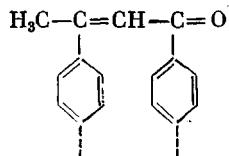


Таблица 2

Термоокислительная стабильность спитого полиимида и модельных соединений

Соединение	Температура (°C) потери веса	
	3%-ной	5%-ной
Спитый полиимид, полученный из БАИ 3 (табл. 1)	399	418
	427	442
	437	444
	403	414
	259	274
	250	295

легко окисляющихся ненасыщенных структур типа



Образование последних связано со ступенчатым характером процесса поликликотримеризации ацетилароматических соединений.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССРПоступила в редакцию
20 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Я. М. Паушкин, J. Polymer Sci., C 4, 1481, 1963.
- H. O. Wirt, W. Kern, E. Schmitz, Makromolek. Chem., 68, 69, 1963.
- В. В. Коршак, М. М. Теляков, В. А. Сергеев, Высокомолек. соед., Б14, 800, 1972.
- М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Б. А. Зайцев, Л. А. Шибаев, Г. И. Храмова, Докл. АН СССР, 227, 370, 1976.

УДК 541.64:539.199:547.1'128

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ
В ОЛИГОДИМИЛМЕТИЛ- β -ЦИАНЭТИЛСИЛОКСАНАХ

*И. А. Лавыгин, И. И. Скороходов, М. В. Соболевский,
Д. В. Назарова, О. В. Лейтан, Л. В. Коновалова,
В. В. Стегамина*

Ранее нами [1] был предложен подход к оценке влияния заместителей на характер межмолекулярных взаимодействий в кремнийорганических олигомерах и внутримолекулярную подвижность олигомерных молекул, основанный на расчетах энергии межмолекулярного взаимодействия и поверхности энтропии по температурным зависимостям поверхностного натяжения и плотности олигомеров.

Возможности этого подхода были проиллюстрированы на примере двух типов олигомеров: диметилсилапентилсилоксанов и диметилперфтор-

Физико-химические свойства олигодиметилметил- β -диазиэтилсилоанов

Олигомер, №	Шифр оли- гомера *	Мол. масса		Мол. мас- са звена	d_{4}^{20} , $\text{г}/\text{см}^3$	$\frac{dd}{dt} \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^4$, ерад^{-1}	v_{20} , сст	σ_{20} , $\text{эрд}/\text{см}^2$	$\frac{d\sigma}{dt} \cdot 10^2$	E_v	E_σ	S_σ , $\text{кал}/\text{моль}\cdot$ град
		найден- ная **	вычис- ленная								$\text{ккал}/\text{моль}$		
1	MD ₂₄ M	—	1950	74,66	0,9557 [4]	8,81	9,6	35 [4]	20,00 [4]	6,86	—	4,43	1,73
2	MD _{23,5} X _{2,5} M	2300	2187	78,12	0,9732	8,26	8,8	45	21,62	7,01	3,5	4,86	2,26
3	MD ₂₁ X ₄ M	2250	2171	80,43	0,9821	7,71	8,1	61	22,13	6,69	4,1	5,06	2,14
4	MD ₁₅ X ₇ M	2050	2066	86,10	0,9980	8,02	8,3	95	22,91	7,00	4,6	5,42	2,31
5	MD ₉ X ₉ M	1800	1847	92,39	1,0497	7,14	7,0	265	25,31	8,24	5,2	6,07	2,88
6	MD ₂₀ M	2400	2425	110,24	1,1084	6,02	5,6	990	32,87	17,56	6,6	8,55	7,13

* M = —O_{0,5}Si(CH₃)₃; D = —OSi(CH₃)₂; X = —OSi(CH₃)(C₂H₄CN).

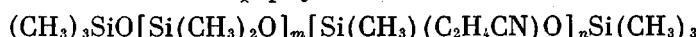
** Найдено осмометрическим методом.

пропилбутироксисилоксанов. Было показано, что в первом случае возрастание уровня межмолекулярного взаимодействия с увеличением содержания силациклогексилсилоксовых звеньев в молекуле обусловлено в основном увеличением жесткости цепи молекулы, вызванным присутствием в них звеньев, затрудняющих реализацию спиралеобразной конформации, присущей ПДМС, из-за чего увеличивается вероятность межмолекулярной компенсации диполей силоксановой связи. Во втором случае наличие метилперфторпропилсилоксовых звеньев в составе олигомера, не влияя существенно на гибкость молекулы, приводит к увеличению уровня межмолекулярного взаимодействия вследствие развития в жидкости флюктуационной сетки лабильных межмолекулярных связей между полярными группировками этих звеньев.

В настоящей работе в том же плане проведено исследование ряда кремнийорганических олигомеров, содержащих в цепях молекул метил- β -цианэтилсилоксовые звенья.

Интерес к этим олигомерам был вызван ярко выраженной полярностью цианэтильной группировки при ее относительно небольшом объеме.

Химический состав и структура исследованных в настоящей работе соединений соответствовали формуле



Распределение диметилсилоксовых D и метил- β -цианэтилсилоксовых X звеньев в молекуле было среднестатистическим. Величины m и n указаны в таблице.

Плотность d олигомеров определяли пикнометрически, а вязкость ν — в капиллярном вискозиметре. Поверхностное напряжение σ олигомеров 2—4 определяли методом максимального давления в газовом пузырьке по методике [2], а олигомеров 5 и 6 ввиду их высокой вязкости — методом висячей капли. В последнем случае для расчета σ использовали таблицы Фордхэма [3]. Измерение σ обоими методами дало близкие результаты (максимальное расхождение не превышало 0,1 эрг/см²).

