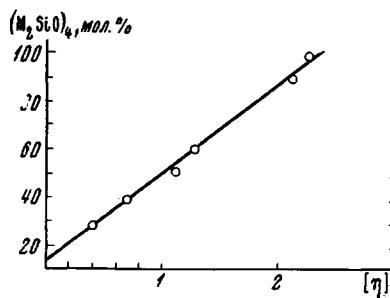


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости сополимеров от количества дифенилсиликсановых групп

что с увеличением количества дифенилсиликсановых групп температура стеклования ПМФС линейно возрастает, достигая 20° при 70%-ном содержании дифенильных групп (рис. 3).

В нашем распоряжении имелись также образцы ПМФС, содержащие небольшое количество дифенилсиликсановых групп (от 2 до 12%), полученных полимеризацией продукта гидролиза смеси диметилдихлорсилана и метилфенилдихлорсилана [5]. При исследовании термомеханических свойств этих сополимеров оказалось, что их температуры стеклования хорошо ложатся на прямую, приведенную на рис. 3. Кроме того, при исследовании двух сополимеров, содержащих по 10% дифенилсиликсановых групп, один из которых получен по методике, описанной в настоящей статье, а другой — по методике [5], оказалось, что их свойства не различаются. Поэтому в дальнейшем мы приводим результаты исследования для ряда ПМФС, содержащего от 2 до 70% дифенилсиликсановых групп. ПМФС, содержащий 2% дифенилсиликсановых групп, ведет себя как кристаллизующийся полидиметилсиликсан [6]. В области —110 — —120° образец расстекловывается. В интервале температур —100 — —60° деформация практически не изменяется, что соответствует области высокой эластичности, примерно при —55° образец начинает течь, что отвечает его плавлению при этой температуре. Ход остальных кривых отвечает обычному течению полимера под нагрузкой. При исследовании сополимеров, полученных по методике синтеза блок-сополимеров, оказалось, что при всех концентрациях дифенилсиликсановых групп все изученные нами свойства не отличаются от свойств ПФМС, содержащих та-

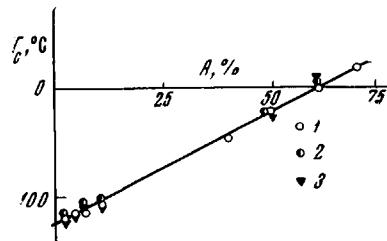


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования ПМФС от количества дифенилсиликсановых групп (A): 1 — термомеханический метод, 2 — ЯМР, 3 — калориметрический

высокую эластичность, примерно при —55° образец начинает течь, что отвечает его плавлению при этой температуре. Ход остальных кривых отвечает обычному течению полимера под нагрузкой. При исследовании сополимеров, полученных по методике синтеза блок-сополимеров, оказалось, что при всех концентрациях дифенилсиликсановых групп все изученные нами свойства не отличаются от свойств ПФМС, содержащих та-

кое же количество статистически распределенных дифенилсилоксановых групп*.

Рентгенографическое исследование ПМФС с различным количеством дифенильных групп. Рентгенограммы снимали на приборе типа УРС-55 при -80° (при этой температуре скорость кристаллизации силоксановых полимеров близка к максимальной [7]) при 6-часовой экспозиции. При комнатной температуре все эти полимеры аморфны; при -80° ПМФС, содержащий 2 и 4% дифенилсилоксановых групп, кристалличен, о чем свидетельствуют четкие кристаллические рефлексы на дифрактограммах этих полимеров. ПМФС, содержа-

