

Предназначавшийся для фракционирования полиарилат 1,7-бис-(4-карбоксифенил) карборана и 4,4'-диоксидифенилоксида был получен акцепторно-катализитической поликонденсацией в ацетоне. После синтеза реакционная масса была перенесена в пятикратное по объему количество метанола, полимер отфильтрован на пористом фильтре № 4, тщательно промыт большим количеством холодной воды для удаления соляно-кислого триэтиламина и, наконец, снова метанолом. Полимер сушили до постоянного веса в вакууме при 80—100°. Выход полимера после такой обработки составлял 98,9% от теоретич.

Методом фракционирования между двумя несмешивающимися жидкими фазами [6] (смеси тетрахлорэтан : фенол = 3: 1 по весу и *n*-гентан) было получено 23 фракции полимера. Для каждой из них измерены $[\eta]$ в хлороформе и ТГФ и молекулярные веса методом светорассеяния в хлороформе на фотогениодиффузометре фирмы «Sofica». Инкремент показателя преломления измеряли на дифференциальном рефрактометре, растворитель — хлороформ; значения инкремента даны в табл. 1.

Хорошее совпадение величин $[\eta]_i \cdot W_i$ и $[\eta]$ нефракционированного образца (1,358 и 1,400 соответственно) свидетельствует о проведении фракционирования без потерь.

Характеристическую вязкость растворов определяли в вискозиметре Уббелоде с «висячим» уровнем. Все использованные растворы были очищены по известным методикам и имели константы, хорошо соответствующие литературным данным.

Удельный парциальный объем определяли пикнометрически (температура 25 ± 0,1°) в двух растворителях: в хлороформе и ТГФ; \bar{v} — в хлороформе 0,7503, \bar{v} в ТГФ — 0,7977.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Laubengauw, W. Rysz, Inorgan. Chem., 4, 1513, 1965.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Высокомолек. соед., А13, 848, 1971.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, Н. С. Титова, В. И. Станко, Высокомолек. соед., А14, 1306, 1972.
4. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
5. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. А. Васнецов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А12, 1308, 1970.
6. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 2008, 1964.

УДК 541.64 : 539.107

МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

*К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский,
А. А. Жданов, Б. Г. Завин, В. С. Свистунов*

Как известно, органоциклюксилоксаны являются наиболее важными кремнийорганическими мономерами, которые используются для получения высокомолекулярных полирганосилоксанов. Поэтому особое значение приобретает изучение механизмов полимеризации органоциклюксилоксанов. В настоящее время существует ряд методов, позволяющих изучать процесс полимеризации органоциклюксилоксанов. К ним относятся: весовой [1], фракционирование [2], газожидкостная хроматография [3], гель-хроматография [4], ультразвуковой [5], ЯМР [6] и др. Эти методы основаны на контроле изменения концентрации исходного мономера или образующихся полимерных продуктов в процессе полимеризации. В то же время известно, что полимеризация органоциклюксилоксанов сопровождается тепловыми эффектами [7]. Поэтому калориметрический метод может дать

ценную информацию о кинетике и энергетике полимеризации органоцикло-силоксанов.

Цель данной работы — микрокалориметрическое изучение кинетики полимеризации органоциклоксилоксанов.

Поскольку тепловые эффекты полимеризации Q_p сравнительно невелики, необходимо было разработать специальную высокочувствительную калориметрическую установку, обладающую малой инерционностью. В основу установки был положен принцип калориметрии Тиана — Кальве (рис. 1).

Дифференциальный микрокалориметр 1, ячейки которого изготавляли по описанному ранее методу [8], помещали в толстостенный алюминиевый цилиндр 2, служивший тепловым экраном. Всю систему помещали в стеклянный термостатирующий стакан 3, расположенный в стакане ультратермостата. В рубашке термостатирующего стакана 3 циркулировала термостатирующая жидкость, подаваемая из того же ультратермостата. Введение катализатора в мономер осуществляли микродозировочным шприцем 4. Автоматическую запись температурных изменений проводили на электронном потенциометре с предварительным усилением сигнала на усилителе Ф 116/1. Калибровка микрокалориметра заключалась в определении констант, входящих в основные расчетные уравнения [9]. Константы определяли введением в калориметрическую ячейку постоянной тепловой мощности, достигаемой при помощи эффекта Джоуля [9]. Калибровка установки, проведенная в температурном интервале 20—100°, показала, что в этом температурном интервале устойчивая чувствительность калориметра составляет $1 \cdot 10^{-6}$ кал/мм·сек. Константа времени калориметрической ячейки, заполненной необходимым количеством мономера, составляла 60—90 сек. Точность определения тепловых эффектов $\sim 2\%$.

