

Пропускание CO в раствор комплекса, полученного в атмосфере воздуха. В раствор комплекса полимера с гемом, полученного ранее на воздухе, пропускали CO, снимали спектр этого раствора в видимой области и сравнивали его со спектром раствора комплекса полимер — гем, полученного в атмосфере воздуха и со спектром раствора, полученного в атмосфере CO.

Использовали гемин, очищенный и выделенный по методике Фишера [15].

Получение комплекса с белком. В раствор белка (инсулин, глобулин) концентрации 1–5% добавляли щелочной раствор гемина, и затем доводили раствор до нейтрального pH.

Получение комплекса гемина с ПМАК. Навеску ПМАК растворяли в 5 мл 1 н. NaOH и добавляли навеску гемина (на 1 г-молль полимера 0,0017 г-моль гемина), полимер высаживали в ацетон, а затем комплекс промывали пиридином.

Спектры снимали на спектрофотометрах СФ-10 и «Specord» в кювете 1 см в диапазоне длин волн 300–750 нм.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Байер, П. Шретцман, Структура и связь, «Мир», 1969, стр. 273.
2. Ю. И. Скургатов, Диссертация, 1970.
3. Ю. С. Манойлов, С. Ф. Деркачев, Bibliogr. Haemotol., № 38, (part 2), 830, 1971.
4. Ch. Castro, J. Theor. Biol., 33, 475, 1971.
5. M. S. Wheby, B. O'Well, J. W. Crosby, Blood, 16, 1579, 1960.
6. L. Cornudella, F. Calset, Rev. Esp. Fisiol., 24, 183, 1968.
7. Ю. С. Манойлов, И. Г. Андрианова, И. М. Быстрова, Ю. В. Панкратов, Тезисы Всесоюзной конференции по вопросам создания новых кровезаменителей, Москва, 1971, стр. 124.
8. M. Tohjo, K. Shibata, Arch. Biochem. and Biophys., 103, 401, 1963.
9. J. H. Wang, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3168, 1958.
10. M. Hatano. Chemistry and Chem. Ind. (Chem. Soc. Japan), 18, 926, 1965.
11. W. Scheler, P. Pohr, R. Pomerening, J. Behlke, Europ. J. Biochem., 13, 77, 1970.
12. Дыхательные ферменты, под ред. В. А. Энгельгардта, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 225.
13. Hemes and Hemoproteins, Ed. T. Ionetani, B. Chance, N. Y., 1966.
14. C. G. Overberger, N. Vorcheimer, J. Amer. Chem. Soc., 85, 951, 1969.
15. Г. Фишер, Синтез органических препаратов, 3, 141, 1952.

УДК 541.(64+24):547.1'128

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

B. П. Давыдова, З. С. Лебедева, А. В. Карлин

В опубликованных ранее работах по МВР линейных полисилоксанов обсуждался характер изменения МВР полидиметилсилоxанов, полученных при различных условиях полимеризации октаметилциклотрасилюксана (D_4) [1, 2]. Нами изучен характер МВР эластомеров, полученных из органоциклических силиконов различного строения с анионными катализаторами — полисилоксандиолятами калия (ПСДК), натрия (ПСДН) и тетраметиламмония (ПСДА).

Методика полимеризации органоциклических силиконов с катализаторами анионного типа (полисилоксандиолятами щелочных металлов) аналогична приведенной в [3]. Полимеризацию органоциклических силиконов и сополимеризацию D_4 (92 мол.%) и 1,3,5- trimetil-1,3,5-trifenilциклотрисилоксана (A_3) (8 мол.%) проводили в блоке в атмосфере сухого аргона до конверсии циклосилоксанов, близкой к равновесной. Пробы эластомеров быстро охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали катализатор в растворе в метилэтилкетоне ионообменной смолой КУ-2. Переосажденные метанолом эластомеры высушивали в вакууме (табл. 1).

Фракционирование гомополимеров на основе A_3 и Φ_3 дробным осаждением выполняли по методу Алfreя и Марка [4]. Кривые МВР получали турбидиметрическим титрованием, детально описанным ранее [3].

Результаты изучения характера МВР эластомеров, полученных из органоцикlosилоксанов различного строения с катализаторами ПСДН, ПСДК и ПСДА, а также сополимера D_4 и A_3 , приведены в табл. 2.

При исследовании характера МВР гомополимеров D_3 , A_3 и Φ_3 мы установили, что радикалы у кремния существенно влияют на характер МВР эластомеров, полученных полимеризацией органоцикlosилоксанов с катализатором ПСДН (рисунок).