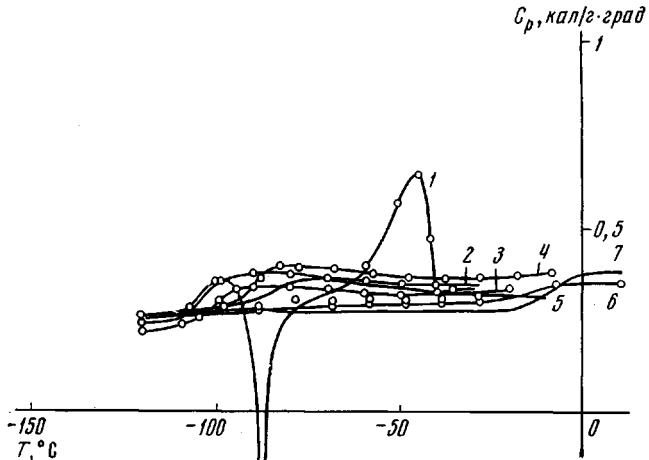


Рис. 5. Зависимость теплоемкости от температуры для групп:

1 — 2; 2 — 4; 3 — 6; 4 — 10; 5 — 12; 6 — 50; 7 — 60%

ций 6% дифенилсилоксановых групп, остается аморфным после 6 час. выдержки при -80° (рис. 4, см. вклейку к стр. 1255). Было проведено также рентгенографическое исследование ПМФС на приборе типа УРС-50И. При исследовании ПМФС, содержащих 2 и 4% дифенилсилоксановых групп, оказалось, что кристаллизация этих полимеров протекает существенно медленнее, чем кристаллизация полидиметилсилоксанов [7], о чем свидетельствовал медленный рост кристаллических пиков при -80° . Следует отметить, что расположение этих пиков не изменяется по сравнению с полидиметилсилоксанами. Это свидетельствует о том, что ПМФС с низким содержанием дифенилсилоксановых групп кристаллизуется с образованием такой же решетки [8], как и полидиметилсилоксан.

Микрокалориметрическое исследование было проведено для более полного анализа состояний и превращений, наблюдавшихся в ПМФС; оно включало определение температурной зависимости теплоемкости C_p в широком температурном интервале и исследование кинетики кристаллизации.

Исследование температурной зависимости теплоемкости проводили по методике [9]. На рис. 5 представлено изменение C_p в интервале температур от -130° до комнатной для некоторых ПМФС. Для образца ПМФС, содержащего 2% дифенилсилоксановых групп, в области температур от -120 до -105° наблюдается скачок теплоемкости, характерный для перехода из стеклообразного состояния в высокоэластичное. (Образец, содержащий 2% дифенилсилоксановых групп, охлаждали в микрокалоримет-

* Это позволяет предположить, что в процессе блок-сополимеризации происходят реакции передачи цепи с ее разрывом и перестройкой; таким образом, указанный путь не приводит к получению блок-сополимеров.

ре до -150° , затем линейно нагревали.) При дальнейшем повышении температуры происходит резкое уменьшение теплоемкости, свидетельствующее о кристаллизации в температурном интервале -95 — -75° . Начиная с температуры -70° , теплоемкость увеличивается с повышением температуры. Аномалия теплоемкости в области температур от -70 до -40° представляется пиком, характерным для процесса плавления частично закристаллизованного полимера. Тепловой эффект плавления этого образца составляет $3,8$ — 4 кал/г. Для образцов ПМФС, содержащих дифенилсилоxановых групп более чем 2% , наблюдается лишь аномалия теплоемкости, связанная с переходом из стеклообразного состояния в высокоэластичное, причем температура этого перехода с повышением содержания дифенилсилоxановых групп линейно смещается в область более высоких температур (рис. 3). Следует

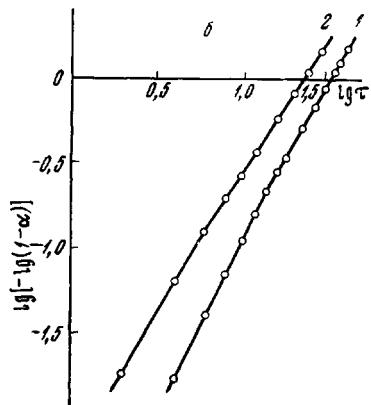
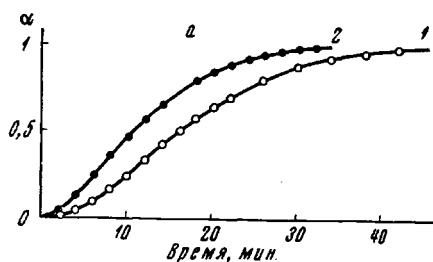


Рис. 6. Изотермы кристаллизации ПМФС (2% дифенилсилоxановых групп) в обычных координатах (а) и в координатах Аврами (б): 1 — -73 ; 2 — -74°

отметить, что наблюдается вполне удовлетворительная корреляция температур стеклования, полученная при помощи трех различных физических методов (термомеханический, калориметрический и метод ЯМР (см. далее)).

