

говорит о наличии в смеси третьей фазы, имеющей более высокую температуру стеклования, чем исходные полимеры. По-видимому, этой фазой является переходный слой, который имеет более высокую температуру стеклования за счет повышенной плотности упаковки сегментов макромолекул.

Выводы

1. Проведено исследование структуры смесей полистирола с бутадиен-стирольным сополимером СКС-85.

2. Показано, что смесь состоит из трех фаз — чистых полимеров (или их растворов друг в друге) и переходного слоя, структура которого зависит от способа получения смеси.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., **7**, 696, 1965; **A11**, 402, 1969.
 2. В. Н. Кулезнев, Б. А. Догадкин, В. Д. Клыкова, Колloidн. ж., **30**, 255, 1968.
 3. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, **73**, 967, 1950.
 4. А. Н. Каменский, Диссертация, 1969.

УДК 541.64:678.84

СИНТЕЗ АЛКИЛФЕНИЛСИЛСЕКВИОКСАНОВ РЕАКЦИЕЙ ДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИИ

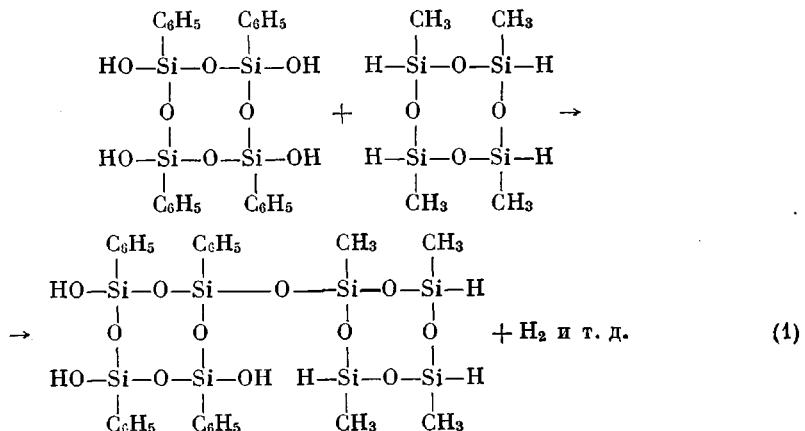
K. A. Андрианов, В. С. Тихонов, Б. А. Астапов

В последнее время полифенилсилесквиоксаны лестничного строения привлекают большое внимание [1-3].

В работе [4] было показано, что реакция дегидроконденсации в присутствии гидроокиси калия сопровождается взаимодействием групп Si—H и Si—OH с образованием силоксановых связей.

В настоящей работе сделана попытка использовать эту реакцию для синтеза алкилфенилсилесквиоксанов. В качестве исходных реагентов были взяты *цис*-1, 3, 5, 7-тетрагидрокси-1, 3, 5, 7-тетрафенилциклотетраси-локсан (I) и тетраметилциклотетрасилюксан (II).

Реакцию проводили по схеме



Наиболее активными катализаторами являются метилаты калия и натрия (рис. 1, а), поэтому в дальнейших исследованиях данной реакции использовали метилат калия. Исследование реакции (1) показало, что в диэтиловом эфире наблюдается большая зависимость скорости реакции от количества катализатора (рис. 1, б). На рис. 1, в приведена зависимость скорости реакции в диоксане от температуры.

