

Воспользуемся полученными результатами для определения спектра τ в ПВА. Вид сигналов ССИ для технического ПВА со средневязкостным молекулярным весом 44 000, снятых при 60° (кривая 3) и 70° (кривая 4), представлен на рисунке. Измерения проводили по методике [6]. Так как температуры измерения были выше температуры стеклования образца (29°), то в полимере имелось развитое сегментальное движение, времена корреляции которого подлежали определению. Предположим, что ССИ в ПВА описывается с помощью симметричного распределения. Однако сигнал ядерной индукции при 70° уменьшается значительно быстрее, чем $t^{-\alpha}$, что следует из уравнения (10).

Оказалось, что кривая 3, снятая при 60°, с точностью $\pm 10\%$ описывается соотношением (8) при $\alpha=0,5$; $\tau_0=6,7 \cdot 10^{-4}$ сек. и $A_0=183$ (точки на кривой 3), а кривая 4, снятая при 70° уравнением (7) с $\alpha=0,6$; $\tau_0=8 \cdot 10^{-6}$ сек.; $A_0=180$; $C_1=0,119$; $C_2=2,8$ (точки на кривой 4). Величина σ^2 , равная $6 \cdot 10^{-9}$ сек $^{-2}$, была получена из ССИ, снятого при 20° в предположении гауссовой формы линии ЯМР.

Таким образом, результаты измерений и их обработка показывают, что спектр времен корреляции сегментального движения ПВА при 60° и 70° удовлетворительно описывается несимметричным распределением Коула — Давидсона с $\alpha=0,5$ и 0,6 соответственно, что согласуется с результатами диэлектрических измерений [7].

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
23 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., **B13**, 652, 1971.
2. R. H. Cole, K. S. Cole, J. Chem. Phys., **9**, 341, 1941.
3. R. H. Cole, P. W. Davidson, J. Chem. Phys., **20**, 1389, 1952.
4. A. Miyake, J. Polymer Sci., **28**, 476, 1958.
5. R. Chujo, J. Phys. Soc. Japan, **18**, 124, 1963.
6. В. С. Дериновский, В. С. Смирнов, А. И. Маклаков, Сб. аспирантск. работ, КГУ, 1972, вып. 2.
7. С. Гаврильяк, С. Негами, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968.

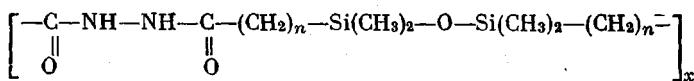
УДК 541.64 : 547.1'.128

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИ-1, 3, 4-ОКСАДИАЗОЛЫ

Г. С. Гольдин, С. Н. Цюмо, Т. В. Щекина

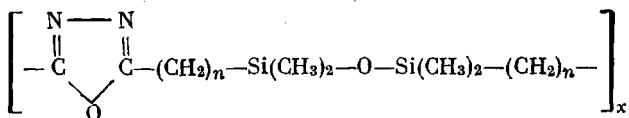
В последние годы все большее развитие получают работы по синтезу и исследованию полимеров, в которых основная цепь содержит неорганические и органические фрагменты. К таким полимерам относятся кремнийорганические полибензимидазолы, полиамиды, полигидразиды, полиацилсемикарбазиды, полиуреилены и др. [1—8]. Представляло интерес получить полимеры, в которых в основной цепи наряду с силоксановыми звеньями находились бы 1,3,4-оксадиазольные циклы.

Исходными соединениями для синтеза полисилоксан-1,3,4-оксадиазолов служили кремнийорганические полигидразиды



($n=3,10$), полученные нами ранее [7] из 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис-(карбоксиалкил) дисилоксанов и гидразина.

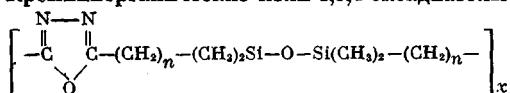
Термической обработкой полисилоксангидразидов в вакууме получены кремнийорганические поли-1,3,4-оксадиазолы



Образование полисилоксан-1,3,4-оксадиазолов было подтверждено данными элементного и ИК-спектрального анализов. ИК-спектры обнаруживают исчезновение полос поглощения карбонила гидразидных групп в области 1600 см^{-1} и полос, характерных для группы NH в области 3200 см^{-1} . Новые максимумы появляются в области 1500 см^{-1} (колебания связи C=N в 1,3,4-оксадиазольном цикле) и 970 см^{-1} (колебания 1,3,4-оксадиазольного цикла). Полосы поглощения в области 1260 и 1080 см^{-1} — валентные колебания групп Si—CH₃ и Si—O—Si соответственно.

Переход от полисилоксангидразидов к полисилоксан-1,3,4-оксадиазолам сопровождается изменением свойств полимеров — повышением температуры размягчения и значительным уменьшением растворимости (таблица). Удельная вязкость 0,5%-ных растворов этих полимеров в смеси тетрахлорэтан — фенол (3 : 1)+2% α -пинена составляет 0,16—0,18 при 20° .