Представлялось интересным проследить основные закономерности низкотемпературной изотермической кристаллизации и сопоставить полученные данные с результатами исследования кинетики кристаллизации полидиметилисилоxанов. При этом мы не ставили задачу исследовать кинетику кристаллизации ПМФС в широком интервале температур. Исследования проводили по методике, описанной в [6]. Там же подробно описаны методы анализа первичных экспериментальных данных. На рис. 6, а приведены кинетические кривые кристаллизации ПМФС (2% дифенилсилоxановых групп) при -73 и -74° ; на рис. 6, б эти же данные представлены в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ — $\lg t$ с целью их анализа в соответствии с уравнением Аврами [10]. Из рассмотрения рис. 6 видно, что при степени превращения примерно $0,5$ наблюдается отклонение от первоначальной прямой. Это отклонение, по-видимому, связано с наличием вторичной кристаллизации [11]. Время половинной завершенности процесса кристаллизации ПМФС, содержащего 2% дифенилсилоxановых групп при -73 и -74° , составляет соответственно 16 и 11 мин., т. е. примерно на порядок выше времени половинной завершенности процесса кристаллизации полидиметилисилоxанового каучука при тех же температурах. Путем совместного растворения в бензole с последующим его испарением были приготовлены смеси ПМФС, содержащего 2% дифенилсилоxановых групп, с полидиметилисилоxановым каучуком в весовом соотношении $99:1$ и $95:5$. Оказалось, что добавление даже 1% полидиметилисилоxанового каучука в ПМФС (2% дифенилсилоxановых групп) существенно повышает скорость кристаллизации последнего (рис. 7, а). Время половинной завершенности кристаллизации такой смеси, как вид-

но из рис. 6, а, при тех же температурах составляет соответственно 3 и 3,5 мин. Представленные в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg \tau$ кинетические кривые выражаются прямой линией (рис. 7, б), т. е. процесс кристаллизации описывается уравнением Аврами. Исследование кинетики кристаллизации смесей, содержащих 5% полидиметилсилоксанового каучука, показало, что существенных изменений по сравнению со смесью, содержащей 1% полидиметилсилоксанового каучука, не наблюдается и происходит очень незначительное увеличение скорости кристаллизации: при -73° время половинной завершенности кристаллизации составляет 2 мин. (рис. 8). На рис. 9 представлена зависимость времени половины завершенности процесса кристаллизации ПМФС (2% дифенилсилоксановых групп) от количества смешанного с ним полидиметилсил-

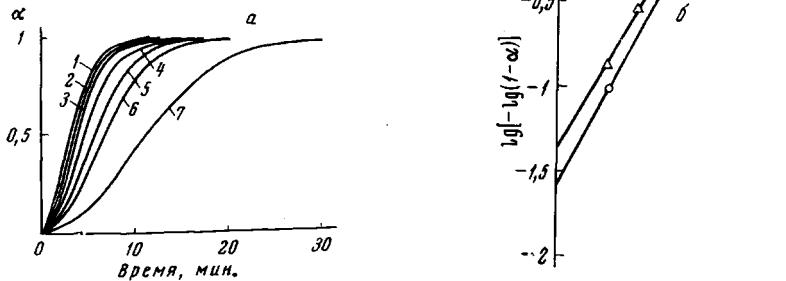


Рис. 7. Изотермы кристаллизации ПМФС (2% дифенилсилоксановых групп) в смеси с 1 вес.-% полидиметилсилоксанового каучука в обычных координатах (а) и в координатах Аврами (б): 1 — -74 ; 2 — -73 ; 3 — $-72,5$; 4 — $-70,5$; 5 — $-69,5$; 6 — -68 ; 7 — -67°