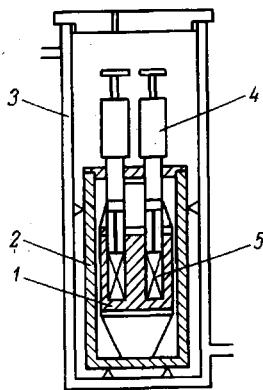


Рис. 1. Схема установки

ческий сосуд 5, который герметически закрывался пробкой с микродозировочным шприцем, предварительно откалиброванным и заполненным катализатором. Затем эту систему помещали в измерительную ячейку калориметра для термостатирования при определенной температуре. Аналогичный калориметрический сосуд и шприц помещали в сравнительную ячейку калориметра. После тщательного термостатирования системы производили ввод инициатора в мономере. По окончании опыта методом ЯМР или газожидкостной хроматографии определяли конверсию исходного мономера. При расчете Q_p учитывали конверсию мономера.

В качестве объектов исследования были выбраны *цис*-, *транс*-изомеры триметилтрифенилциклотрисилоксана и гексаметилциклотрисилоксан (ГМЦТС). Чистоту исходных *цис*- и *транс*-изомеров проверяли методом ЯМР, а ГМЦТС — газожидкостной хроматографией. Для приготовления растворов использовали толуол, который осушали над хлористым кальцием и затем перегоняли. Полимеризацию органоцикло-силоксанов проводили в присутствии инициатора состава $(CH_3)_2NO - (SiO)_2 - SiON (CH_3)_4$.



При исследовании Q_p органоцикло-силоксанов представлялось существенным выявить влияние различных факторов, в частности концентрации мономера, концентрации инициатора и температурные режимы полимеризации.

Исследовали зависимость кинетики тепловыделения и Q_p органоцикло-силоксанов от концентрации мономера c_m . Как видно из рис. 2, Q_p в достаточно широкой области концентраций линейно зависит от c_m . Поскольку растворимость *цис*-изомера при 28° в толуоле ограничена, то Q_p его при $c_m = 100\%$ определяли экстраполяцией. Полученное таким образом значение Q_p расплава *цис*-изомера составляет $6,0 \pm 0,1$ ккал/моль.

Далее исследовали полимеризацию *транс*-изомера при 58°. При этой температуре растворимость *транс*-изомера в толуоле неограничена. Как видно из рис. 2, Q_p *цис*- и *транс*-изомеров равны и составляют $6,0 \pm 0,1$ ккал/моль. Аналогичные опыты были проведены и для ГМЦТС. Q_p в этом случае оказалась равной $5,5 \pm 0,1$ ккал/моль.

Представлялось важным выяснить влияние концентрации инициатора c_i на процесс тепловыделения при полимеризации органоциклических силикса-нов. При $c_m > 10\%$ полимеризация органоциклических силикса-нов протекает быстро и процесс тепловыделения носит баллистический характер. Поэтому исследование влияния концентрации инициатора на полимеризацию в растворе целесообразно было проводить в 5%-ном растворе мономера. Было установлено, что увеличение c_i ускоряет реакцию полимеризации. Аналогичные результаты были получены для транс-изомера и ГМЦС.

Интересно отметить, что в ходе полимеризации транс-изомера в расплаве можно четко выделить две основные стадии (рис. 3). Сразу после введе-

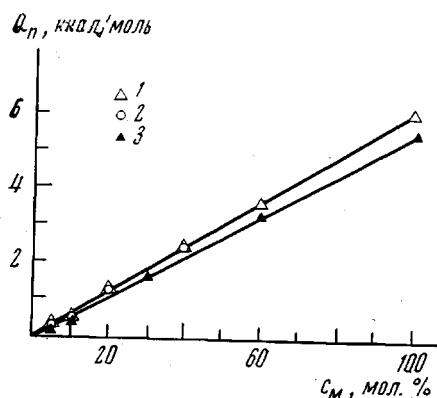


Рис. 2. Зависимость Q_n от c_m для транс-(1) и цис-изомеров (2) и ГМЦС (3)