Кремнийорганические поли-1,3,4-оксадиазолы



n	Выход, %	T. разм- мягч., $^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{уд}}$	Потеря в весе (%) при T, $^\circ\text{C}$						Найдено, %		Вычислено, %	
				300	350	400	450	500		N	Si	N	Si
3	85	320—324	0,16	5	8	15	30	78	9,54	18,36	9,86	19,73	
10	90	>350	0,18	—	2	10	22	82	5,68	11,38	5,80	11,69	

Кремнийорганические поли-1,3,4-оксадиазолы растворимы в *m*-крезоле, N-метилпирролидоне. В серной кислоте они растворяются с разложением.

По данным динамического ТГА на воздухе (скорость нагревания 5 град/мин) при 400° потеря в весе полимеров составляет 10—15%. Полисилоксан-1,3,4-оксадиазолы образуют из растворов эластичные пленки.

Экспериментальная часть

Исходные полисилоксангидразиды синтезировали из гидразина и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис-(карбоксиалкил)дисилоксана [7]; дважды переосаждали из раствора в ТГФ циклогексаном, промывали спиртом и сушили в течение нескольких часов при $100^\circ/3$ тор.

Полисилоксан-1,3,4-оксадиазолы получали следующим образом. В реакционную термостойкую трубку помещали 5 г полисилоксангидразида и нагревали до 180° в течение 2 час., а затем до 200 — $220^\circ/2$ тор. Продолжительность циклодегидратации составляла 6—10 час. в зависимости от строения исходных полисилоксангидразидов.

ИК-спектры полимеров снимали на спектрофотометре UR-10.

Поступила в редакцию
21 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. S. B. Speck, J. Organ. Chem., 18, 1689, 1953.
2. А. Д. Петров, Л. Х. Фрейдлин, Г. И. Кудрявцев, Т. А. Сладкова, В. М. Вдовина, Т. И. Шейн, Докл. АН СССР, 129, 1064, 1959.

3. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская, Высокомолек. соед., 1, 483, 1959.
4. Д. Н. Андреев, И. С. Охрименко, Г. С. Смирнов, И. М. Върбанова, Высокомолек. соед., А9, 1477, 1967.
5. H. Kovacs, A. Delman, B. Simmer, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2103, 1968.
6. Г. С. Гольдин, С. Н. Цуомо, Т. В. Щекина, В. П. Козюков, Высокомолек. соед., Б12, 307, 1970.
7. Г. С. Гольдин, С. Н. Цуомо, Т. В. Щекина, Н. С. Федотов, В. П. Козюков, Высокомолек. соед., Б14, 875, 1972.
8. Н. Я. Цукерман, А. Л. Клебанский, Т. Н. Пшеницына, Н. А. Боровиков, Г. А. Алексейчук, Н. В. Козлова, Высокомолек. соед., Б15, 16, 1973.

УДК 541.64 : 547.322

ДИ-(α -АЛКОКСИКАРБОНИЛ)- ИЗОПРОПИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТЫ КАК ИНИЦИATORЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

A. И. Кириллов, А. Д. Мольков, Л. Ф. Иванова

Широко используемые в качестве высокоактивных инициаторов радикальной полимеризации пероксидикарбонаты являются весьма нестабильными перекисными соединениями [1], при этом их активность находится в прямой зависимости от их термической неустойчивости [2].

Синтезированные недавно [3] ди-(α -алкоксикарбонил)изопропилпероксидикарбонаты $\text{ROOC}(\text{CH}_3)_2\text{CO(O)}\text{COOCO(O)}\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOR}$ (где R = $=\text{CH}_3$ (I); C_2H_5 (II); изо- C_3H_7 (III); C_6H_{13} (IV); цикло- C_6H_{11} (V)) отличаются от ранее описанных в литературе пероксидикарбонатов [1] высокой стабильностью при хранении и безопасностью при обращении с ними.

Представлялось интересным исследовать указанные пероксидикарбонаты в качестве инициаторов полимеризации винилхлорида (ВХ) и сравнить их с известными пероксидикарбонатами.

Экспериментальная часть

Синтез пероксидикарбонатов описан в [3]. Разложение перекисей в бензole и изопропиловом спирте (ИПС) с целью кинетических исследований проводили в приборе, описанном в [4] в атмосфере азота при концентрации пероксидикарбонатов 0,1 г-моль/л.

Определение количества CO_2 в продуктах распада проводили по методу [5], измененному следующим образом. Разложение проводили в ампуле объемом 20 см³ с боковым запаянным отводом. После термостатирования в течение заданного времени ампулы замораживали и присоединяли через отвод к поглотительной системе, состоящей из двух барботеров с $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Конец отвода обламывали и при медленном размораживании газы из ампулы просасывали через поглотитель при вакууме 30–40 тор. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ оттитровывали янтарной кислотой.

Концентрацию пероксидикарбонатов определяли иодометрически. Данные для построения кинетических кривых полимеризации ВХ в массе получали методом дилатометрии [6].

Результаты и их обсуждение

Спонтанный распад ди-(α -алкоксикарбонил)изопропилпероксидикарбонатов в индифферентных растворителях протекает с небольшой скоростью по сравнению с распадом известных пероксидикарбонатов. Так, период полураспада τ в бензole при 60° для перекисей I и II составляет 4–6 час., в