оксанового каучука. Зависимость времени половинной завершенности процесса кристаллизации ПМФС, полидиметилсилоксанового каучука, а также их смесей от температуры кристаллизации приведена на рис. 10. Из рас-

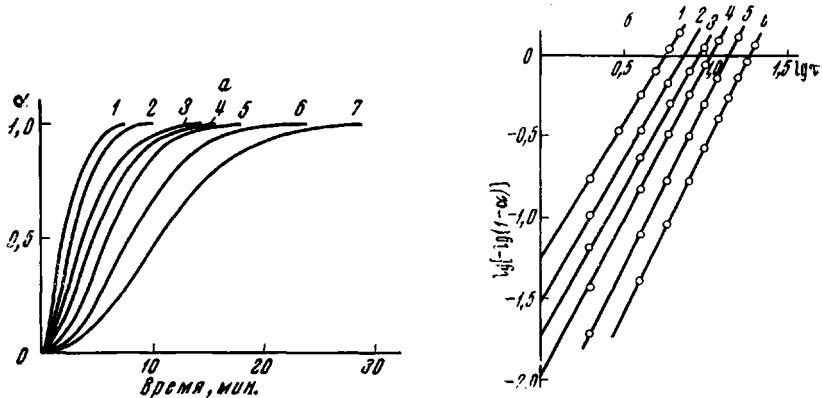


Рис. 8. Изотермы кристаллизации смеси ПМФС (2% дифенилсилоксановых групп) с 5 вес.-% полидиметилсилоксанового каучука в обычных координатах (а) и в координатах Аврами (б)

1 — -73 , 2 — -72 ; 3 — -71 ; 4 — -70 ; 5 — -69 ; 6 — -68 ; 7 — -67°

смотриения рис. 10 видно, что наиболее заметное увеличение скорости кристаллизации происходит при введении очень незначительного количества полидиметилсилоксанового каучука. Очевидно, как и в случае кристаллизации низкомолекулярного полидиметилсилоксана (мол. вес. 10 000) [6], при кристаллизации ПМФС макромолекулы высокомолекулярного поли-

диметилсилоксанового каучука (мол. вес. 400 000) являются первичными зародышами кристаллизации. На основании этого можно сделать вывод о том, что лимитирующей стадией кристаллизации ПМФС является, как и в случае кристаллизации низкомолекулярного полидиметилсилоксана, процесс образования зародышей кристаллизации. Исследовать кинетику кристаллизации ПМФС, содержащего 4% дифенилсилоксановых групп, калориметрическим методом не представилось возможным из-за очень медленной скорости кристаллизации этого полимера. Время половины завершенности процесса кристаллизации ПМФС (4% дифенилсилоксановых групп), совмещенного с 5% полидиметилсилоксанового каучука при $-82,5$ и -85° (при скорости кристаллизации, близкой к максимальной), составляет соответственно 24 и 20 мин. (рис. 11). Время половины завершенности процесса кристаллизации полидиметилсилоксанового каучука при этих температурах меньше 1 мин. [7]. В свете проведенного исследования становится понятным тот факт, что тепловой эффект плавления закристаллизованного ПФМС, содержащего 2% дифенилсилоксановых групп, составляет 4 кал/г против 6,2 кал/г для полидиметилсилоксанового каучука, закристаллизованного в таких же условиях. По этой причине, а именно из-за крайне медленной скорости кристаллизации, ПФМС, содержащий 4% дифенилсилоксановых групп, не успевает закристаллизоваться до заметной глубины в процессе подготовки и проведения опытов по определению температурной зависимости C_p .