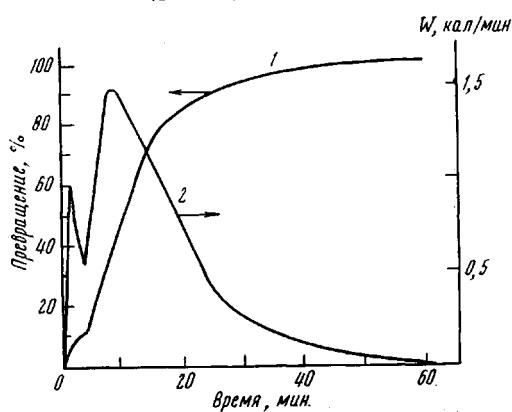


Рис. 3. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые тепловыделения полимеризации транс-изомера при 58°; W — тепловая мощность

ния инициатора начинается интенсивное тепловыделение, характеризующееся высокой начальной скоростью. Затем скорость тепловыделения несколько понижается и вслед за начальной стадией начинается собственно полимеризация. Таким образом, перегиб на интегральной кривой тепловыделения соответствует переходу между этими стадиями.

Опыты показали зависимость начальной стадии от c_i (рис. 4). Аналогичные опыты были проведены при различных температурах, причем c_i варьировали в тех же пределах. Было установлено, что независимо от теплового режима полимеризации отношение количества тепла, выделившегося на начальной стадии к общему количеству тепла, остается постоянным при постоянной c_i .

На основании этих опытов была построена зависимость отношения $Q_{\text{нач}}/Q_{\text{общ}}$ от c_i ($Q_{\text{нач}}$ и $Q_{\text{общ}}$ — количество тепла, выделившегося на начальной стадии и в ходе всего процесса соответственно). Как видно из рис. 5, величина $Q_{\text{нач}}/Q_{\text{общ}}$ связана с c_i линейным соотношением и практически не зависит от температуры полимеризации. Интересно отметить, что зависимость $Q_{\text{нач}}/Q_{\text{общ}}$ от c_i проходит через начало координат. Этот факт указывает на то, что начальная стадия процесса связана с первичным взаимодействием инициатора с мономером. В том случае, если бы причиной начального теплового эффекта являлась теплота смешения или другие факторы, то при стремлении c_i к нулю зависимость $Q_{\text{нач}}/Q_{\text{общ}}$ не проходила бы через начало координат.

Общий тепловой эффект реакции полимеризации не зависит от c_i . Как в растворе, так и в расплаве при введении инициатора наблюдается быстрое выделение тепла, что указывает на первичное взаимодействие инициатора и мономера.

Первым этапом исследования кинетики гомогенной реакции полимеризации было установление характера изменения c_m со временем при посто-

янной температуре. Второй этап состоял в обработке полученных при различных температурах опытных зависимостей c_m от времени для нахождения кинетических констант: константы скорости, порядка реакции, величины энергии активации.

Каждый порядок определяли графически. Для всех исследованных мономеров как для полимеризации в растворе, так и для полимеризации в расплаве реакция протекает по первому порядку.

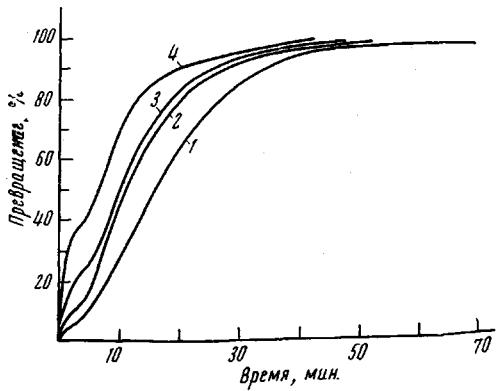


Рис. 4. Зависимость $Q_{\text{п}}$ полимеризации *транс*-изомера в расплаве при 58° от времени при $c_i = 1,2$ (1); 2,4 (2); 4,8 (3) и 9,6 вес. % (4)

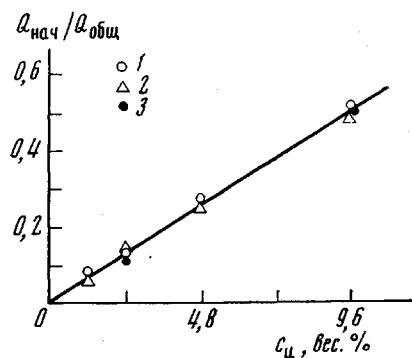


Рис. 5. Зависимость отношения $Q_{\text{нач}}/Q_{\text{общ}}$ от c_i при 58 (1), 78 (2) и 88° (3)

Константы скорости вычисляли на основании уравнения, связывающего период полупревращения $t_{1/2}$ с константой скорости

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

Была проведена оценка величины энергии активации полимеризации в расплаве. Полученные значения составляют для *транс*-изомера 4,7 ккал/моль и для ГМЦС — 4,5 ккал/моль. Порядок этих величин близок к энергии активации диффузионных процессов. Вероятно, это связано с тем обстоятельством, что полимеризация в расплаве сопровождается заметным увеличением вязкости системы и вследствие этого диффузионные процессы определяют скорость полимеризации в расплаве (рассматривается процесс, протекающий без перемешивания).