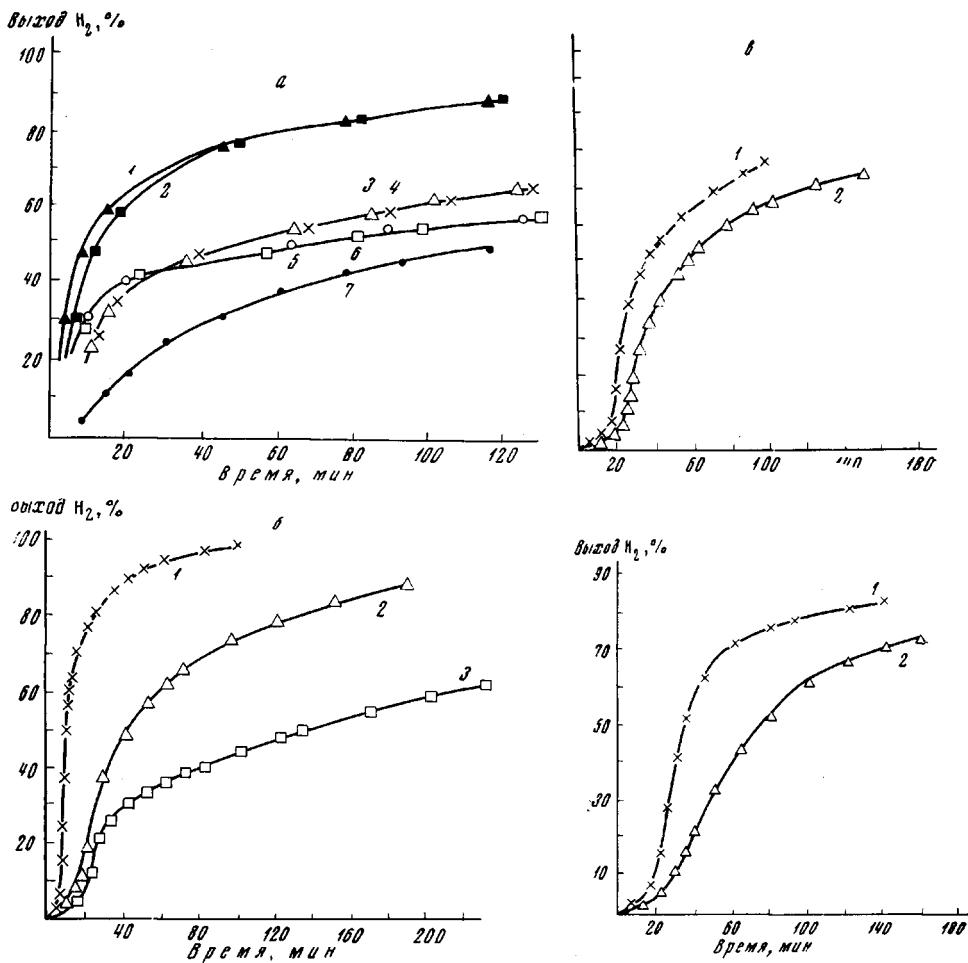


Рис. 1

Рис. 1. Степень завершенности реакции дегидроконденсации:

а — диэтиловый эфир, 32°; начальная концентрация I — 22,7 вес.%; II — в эквимолярном количестве; концентрация CH_3OK — 0,4 вес.%; остальные катализаторы — в эквивалентных количествах: 1 — CH_3OK ; 2 — CH_3ONa ; 3 — C_2H_5OK ; 4 — трет. C_4H_9OK ; 5 — $(CH_3)_3SiOK$; 6 — KOH; 7 — C_2H_5ONa ; 8 — растворитель, температура и начальные концентрации реагентов см. а; 1 — 0,8; 2 — 0,4; 3 — 0,15 вес.%; CH_3OK ; в — диоксан, начальная концентрация тетрола — 10,1 вес.%, 0,18 вес.%; CH_3OK : 1 — 22; 2 — 12°

Рис. 2. Зависимость скорости реакции тетрагидроксиоктафенилоктасилесквиоксана с II от температуры

Бензол, начальная концентрация тетрагидроксиоктафенилоктасилесквиоксана 28,2 вес.%; 0,25 вес.%; CH_3OK : 1 — 41; 2 — 32°

В соответствии с реакцией (1) была проведена дегидроконденсация тетрагидроксиоктафенилоктасилесквиоксана с II; на рис. 2 дана зависимость скорости этой реакции от температуры.

Исследования кинетики изучаемых реакций показали, что они протекают сложно, порядок реакции выше двух.

В таблице приведены характеристики полученных полиметилфенилсилесквиоксанов. При неглубоких степенях конверсии, определенной по водороду, полимеры получаются растворимыми, но по мере роста конверсии появляются нерастворимые продукты реакции. Это показывает, что имеет место образование продуктов с разветвленной структурой молекул. С увеличением концентрации исходных веществ и повышением температуры реакции выход нерастворимой части полимера увеличивается.

Характеристика метилфенилсилесквиоксанов

Получение полимера	Условия реакции		Удельная вязкость 1%-ного раствора в бензole	Мол. вес		Темпера-тура стекло-вания, °C
	раство-ритель	температура, °C		вычис-лено для элемен-тарного звена	найдено для полимера (збульцио-скопиче-ски)	
Из тетрагидрокситетрафенилциклотетрасилоксана и II	Эфир	32	0,28	785	3180 *	300
То же	Диоксан	22	0,09	785	1200	300
Из тетрагидроксиоктрафенилоктасилесквиоксана и II	»	32	0,07	1302	2390	300

* Для растворимой части.

