

позволяет заключить, что наблюдаемое методом ЯМР различие в поведении ТЭП и механической смеси обусловлено наличием в ТЭП переходного слоя на границе раздела фаз.

Так как степень самоассоциации жестких блоков в ТЭП рассматриваемого типа должна быть весьма высокой [1], можно предположить, что взаимопроникновение фаз в данном случае весьма незначительно и переходный слой в этих системах формируется главным образом за счет снижения подвижности участков цепей олигодиена, находящихся вблизи границы раздела фаз, вследствие ограничения их конфигурационной энтропии. Вторая характерная для исследованных ТЭП область релаксации наблюдается в интервале температур 80—100° и сопровождается резким уменьшением интенсивности широкой компоненты сигнала ЯМР этих систем вплоть до ее полного исчезновения (рис. 4). В этом же интервале температур происходит изменение  $\delta_n$  линейного полиуретана на основе ДЭГ и 2,4-ТДИ (рис. 3), свидетельствующее о том, что данная область релаксации соответствует развитию молекулярного движения в пределах микроассоциатов жестких блоков ТЭП.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
4 V 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Block-copolymers, London, 1973.
2. А. Г. Синайский, Е. А. Сидорович, М. Б. Шур, О. Н. Саракуз, Сб. Уретановые эластомеры, «Химия», 1971.
3. У. Серенсон, Т. Кемпбелл, Препартивные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 138.
4. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974.

УДК 541.64 : 547.1'128

### О РАВНОВЕСНЫХ МОЛЬНЫХ КОНСТАНТАХ ЦИКЛИЗАЦИИ НИЗШИХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЦИКЛОВ

*Б. И. Панченко*

Исследование состава равновесных систем цикл—линейный полимер дает информацию о конформационных свойствах цепи. Равновесные мольные константы циклизации ненапряженных циклов  $K_x$  в принципе должны отражать распределение пространственных конформаций цепи, состоящей из  $x$  структурных единиц, меру ее «гибкости». Для полидиметилсилоксановых циклов значения  $K_x$  определены исключительно на системах, приведенных в состояние равновесия с помощью реакций, протекающих по полимеризационному механизму [1—5]. Так, значения  $K_x$  ( $x$  — число диметилсилоксановых звеньев в цикле), полученные в том случае, когда к равновесному состоянию приходят путем полимеризации октаметилциклотетрасилоксана под влиянием  $H_2SO_4$  или полидиметилсилоксандиолята калия (25—178°,  $M_n$  ациклической части до 10<sup>6</sup>), для  $x = 4, 5, 6$  и 7 равны соответственно 0,17—0,19; 0,09—0,11; 0,033 и 0,007—0,009 [1, 3—5].

Представляло интерес определить  $K_x$  в системе с иным механизмом установления равновесия и другим строением концевых групп. Мы нашли, что для системы циклосилоксаны —  $\alpha\omega$ -дихлорполидиметилсилоксаны (20°,  $M_n$  ациклической части равна 3200), приведенной в состояние рав-

новесия под влиянием насыщенной соляной кислоты по реакциям гидролитической поликонденсации, значения  $K_x$  практически такие же, как и указанные выше (соответственно 0,17; 0,10; 0,034 и 0,008).

Таким образом, значение  $K_x$  не зависит от механизма реакций обмена связей Si—O, протекающих в равновесной системе, и подтверждается указанная в работах [1—3] независимость  $K_x$  от температуры процесса и  $\bar{M}_n$  линейной фракции (по крайней мере в пределах, указанных выше). Следовательно, у полидиметилсилоксанов равновесные мольные константы циклизации низших циклов характеризуют вероятность замыкания цепи, определяемую ее геометрией и конформационной статистикой.

Следует отметить, что процедура нахождения  $\bar{M}_n$  (и соответственно  $K_x$ ) в изучавшейся нами поликонденсационной системе значительно проще, чем в полимеризационных [1—5].

Смесь полидиметилцикло- и  $\alpha\omega$ -дихлорполиметилсилоксанов, полученная гидролизом диметилдихлорсилана-реактификата (99,97% основного вещества) в среде насыщенной соляной кислоты, приводили в равновесное состояние перемешиванием реакционной смеси в течение 25 ч. при  $20 \pm 1^\circ$  и объемном соотношении силоксановой и водной фаз 1,0 : 2,8. Ход процесса контролировали газохроматографическим анализом силоксановой фазы на содержание циклов (погрешность  $\pm 5$  отн. %). Доля циклических молекул (до  $x = \infty$ ) при равновесии вычисляли, исходя из данных анализа и экстраполяционных данных работы [6],  $\bar{M}_n$  определяли по содержанию концевых атомов Cl в линейной части [7];  $K_x$  рассчитывали по формуле  $K_x = c_x(1 - 1/\bar{P}_n)$  ( $c_x$  — мольная концентрация цикла,  $\bar{P}_n = \bar{M}_n/74$  — среднечисленная степень поликонденсации линейных молекул).

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию  
7 V 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Carmichael, R. V. Winger, J. Polymer Sci., A3, 971, 1965.
2. J. B. Carmichael, J. Heffel, J. Phys. Chem., 69, 2218, 1965.
3. J. B. Carmichael, J. Macromol. Sci., C1, 207, 1967.
4. J. A. Semlyen, P. V. Wright, Polymer, 10, 543, 1969.
5. P. V. Wright, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 51, 1973.
6. P. V. Wright, J. A. Semlyen, Polymer, 11, 462, 1970.
7. Б. И. Панченко, В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский. Высокомолек. соед., A11, 438, 1969.

УДК 541(64 + 24) : 539.55

#### ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА РАЗЛИЧНОЙ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ

Г. Д. Панова, Л. И. Мясникова, Д. Н. Емельянов,

А. В. Рябов

В зависимости от молекулярно-массового распределения (ММР) вязкостное поведение полимеров различно [1, 2]. Влияние характера ММР на реологические свойства полимеров наиболее подробно изучено для ПС, полиолефинов и т. д. [3, 4]. Однако подобные сведения для такого важного полимерного объекта как ПММА весьма ограничены [5, 6].

Ранее нами изучены некоторые реологические свойства расплавов ПММА, синтезированного в разных условиях, в зависимости от температуры, молекулярной массы и ММР [6]. Однако использование в работе [6]