Таблица 1
Условия полимеризации органоцикlosилоксанов и их конверсия

Органоцикlosилоксан	Катализатор	Количество катализатора, вес. %	T, °C	Время, часы	Конверсия, %
D_3	ПСДН	0,01	120	13	92
Φ_3 *	»	0,01	120	5	95
A_3	»	0,01	120	5	95
D_4	ПСДК	0,01	140	4	85
D_4	ПСДА	0,005	100	2	85
D_3 **	»	0,005	75	0,5	88
92% $D_4+8\%$ A_3	ПСДК	0,01	140	6	85
92% $D_4+8\%$ A_3	ПСДА	0,05	100	4	85

* Φ_3 — трифтторпропилметил циклотрисилоксан.

** D_3 — гексаметилциклотрисилоксан.

Таблица 2

Молекулярные веса и показатели полидисперсности, вычисленные по кривым МВР методом Шульца*

Катализатор	Исходные органоцикlosилоксаны	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
ПСДН	D_3	444	169,0	2,62
»	Φ_3	690	348,0	1,98
»	A_3	1621	943,0	1,72
ПСДА	D_3	730	152,0	4,8
»	D_4	999	156	6,4
»	92% $D_4+8\%$ A_3	728	323-	2,25
ПСДК **	D_4	1148	157,0	7,3
»	D_4	717	181	3,96
»	92% $D_4+8\%$ A_3	832	355,0	2,35
»**	92% $D_4+8\%$ A_3	832	355,0	2,35

* Так как метод турбидиметрического титрования применен для сравнительных исследований, а не для определения точной формы кривой МВР, вычисленные молекулярные веса M_w и M_n не являются истинными. Однако показатель полидисперсности M_w/M_n можно считать достоверным.

** Проба после «дозревания», т. е. медленного охлаждения до комнатной температуры.

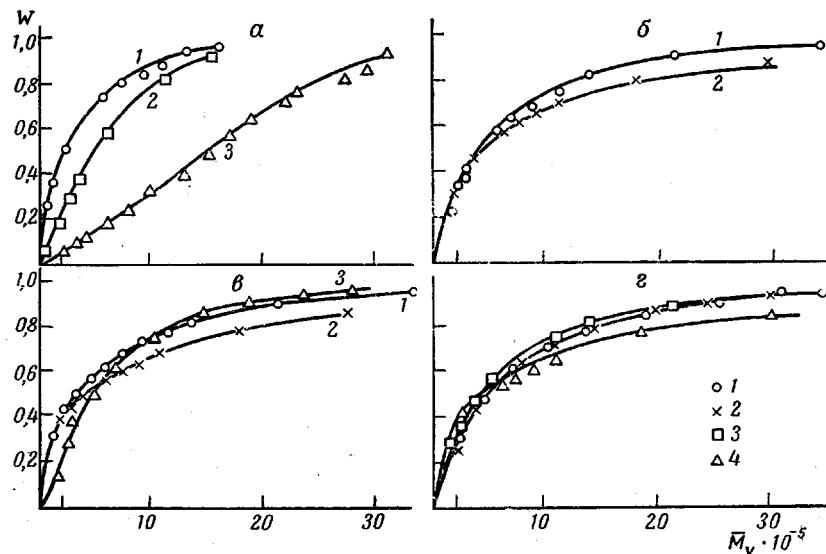
Наибольшим количеством высокомолекулярных фракций и однородностью отличается метилфенилсилоксановый гомополимер, полученный на основе A_3 , коэффициент полидисперсности которого равен 1,72.

Для полиметилфенилсилоксанового гомополимера характерно малое количество фракций M до $2 \cdot 10^5$, тогда как полидиметилсилоксановый эластомер имеет очень большой градиент интегральной кривой в области M до $1 \cdot 10^5$. Кривая МВР гомополимера на основе Φ_3 занимает промежуточное положение среди кривых МВР гомополимеров A_3 и D_3 .

Из трех использованных катализаторов наиболее активным является

термолабильный полисилоксандиолят тетраметиламмония: по литературным данным [4] он активнее калиевого в 50—150 раз. На рисунке, б даны кривые МВР эластомеров, полученных полимеризацией D_4 с ПСДК и ПСДА.

