

структур в таких системах (кристаллиты складчатого типа). Невозможность трансляционного перемещения цепей в предельно вытянутых образцах в связи с образованием кристаллитов только из вытянутых цепей обусловливает отличный характер подвижности радикал-зонда в таких системах.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
2 IX 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Бучаченко, А. Н. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973, стр. 347.
2. А. В. Лазарев, В. Б. Стрюков, Докл. АН СССР, 197, 627, 1971.
3. А. И. Кокорин, К. И. Замараев, Г. Л. Григорян, В. П. Иванов, Э. Г. Розанцев, Биофизика, 17, 34, 1971.
4. В. Б. Стрюков, Э. Г. Розанцев, А. И. Кашлинский, Н. Г. Мальцева, И. Ф. Тибаков, Докл. АН СССР, 190, 895, 1970.
5. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.

УДК 541.64 : 547.1'128

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА 1,3-ДИФЕНИЛТЕТРАХЛОРДИСИЛОКСАНА

*К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова,  
И. И. Малаева, А. Ю. Рабкина*

Ранее было показано [1, 2], что при кислотном гидролизе 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана с последующей поликонденсацией и полимеризацией в присутствии каталитических количеств KOH образуется полифенилсилесквиоксан (ПФС), которому соответствуют два уравнения:

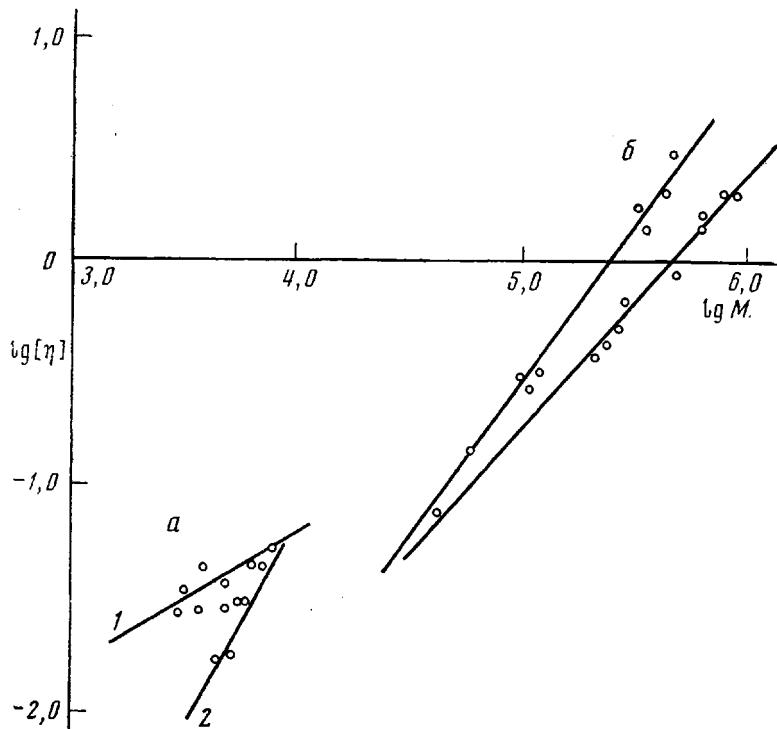


Рис. 1. Зависимость  $\lg [\eta]$  —  $\lg M$  в бензole при  $20^\circ$  для ПФСГ (a) и ПФС (b)

Марка — Куна — Хаувинка. Так, в бензole при 20° зависимости  $[\eta]$  от молекулярного веса имеют вид

$$[\eta] = 1,09 \cdot 10^{-7} \bar{M}_w^{1,48} ([\eta] = 0,14 - 0,21 \text{ дл/г} \text{ и } \bar{M}_w = (51 - 490) \cdot 10^5)$$

$$[\eta] = 2,14 \cdot 10^{-7} M_w^{1,16} ([\eta] = 0,075 - 3,8 \text{ дл/г} \text{ и } \bar{M}_w = (42 - 904) \cdot 10^3)$$

Различие в значениях  $a$  и  $K$  в этих уравнениях указывают, что, вероятно, при гидролизе и конденсации образуется набор олигомерных молекул различной структуры, последующая полимеризация которых приводит к образованию полимерных ПФС, макромолекулы которых различны по структуре.

Настоящая статья посвящена изучению гидродинамических и молекулярно-весовых параметров продуктов гидролиза (ПФСГ) 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана.

Гидролиз 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана проводили по [1]. 15 фракций ПФСГ (таблица) получали дробной экстракцией в системе: растворитель — бензол (5%-ный раствор), осадитель — гептан, при 20°.  $\bar{M}_n$  определяли на Dampfdruck Osmometer (фирма «Knaus») в бензole при 45°. Характеристическую вязкость измеряли в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем в бензole при 20°. Значения  $[\eta]$  рассчитаны из  $\eta_{ud}/c$  для 5—6 различных концентраций с раствора полимера на ЭВМ.