Дегидроконденсация I и тетрагидроксиоктрафенилоктасилесквиоксана с II не приводит к получению полимеров с лестничной структурой молекул. Процесс сопровождается образованием полимеров с разветвленной структурой молекул. Высокие температуры стеклования полимеров указывают на сохранение в структуре молекул циклических фрагментов.

Экспериментальная часть

Цис-1, 3, 5, 7-тетрагидрокси-1, 3, 5, 7-тетрафенилциклотетрасилоксан получен по методике [5], т. пл. 164—165°. OH-групп 12,1%.

Тетрагидроксиоктрафенилоктасилесквиоксан получен по методике [5]; найдено OH-групп 6,9%, мол. вес 1100. $C_{48}H_{44}O_{14}Si_8$. Вычислено OH-групп 6,3%, мол. вес 1069.

Тетраметилциклотетрасилоксан получен по методике [6], т. кип. 137°, n_D^{20} 1,3885; d_4^{20} 0,9933. Найдено: мол. вес 236; MR_D 57,20; $C_4H_{16}O_4Si_4$. Вычислено: мол. вес 240; MR_D 57,27.

Реакция I и II. Колбу с мешалкой, термометром и трубкой, соединенной с газометром, помещали в термостат, вносили 2,30 г I в 19,0 мл сухого диоксана и 1,00 г II; по достижении температуры 22° вводили 0,04 г метилата калия. В процессе реакции фиксировали количество выделявшегося водорода во времени. По окончании реакционную смесь нейтрализовали уксусной кислотой, продукт реакции осаждали метанолом, после промывания метанолом и отделения от жидкой части сушили в вакууме до постоянного веса. Получили 2,80 г (85%) продукта в виде порошка белого цвета с температурой стеклования > 300°, мол. вес 1200, удельная вязкость 1%-ного раствора в бензole 0,09.

Найдено, %: C 41,6, H 4,2, Si 29,3. $C_{28}H_{32}O_{12}Si_8$. Вычислено, %: C 42,8, H 4,1, Si 28,7.

Другие реакции дегидроконденсации проводили в аналогичных условиях.

Выводы

Изучена реакция дегидроконденсации *цис*-1,3,5,7-тетрагидрокси-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксана и тетрагидроксиоктафенилоктасилексиоксана с тетраметилциклотетрасилоксаном и показано, что она идет с образованием полимеров с разветвленной структурой молекул.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. M. M. Sprung, F. O. Guenther, J. Polymer Sci., 28, 17, 1958.
2. J. F. Brown, L. H. Fogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, K. W. Krantz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960.
3. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушенцова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Докл. АН СССР, 166, 855, 1966.
4. К. А. Андрианов, Л. И. Накайдзе, А. И. Ногайдели, Л. М. Хананашвили, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2146.
5. J. F. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4317, 1965.
6. Н. Н. Соколов, К. А. Андрианов, С. М. Акимова, Ж. общ. химии, 26, 933, 1956.

УДК 541.64:678.746

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОДУКТЫ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА

П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, А. Ф. Луковников

При облучении полистирола УФ-светом происходит выделение летучих продуктов (вода, двуокись углерода, водород) [1,2]. В работе [3] предполагается, что кроме летучих образуются еще низкомолекулярные продукты фотоокисления, которые из-за своей малой подвижности остаются в объеме полимера.

При изучении фотодеструкции полистирола (ПС) нами было замечено образование растворимых в спирте продуктов, исследование которых и явилось целью нашей работы.

Объектом исследования был блочный ПС с $M_v = 290\,000$. Очистку полимера от низкомолекулярных примесей проводили вакуумированием расплава при 280° и давлении 10^{-4} мм в течение 30 мин. Степень очистки определяли по изменению УФ-спектров поглощения спиртовых или гептановых экстрактов при 20° . Вытяжка не должна была содержать следов примесей. Из очищенного полимера отливали пленки толщиной 20–40 мк [4].

Фотолиз пленок осуществляли при давлении 10^{-4} мм рт. ст. полным светом лампы БУВ-30П при $20^\circ \pm 5^\circ$. Пленки располагали непосредственно на поверхности лампы, помещенной в форштосе стеклянного холодильника, через который циркулировала проточная вода.

ИК-спектр поглощения пленки не изменялся даже после 20 час. облучения; в УФ-спектре поглощения в области 2400 Å наблюдалось увеличение оптической плотности. Аналогичные наблюдения были сделаны в [2].

При фотолизе полистирола наблюдалось также появление нерастворимой фракции, однако продукты деструкции не были обнаружены (в УФ-спектре этанольной вытяжки не было изменений даже после 20 час. облучения пленки).