Метод ЯМР (широкие линии). Исследование ПМФС при помощи ЯМР проводили на приборе JNM-3 с рабочей частотой 30 МГц в широком интервале температур. Образцы первоначально быстро охлаждали жидким азотом и затем нагревали в датчике спектрометра. Запись спектров производили с интервалом в 10° по нескольку раз при каждой температуре. Спектры всех образцов при всех температурах представляли собой одиночную линию. На рис. 12 представлена зависимость второго момента линии ЯМР (ΔH_2^2) от температуры для образцов с различным содержанием дифенилсилоксановых групп. При содержании дифенилсилоксановых групп 2 и 4% ΔH_2^2 медленно и плавно уменьшается до -120° , затем происходит резкое сужение линии и падение второго момента. Это резкое сужение линии связано с началом интенсивного сегментального движения — расстеклованием образца. Температуру стеклования опреде-

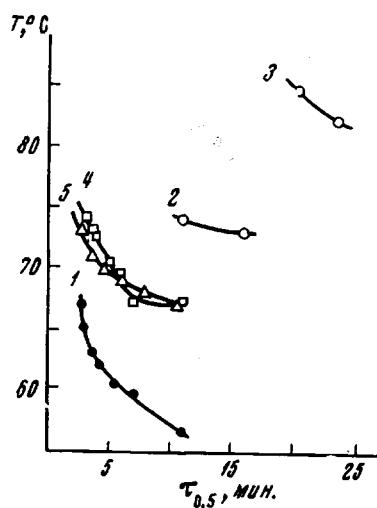


Рис. 10. Зависимость времени половины завершенности процесса кристаллизации ($\tau_{0,5}$) от температуры:

1 — полидиметилсилоксановый каучук;
2 — ПМФС (2% дифенилсилоксановых групп); 3 — ПМФС (4% дифенилсилоксановых групп); 4 — ПМФС (2% дифенилсилоксановых групп + 1 вес.% полидиметилсилоксанового каучука); 5 — ПМФС (2% дифенилсилоксановых групп + 5 вес.% полидиметилсилоксанового каучука)

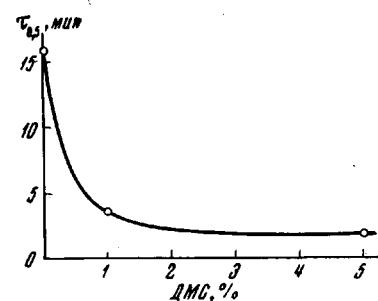


Рис. 9. Зависимость времени половины завершенности ($\tau_{0,5}$) процесса кристаллизации ПМФС (2% дифенилсилоксановых групп) от количества смешанного с ним полидиметилсилоксанового каучука. Температура кристаллизации — 73°

ляли по точке перегиба кривой $\Delta H_2^2 - T$ с помощью двойного дифференцирования экспериментальной кривой. При большем содержании дифенилсилоксановых групп, начиная с 6 %, на кривой зависимости вторых моментов от температуры появляется перегиб в области температур -170 — -120° . Изменение величины вторых моментов в этой области зависит от содержания дифенилсилоксановых групп, повышаясь при увеличении содержания последних. При увеличении содержания дифенил-

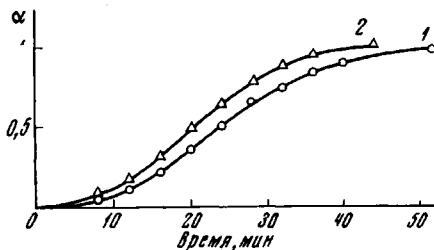


Рис. 11. Изотермы кристаллизации ПМФС (4% дифенилсилоксановых групп), совмещенного с 5 вес.% полидиметилсилоксанового каучука: 1 — $-82,5$; 2 — -85°

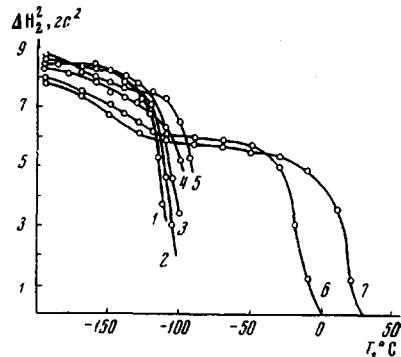


Рис. 12. Зависимость второго момента ЯМР линии ЯМР от температуры

Содержание дифенилсилоксановых групп в образце ПМФС (мол. %): 1 — 2; 2 — 4; 3 — 6; 4 — 8; 5 — 10; 6 — 50; 7 — 60