Фракционирование олигомерного ПФСГ ( $\bar{M}_n = 3500$ ,  $[\eta] = 0,027 \text{ дл/г}$ ) позволило разделить ПФСГ не только по молекулярным весам, но и по структурам макромолекул. Как видно из рис. 1, на котором нанесены

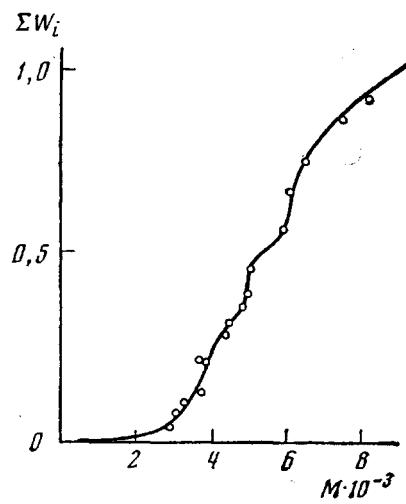


Рис. 2. Интегральная кривая распределения ПФСГ по молекулярно-весу

#### Значения $[\eta]$ , $W_i$ и $M_n$ для ПФСГ

Фракция, №	Весовая доля $W_i$ фракции	$\Sigma W_i$	$\bar{M}_n$	$[\eta]$ , дл/г (бензол, 20°)
1	0,0617	0,0308	3000	$0,027 \pm 0,004$
2	0,0341	0,0787	3200	$0,034 \pm 0,005$
3	0,0142	0,1028	3300	—
4	0,0497	0,1347	3700	$0,027 \pm 0,005$
5	0,1160	0,2176	3900	$0,041 \pm 0,002$
6	0,0201	0,2856	4400	—
7	0,0486	0,3200	4400	$0,0165 \pm 0,005$
8	0,0259	0,3572	4850	$0,037 \pm 0,005$
9	0,0503	0,3953	4950	$0,027 \pm 0,004$
10	0,0687	0,4548	5050	$0,047 \pm 0,004$
11	0,1567	0,5675	5950	$0,029 \pm 0,005$
12	0,0393	0,6650	6050	$0,029 \pm 0,018$
13	0,0919	0,7476	6410	$0,041 \pm 0,004$
14	0,1248	0,8506	7400	$0,043 \pm 0,006$
15	0,0982	0,9003	8060	$0,052 \pm 0,006$

в двойных логарифмических координатах значения  $[\eta]$  и  $\bar{M}_n$ , можно выделить два типа точек, характеризующихся различными параметрами  $a$  и  $K$  в уравнении Марка — Куна — Хаувинка. Прямой 1 соответствует уравнение вида  $[\eta] = 2,89 \cdot 10^{-5} M^{0,58}$ , прямой 2 —  $[\eta] = 3,13 \cdot 10^{-6} M^{1,85}$ .

Найденное значение  $a = 1,85$  для фракций (рис. 1, прямая 2) говорит о том, что такие макромолекулы обладают большой скелетной жесткостью.

Интегральная кривая МВР имеет несколько максимумов, правда не очень четко выраженных (рис. 2).

Таким образом, проведенные исследования показали, что уже при гидролизе 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана (т. е. на первой стадии получения ПФС) образуются олигомерные соединения, имеющие в своем составе молекулы, по крайней мере, двух типов структур. Однако, как видно из полученных данных, значения параметра  $a$  и  $K$  в уравнении Марка — Куна — Хаувинка для ПФСГ не совпадают со значениями  $a$  и  $K$  для конечных полимерных продуктов (рис. 1), полученных конденсацией и последующей полимеризацией продуктов гидролиза 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана в присутствии KOH [1]. Вероятно, молекулы олигомерного ПФСГ претерпевают определенные структурные изменения и в процессе конденсации, что явится предметом дальнейших исследований.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 IX 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, В. Н. Емельянов, Т. А. Ларина, А. Ю. Рабкина. Высокомолек. соед., А14, 2246, 1972.
2. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Т. А. Ларина, А. Ю. Рабкина, Е. М. Белавцева, Е. С. Оболонкова, Высокомолек. соед., Б16, 913, 1974.

УДК 541.64 : 547.538.141 : 539.124

### КОНСТАНТЫ ИНГИБИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА И ЭФФЕКТИВНЫЕ СЕЧЕНИЯ ДИССОЦИАТИВНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ ИЗОМЕРНЫХ НИТРОТОЛУОЛОВ

Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, Р. Р. Файзуллов,  
И. И. Фурлей, В. И. Хвостенко

Ранее нами сообщалось, что ингибирующая активность  $\alpha$ -алкилнитритов при радикальной полимеризации (константы ингибиования) коррелирует со значениями эффективного сечения диссоциативного захвата электронов молекулами этих соединений, измеренных методом масс-спектроскопии отрицательных ионов [1]. В данной работе приведен еще один пример подобной корреляции для другого класса ингибиторов — изомерных нитротолуолов. Константы ингибиования определяли при полимеризации стирола и MMA.

MMA и стирол очищали от стабилизатора обычными методами [2]. Для полимеризации использовали фракции с т. кип: MMA 42 град/100 тор, стирол 70 град/60 тор. Дибензоил (ДБ) многократно перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянного веса; т. пл. 95°. Нитротолуолы (НТ) дважды перегоняли в вакууме; для исследования использовали фракции с т. кип: о-НТ 100 град/10 тор; м-НТ 106 град/10 тор; п-НТ 103 град/10 тор.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрически. Использовали дилатометр из молибденового стекла. Полимеризацию проводили в термостатах, температуру в которых поддерживали с точностью  $\pm 0,05^\circ$ . Для возбуждения фотополимеризации использовали свет лампы ПРК-2, фильтрованный через молибденовое стекло. Лампа находилась на расстоянии 14 см от дилатометра и работала в стабилизированном режиме.

Константы ингибиования определяли методом пост-эффектов [3] в соответствии с уравнением:  $\ln(w_c/w_t) = k_{\text{инг}} [Z] t$  ( $w_c$  и  $w_t$  — скорости стационарной полимеризации и полимеризации в момент времени  $t$  после прекращения сбручивания с ветвенно,  $[Z]$  — концентрация ингибитора;  $k_{\text{инг}}$  — константа ингибиования).