Увеличение активности катализатора приводит к повышению количества фракций со средним и высоким молекулярным весом и, следовательно, полидисперсности эластомера. Как видно из рисунка, в, размеры



МВР полисилоксанов: а: катализатор ПСДН, 1 — D_3 , 2 — Φ_s , 3 — A_3 ; б: D_4 , катализаторы: 1 — ПСДК, 2 — ПСДА; в: катализатор ПСДА, 1 — D_3 , 2 — D_4 . 3 — 92% D_4 +8% A_3 ; г: катализатор ПСДК, 1, 2 — 92% D_4 +8% A_3 (2 — после «дозревания»; 3, 4 — D_4 (4 — после «дозревания»)

цикла также влияют на МВР эластомеров. Эластомеры на основе D_4 имеют более широкий диапазон молекулярных весов, чем эластомеры на основе D_3 . По-видимому, они содержат фракции с молекулярным весом выше $3 \cdot 10^6$, которые не рассчитываются по калибровочным кривым, построенным нами для силоксановых каучуков и представляющим зависимость между суммарной весовой долей фракции полимера и молекулярным весом при различных объемных долях осадителя, поэтому нормирование кривых МВР для эластомеров на основе D_4 с катализатором ПСДК не представляется возможным, и расчеты по кривым имеют ориентировочный характер.

При сополимеризации D_4 и A_3 характер кривой МВР изменяется (рисунок, в). По нашим наблюдениям сополимеры D_4 и A_3 медленнее, чем полимеры D_4 , достигают постоянной конверсии и равновесного МВР, что согласуется с литературными данными [6] о ингибировании полимеризации одного мономера другим в результате образования цепей с малореакционноспособными группами. Из рисунка, г видно, что метилфенилсилоксановый полимер, содержащий 8 мол. % метилфенилсилоксановых звеньев, не подвержен «дозреванию», которое происходит при полимеризации D_4 с катализатором ПСДК [3] и заключается в сдвиге максимума дифференциальной кривой МВР в область более низких молекулярных весов и росте высокомолекулярного «хвоста».

По-видимому, фенильные радикалы у кремния затрудняют протекание межмолекулярных реакций передачи цепи с разрывом между связями Si—O—Si и концами растущих цепей.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
14 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Перцова, К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., A12, 1001, 1970.
2. В. П. Давыдова, З. С. Лебедева, Высокомолек. соед., B10, 401, 1968.
3. В. П. Давыдова, З. С. Лебедева, И. А. Грязных, Высокомолек. соед. A9, 226, 1967.
4. T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2319, 1943.
5. Z. Laita, P. Hlozek, B. Busek, M. Jelinek, J. Polymer Sci., C16, 669, 1967.
6. З. Лайта, М. Елинек, Высокомолек. соед., 5, 1268, 1963.

УДК 541.64:547.462.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЛИГОДИЕНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЯМИ

**З. П. Чиркова, Л. А. Галата, Л. С. Кофман,
В. В. Чириков, Н. А. Петров, Ю. П. Бауческий**

Олигодиены с концевыми карбоксильными группами относятся к числу тех материалов, на основе которых можно синтезировать ценные для народного хозяйства полимерные материалы, например резины с регулярно построенной пространственной сеткой [1]. В качестве агентов структурирования таких олигомеров рекомендуются азиридиновые и эпоксидные соединения. Однако детальное описание процесса структурирования олигомерных карбоновых кислот эпоксидами в литературе практически отсутствует. Предполагается [2], что при использовании бифункциональ-

Характеристика исходных продуктов

Наименование	Содержание эпоксидных групп, вес. %	\bar{M}_n (эбулиоскопия)	Функциональность	$[\eta]^{25^\circ}$, пузы
ОБДК		3060	1,9	220
ЭД-5	20,7	416	2,0	—
ПОПЭ-1	14,85	610	2,1	—
ПОПЭ-2	10,5	980	2,4	2,97
ПОПЭ-3	6,96	1420	2,3	5,25
Оксилин-5А	14,5	1100	3,7	—

ных эпоксиединений структурирование происходит в две стадии: удлинение цепи за счет реакции карбоксильных и эпоксидных групп с последующим пространственным спшиванием при взаимодействии образующихся на первой стадии спиртовых гидроксильных групп.

Для определения оптимальных условий синтеза на основе карбоксил-содержащих олигомеров эластомеров с минимальным содержанием золь-фракции исследовали реакцию олигобутадиендицарбоновой кислоты (ОБДК), содержащей 2,8 вес. % карбоксильных групп, в присутствии катализаторов с эпоксидными смолами ЭД-5, оксилин-5А, полиоксипропиленполиэпоксидами (ПОПЭ).

Характеристики исходных продуктов приведены в таблице. Концентрацию карбоксильных групп определяли титрованием бензольного раствора олигомера 0,1 н. спиртовой щелочью, а эпоксидных групп — взаимодействием с соляной кислотой в растворе ацетона с последующим титрованием избытка кислоты спиртовой щелочью.

Реакцию структурирования проводили под вакуумом в колбе, снабженной мешалкой, термометром и сифоном для отбора проб реакционной массы. Глубину реакции контролировали во времени как по расходу групп COOH, так и по изменению равновесной степени набухания в бензоле α (%) и содержания золь-фракции S (%) в образцах реакционной массы.