силоксановых групп до 50—60 % это изменение составляет 2 гс^2 , т. е. 20 % от максимального значения ΔH_2^2 . Этот факт связан, очевидно, с размораживанием движений звеньев дифенилсилоксанов. Это размораживание не приводит к свободному вращению фенильных групп, поскольку величина ΔH_2^2 остается достаточно большой (6 гс^2). Известно, что при всех температурах от -196° сохраняется вращение метильных групп [11]. Если же допустить возможность свободного вращения и фенильных групп, то величина ΔH_2^2 должна быть равна $4,1 \text{ гс}^2$ [12].

На основании полученных результатов можно сделать заключение о том, что наличие дифенильных групп в обрамлении силоксановой цепи существенным образом изменяет свойства последней. Это объясняется, очевидно, уменьшением подвижности макромолекул за счет объемных дифенильных групп, что приводит к повышению температуры стеклования и к потере способности ПМФС кристаллизоваться при содержании дифенилсилоксановых групп более 4 %.

Экспериментальная часть

Исходные соединения. ОМЦТС получали ректификацией продуктов гидролиза $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Чистоту полученного продукта контролировали хроматографически.

ОФЦТС получали щелочной конденсацией дифенилсиландиола [13] и очищали перекристаллизацией из смеси бензола и этилового спирта; т. пл. 203—204°.

Сополимеризация ОМЦТС и ОФЦТС. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капилляром для пропускания аргона и отводом для отбора проб с целью определения вязкости, поместили взвешенное количество ОМЦТС и ОФЦТС и катализатора — дикалиевой соли октафенилтетрасилоксана (0,1%). Колбу поместили в масляный термостат, предварительно нагретый до 160° . В процессе полимеризации определяли вязкость 1 %-ного раствора полимера в толуоле *.

* Элементарный состав полученных полимеров приведен в табл. 2. При фракционировании было установлено, что все фракции по элементарному составу близки между собой, что указывает на образование сополимера (табл. 3).

Таблица 2
Элементарный состав сополимеров

Мольное соотношение $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_4 : [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	Найдено, %			Вычислено, %		
	C	H	Si	C	H	Si
0:1	32,57	8,06	37,56	32,80	8,10	37,40
	32,71	8,03	37,34			
1:9	41,41	7,66	33,05	41,62	7,45	32,45
	41,68	7,58	32,86			
4:6	58,57	6,05	21,96	59,50	6,00	21,97
	58,82	6,02	21,99			
5:5	61,92	5,71	20,58	61,50	5,85	20,30
	61,68	5,85	20,43			
6:4	64,90	5,53	18,65	64,60	6,70	18,85
	64,76	5,67	18,76			
7:3	67,35	5,98	17,20	67,20	5,50	17,40
	67,56	5,66	17,35			

Таблица 3
Состав фракций сополимера

Фракция, №	Количество, г	[η] в толуоле	Найдено, %		
			C	H	Si
Исходный сополимер	5,2	2,1	49,72	6,97	27,65
I	0,7378	4,05	49,52	6,63	27,27
II	0,5373	3,22	49,52	7,00	27,56
III	0,8785	2,98	49,93	7,07	26,92
IV	0,3752	2,63	50,08	6,81	27,56
V	0,4094	2,20	49,47	6,90	27,14
VI	0,4058	1,89	50,88	6,95	27,56
VII	0,3850	1,30	49,42	6,89	27,41
VII ₁	0,2422	1,12	49,53	7,05	27,25
IX	0,2311	0,93	—	—	—
X	0,3732	0,76	49,19	7,00	97,35