Аналогичным образом были рассчитаны константы скорости и энергии активации для полимеризации органоциклических соединений в растворе. Значения энергий активации в этом случае равны для *цикло*-изомера — 12,3 ккал/моль, для *транс*-изомера 12,6 ккал/моль и для ГМЦС 13,0 ккал/моль.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что усовершенствованная нами микрокалориметрическая методика дает ценную информацию как о начальных стадиях полимеризации, так и о брутто-процессе и может с успехом использоваться для изучения процессов полимеризации органоциклических соединений, что и сделано в данной работе.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Morton, E. E. Bostick, J. Polymer Sci., A2, 523, 1964.
2. D. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2294, 1946.
3. J. B. Cargil Michael, R. Winger, J. Polymer Sci., A3, 971, 1965.
4. К. А. Андранинов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, Т. И. Сунеканц, Высокомолек. соед., A12, 20, 1970.
5. Э. В. Коган, А. П. Можаев, Н. И. Смирнов, Ж. прикл. химии, 34, 540, 1961; Ю. А. Южелевский, А. Б. Галицкий, Э. В. Коган, Ж. прикл. химии, 38, 2862, 1965.
6. К. А. Андранинов, С. Е. Якушкина, В. С. Свистунов, Б. Д. Лаврухин, Докл. АН СССР, 188, 345, 1969.
7. T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1958, 1959.
8. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский. Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
9. Э. Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 541 (24 + 64) : 547.1'128

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ИХ ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА

Н. А. Иванова, А. М. Прибытко, И. И. Скороходов

В сообщении [1] приведены данные по вязкостным свойствам полидиметилсилоксанов (ПМС-жидкости) и растворов полидиметилсилоксанового каучука в ПМС-жидкости с вязкостью 400 спуз, из которых следовало, что поведение этих систем при течении существенно различно. Кривые течения ПМС-жидкостей удовлетворительно описываются обобщенной температурно-инвариантной зависимостью, предложенной в [2], а кривые течения растворов полидиметилсилоксанового каучука этой зависимости не подчиняются. Представлялось интересным подробнее изучить причины различия вязкостных свойств ПМС-жидкостей и растворов полидиметилсилоксанового каучука. С этой целью в настоящей работе проведено исследование вязкостных свойств более широкого ряда диметилсилоксанных полимерных систем с близкими номинальными значениями вязкости, но с различным МВР.

В качестве объектов исследования были взяты, с одной стороны, жидкость ПМС-300 000, полученная методом щелочной поликонденсации, с одномодальным МВР ($M = 1,9 \cdot 10^6$, степень полидисперсности 1,2–1,7), а с другой стороны, растворы полидиметилсилоксанового каучука в различных ПМС-жидкостях, представляющие собой полимерные системы с бимодальным МВР и отчетливо выраженной молекуллярной неоднородностью. Для приготовления растворов были использованы полидиметилсилоксанный каучук марки СКТ (мол. вес $5,4 \cdot 10^5$, степень полидисперсности 1,35) и ПМС-жидкости различного молекуллярного веса с одномодальным МВР. Молекуллярные веса этих жидкостей, а также основные характеристики изучавшихся диметилсилоксанных полимерных систем приведены в таблице.

Кривые течения снимали при 20° в диапазоне скоростей деформации $0,1 - 10^3$ сек $^{-1}$. В области малых скоростей деформации применяли ротационный вискозиметр РВ-8, а при высоких скоростях — капиллярный вискозиметр постоянного давления КВПД.

Кривая течения жидкости ПМС-300 000, в соответствии с данными работы [1], хорошо передается обобщенной температурно-инвариантной зависимостью (рисунок). Этой же зависимостью может быть описано и течение полимерной системы СКТ — ПМС-116 000, хотя она и обладает, в отличие от жидкости ПМС-300 000, бимодальным МВР. Однако течение