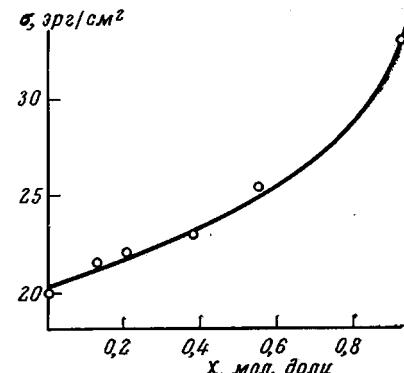
Температурная зависимость d и σ была определена в интервале 20—80°, в котором обе величины оказались линейными функциями температуры.

Энергию межмолекулярного взаимодействия E_σ и поверхностную энтропию S_σ рассчитывали на моль звеньев усредненной молекулярной массы, как это было описано ранее [1].

Величины d , σ при 20°, их температурные коэффициенты и рассчитанные значения E_σ и S_σ приведены в таблице. Там же для сравнения представлены свойства ПДМС близкой степени полимеризации, вычисленные на основе литературных данных [4].

Из таблицы видно, что по мере возрастания содержания метил- β -цианэтилсилоксовых звеньев в молекуле олигомера плотность, вязкость, поверхностное напряжение и его температурный коэффициент увеличиваются, а температурный коэффициент плотности и коэффициент объемного расширения β — уменьшаются.

Как видно из рисунка, по мере увеличения содержания диметилсилоксовых звеньев поверхностное напряжение снижается, из чего следует, что эти звенья поверхностно-активны по отношению к метил- β -цианэтилсилоксизвеньям. Отсюда можно заключить, что, как и в случае метилперфторпропилсилоксанов, молекула олигомера в поверхностном слое принимает



Зависимость поверхностного напряжения от содержания метил- β -цианэтилсилоксовых звеньев

такую конформацию, которая обеспечивает выход на поверхность возможно большего числа диметилсиликсановых звеньев или метильных групп, тогда как β -цианэтилсиликсановые группы, обладающие полярными группировками, обращены внутрь жидкости.

С увеличением содержания в молекуле олигомера метил- β -цианэтилсиликсановых звеньев увеличивается энергия активации вязкого течения, энергия межмолекулярного взаимодействия и поверхностная энтропия аналогично тому, как это наблюдалось нами в случае метилперфторпропильтиоксанов [1]. Отсюда в соответствии с изложенными ранее соображениями [1] можно заключить, что введение в молекулу ПДМС метил- β -цианэтилсиликсановых звеньев приводит к повышению уровня межмолекулярного взаимодействия в основном благодаря образованию флоктуационной сетки связей между полярными группировками соседних молекул. Гибкость же цепи молекулы при этом, по-видимому, существенно не изменяется.

Таким образом, результаты настоящего исследования подтверждают полезность предложенного нами ранее подхода к оценке причин, приводящих к повышению уровня межмолекулярных взаимодействий в олигоорганосиликсанах при изменении их состава.

Авторы благодарят Н. А. Иванову за определение молекулярных масс олигомеров.

Поступила в редакцию
3 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Лавыгин, И. И. Скороходов, М. В. Соболевский, Д. В. Назарова, М. Б. Логарев, О. Н. Кудинова, Г. В. Воропаева, Высокомолек. соед., A18, '90, 1976.
2. O. K. Quayle, K. A. Smart, J. Amer. Chem. Soc., 66, 935, 1944.
3. S. Fordham, Proc. Roy. Soc., 194, 1, 1948.
4. H. W. Fox, P. W. Taylor, W. A. Zisman, Industr. and Engng Chem., 39, 1401, 1947.

УДК 541.64:536.63

ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПОЛИКАРБОНАТА

Г. Я. Земляной, В. П. Дущенко

В данной работе проведено изучение температурной зависимости удельной теплоемкости $C_p(T)$ отечественного поликарбоната (ПК) марки «дифлон» в области температур перехода в высокоэластическое состояние и плавления при различной степени кристалличности α .

Экспериментальному исследованию подвергали нефракционированный полимер с различными молекулярными массами. Образцы готовили из порошка прессованием при 540° К и давлении 200 ат с последующим отжигом их в вакууме (10^{-2} тор) при 463° К. Время отжига варьировали от 2 до 11 суток. α определяли дилатометрическим методом в спирте по кварцевому эталону. Молекулярные массы исходных порошков рассчитывали по характеристической вязкости раствора полимера в метиленхлориде с помощью уравнения Штаудингера – Куна [1].

Как показали опыты, время кристаллизации для получения минимальной, обнаруживаемой дилатометрически, и максимальной кристалличности сильно зависит от M . Так, в диапазоне $M=20\,000$ –35 000 при температуре кристаллизации, равной 463° К, в первом случае оно меняется от нескольких часов до нескольких суток, во втором – от нескольких суток до нескольких десятков суток.

Для измерений теплоемкости при различных температурах в динамическом режиме использовали один из вариантов метода теплового анализа [2, 3]. Разогревание образцов осуществляли равномерно со скоростью 2,7 град/мин. Случайные отклонения измеряемой величины в условиях каждого опыта не превышали 0,5%.