

## НИЖНИЕ КРИТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СМЕШЕНИЯ ЦИКЛОЛИНЕЙНОГО ФЕНИЛСИЛОКСАНА

*Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель*

Нижние критические температуры смешения (НКТС) обнаружены экспериментально [1—5] для многих неполярных полимеров и могут быть предсказаны из температурной зависимости параметра взаимодействия полимер — растворитель в соответствии с теорией Пригожина [6]. Интервал между НКТС и критической температурой растворителя зависит от разницы в длине цепи и гибкости молекул полимера и растворителя. Для растворов полидиметилсилооксана (ПДМС) в *n*-алканах (от  $C_5$  до  $C_{10}$ ) и олигомерах диметилсилооксана (от гексаметилдисилюксана до додекаметилпентасилюксана) было найдено [4], что НКТС, определенные для трех фракций ПДМС с мол. весами  $1,6 \cdot 10^5$ ,  $2,4 \cdot 10^5$ ,  $3,9 \cdot 10^5$  и экстраполированные к бесконечному молекулярному весу, близки к критическим температурам растворителей (разница составляет не более  $20^\circ$ ), что было объяснено большой гибкостью молекул этого полимера.

Поэтому представляло интерес исследование растворов циклолинейного фенилсилооксана, обладающего большой скелетной жесткостью и регулярностью строения [7] в соответствии с его двухцепочечным лестничным строением.

Исходный полимер — полидисперсный образец со средневязкостным молекулярным весом  $7,0 \cdot 10^5$ . В качестве растворителей применяли метиленхлорид, хлороформ, бензол, которые были высушены и перегнаны в соответствии со стандартными процедурами. Значения  $[\eta]$  образца во всех изученных растворителях и величины НКТС приведены в таблице.

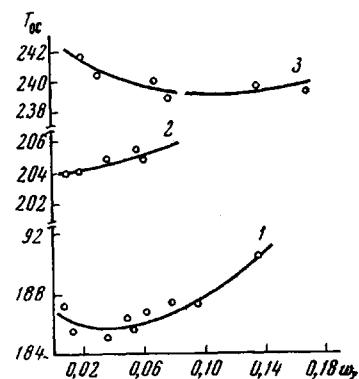
Для определения НКТС готовили 6—8 растворов в запаянных ампулах с концентрациями 1—16%. Растворы нагревали в силиконовой бане со скоростью 0,2 град/мин. За критическую температуру смешения (КТС) принимали температуру, при которой наблюдали отчетливое помутнение раствора. Воспроизводимость для растворов одной и той же концентрации составляла  $\pm 0,5^\circ$ . Повышение КТС, которое свидетельствовало бы о деструкции, не наблюдалось.

**НКТС циклолинейного силоксана в различных растворителях**

| Растворители  | $[\eta]$ | $T_{\text{кр}}$ | НКТС  | $\Delta T$ |
|---------------|----------|-----------------|-------|------------|
| Метиленхлорид | 2,10     | 245             | 105,2 | 59,0       |
| Хлороформ     | 2,25     | 260             | 203,9 | 56,1       |
| Бензол        | 1,95     | 288,6           | 239   | 49,6       |

Диаграммы фазового равновесия для растворов циклолинейного фенилсилооксана в метиленхлориде, хлороформе и бензole приведены на рисунке.

Как видно из приведенного рисунка, во всех случаях полученные участки бинодалей характеризуются малой кривизной; значения КТС для растворов различных концентраций варьируют в пределах  $2—5^\circ$ . Такой



Зависимость температур осаждений  $T_{lc}$  циклолинейного фенилсилооксана от весовой доли полимера  $w_2$  в растворе в различных растворителях: 1 — метиленхлорид; 2 — хлороформ; 3 — бензол

характер бинодалей, вероятно, связан с зависимостью КТС от молекулярного веса (поскольку образец нефракционированный, его молекулярно-весовое распределение может быть достаточно широким), но некоторое снижение кривизны, возможно, может быть отнесено и за счет большой скелетной жесткости.

Из предварительных опытов можно заключить, что скелетная жесткость является фактором, существенно снижающим НКТС. Однако необходимы опыты для образцов с узкими молекулярно-весовыми распределениями и различными молекулярными весами.

Приносим благодарность К. А. Андрианову за предоставление образцов.

### Выводы

1. Получены нижние критические температуры смешения циклонинейного фенилсилоxсана в метиленхлориде, хлороформе, бензоле.
2. Показано, что в случае циклонинейного фенилсилоxсана  $\Delta T$  разница между критической температурой растворителя и нижней критической температурой смешения полимера данного молекулярного веса значительно больше, чем для гибкого полидиметилсилоxсана примерно того же молекулярного веса.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
30 VI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Freeman, J. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20, 1959.
2. C. H. Baker, W. B. Brown, G. Gee, J. S. Rowlinson, D. Stuble, R. E. Jeandon, Polymer, 3, 215, 1962.
3. G. Allen, C. H. Baker, Polymer, 6, 161, 1965.
4. D. Patterson, G. Delmas, J. Somcunsky, Polymer, 8, 503, 1967.
5. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б10, 347, 1968.
6. J. Prigogine, The Molecular Theory of Solutions, Amsterdam, 1957.
7. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штеникова, Г. И. Охриденко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомина, В. И. Пахомов, Высокомолек. соед., А10, 547, 1968.

УДК 541.64:620.183:678.743

## ВЛИЯНИЕ МОНОМЕРОРАСТВОРИМОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА В МАССЕ НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛИМЕРА

*Е. П. Шварев, З. С. Захарова, Д. Н. Борт*

В работах [1, 2] показано, что морфология полимера, образующегося при полимеризации винилхлорида (ВХ) в массе, определяется средней скоростью полимеризации. Авторы объясняют обнаруженную закономерность различием условий образования и роста частиц новой фазы на самых ранних стадиях процесса полимеризации. В то же время известно, что на размеры и морфологию образований новой полимерной фазы можно воздействовать путем введения в систему поверхностно-активных веществ. Такая возможность была показана, например, при формировании и росте кристаллов из растворов полимеров [3, 4].

Нам казалось интересным выяснить влияние растворимых в ВХ поверхностно-активных веществ на морфологию образующегося полимера.