Таблица 4
Блок-сополимеры

Мольное соотношение $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_4 : [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	$\eta_{\text{уд}}$ в толуоле до пере- осаждения	[η] в толуоле после пере- осаждения	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	Si	C	H	Si
1:9	1,47	1,40	41,57	7,47	32,77	41,62	7,42	32,45
4:6	0,75	1,01	41,77	7,43	32,11	59,50	6,00	21,97
5:5	0,50	0,69	58,57	6,05	21,96	61,50	5,85	20,30
			61,92	5,71	20,58			
			61,92	5,81	20,24			

В случае блок-сополимеризации сначала полимеризовали ОМЦТС при 160° в присутствии диалкоголята октафенилтетрасилоксана, а затем в точке, близкой к состоянию равновесия к полидиметилсилоксану с «живущими концами», добавляли ОФЦТС. В процессе дальнейшей полимеризации вязкость смеси нарастала незначительно. Полученные полимеры после переосаждения имели одинаковый элементарный состав с сополимерами, полученными одновременной сополимеризацией ОМЦТС и ОФЦТС (табл. 4).

Выводы

1. Сополимеризацией октаметилциклотетрасилоксана и октафенилциклотетрасилоксана получен ряд полидиметилдифенилсилоxанов (ПМФС) с различным содержанием дифенилсилоxановых групп.

2. Показано, что температура стеклования ПМФС линейно повышается с увеличением количества дифенилсилоxановых групп.

3. При помощи рентгенографического и калориметрического методов показана способность ПМФС, содержащих небольшое количество дифенилсилоxановых групп, кристаллизоваться при пониженных температурах.

4. Изучением кинетики кристаллизации ПМФС показано, что даже при незначительном количестве дифенилсилоxановых групп последний кристаллизуется значительно медленнее, чем полидиметилсилоxан. Высказано предположение, что лимитирующей стадией кристаллизации ПМФС, содержащих незначительное количество дифенилсилоxановых групп, является процесс образования зародышей кристаллизации.

5. При помощи ЯМР-спектроскопии показано, что в отличие от метильных групп вращение фенильных групп, обрамляющих силоxановую цепь, при пониженных температурах заторможено.

Институт
элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
14 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Т. М. Каравеса, И. В. Пердова, Высокомолек. соед., 8, 352, 1966.
2. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., 8, 2166, 1966.
3. З. Лайта, М. Елинек, Высокомолек. соед., 5, 1268, 1963.
4. Б. Л. Цетлин, В. В. Кочкин, Н. А. Великовская, Заводск. лаб., 22, 353, 1956.
5. Т. В. Курлова, С. Н. Борисов, Ю. А. Южелевский, Е. А. Чернышев, Тезисы докл. 4-й конференции по химии и применению кремнийорганических соединений, НИИТЭХим, 1968, стр. 109.
6. В. Ю. Левин, Диссертация, 1967.
7. Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., А11, 2444, 1969.
8. G. Damaschini, Plaste und Kautschuk, 10, 68, 1963.
9. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
10. Л. Манделькер, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1967.
11. В. Чахман, Химия и технология полимеров, 1966, № 5, 3.
12. Переходные явления и релаксация в полимерах, Сб. переводов под ред. А. Я. Малкина, изд-во «Мир», 1968.
13. С. А. Burkhardt, J. Amer Chem. Soc., 67, 2174, 1945.

SYNTHESIS AND BEHAVIOR OF COPOLYMERS OF POLYDIMETHYLDIPHENYLSILOXANE SERIES

*K. A. Andrianov, G. L. Slonimskii, V. Yu. Levin, Yu. K. Godovskii,
T. K. Kuznetsova, D. Ya. Tsvankin, V. A. Moskalenko, L. I. Kuteinikova*

Summary

Series of copolymers with varies content of diphenyl groups have been prepared by copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane and octaphenylcyclotetrasiloxane. Glass temperature of the copolymers linearly depends upon content of diphenyl groups. Polydimethyldiphenylsiloxanes are crystallized at low (2–4%) content of diphenyl groups. Kinetics of low temperature crystallization of PMPHs and PMPPhS in mixture with high molecular polydimethylsiloxane rubber have been studied. Rotation of diphenyl groups at low temperatures is hindered.