

Хлорметилгентаметилциклотетрасилоксан получали по методике [4] хлорированием октаметилциклотетрасилоксана сухим хлором при облучении мощной электролампой; при 45—50° реакция проходит за 3—4 часа. Реакционную смесь продували азотом, промывали холодной водой до нейтральной реакции, сушили  $\text{CaCl}_2$  и разогревали. Получали продукт с т. кип. 96—97°/15 *morr*,  $n_D^{20}$  1,4160,  $d_4^{20}$  1,0475; лит. данные: т. кип. 89—90°/10 *morr*,  $n_D^{20}$  1,4158,  $d_4^{20}$  1,0444 [4].

Найдено: %: С 28,65; Н 6,73; Cl 11,63; Si 33,98.  $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{Si}_4\text{ClO}_4$ . Вычислено, %: С 29,02; Н 7,00; Cl 10,71; Si 33,93.

Таблица 3

**Сополимеризация хлорметилгентаметилциклотетрасилоксана ( $M_1$ )  
с октаметилциклотетрасилоксаном ( $M_2$ )**

Состав исходной смеси, моли		$T, ^\circ\text{C}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , вес. %	Время, часы	Выход, %	$\eta_{\text{уд}}$ (0,5-ный раствор в толуоле, 25°)	Найдено, %			
$M_1$	$M_2$						С	Н	Cl	Si
1	0	96	0,8	8	82,1	0,176	—	—	—	—
1	1	96	0,8	12	58,9	0,25	31,40	6,97	5,72	37,11
1	1	60	0,8	16,5	43,5	1,46	31,65	7,26	36,84	—
1	1	50	0,8	22,5	40,8	0,32	30,79	7,51	6,00	35,56
2	1	60	8	3	67,0	0,095	30,66	7,29	5,71	35,74
2	1	То же	0,8	11	70,7	0,40	30,05	7,43	8,02	35,32
2	1	»	0,8	16,5	38,7	0,64	30,15	7,18	8,11	—
3	1	»	0,8	12,5	63,4	0,21	30,48	7,46	6,99	34,06
3	1	»	0,8	20,5	89,2	0,54	30,56	7,27	8,29	34,94
3	4	»	0,8	11,5	69,6	0,35	30,66	7,48	8,14	34,74
							30,00	7,38	9,13	33,60
							29,72	7,26	9,25	33,60
							30,48	7,51	8,01	34,85
							30,43	7,55	8,30	34,70
							31,10	7,80	6,24	35,35

Полимеризацию хлорметилгентаметилциклотетрасилоксана и его сополимеризацию с октаметилциклотетрасилоксаном проводили в массе при перемешивании с 0,8 вес.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 50, 60 и 96° до падения полимера на мешалку, затем еще выдерживали 3—4 часа. Полимер растворяли в бензоле, отмывали от катализатора, сушили  $\text{CaCl}_2$  и переосаждали в метанол. Выход и состав сополимеров приведены в табл. 3.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- Пат. США 3021297, 1962; Chem. Abstrs., 56, 13105, 1962.
- Пат. США 2512924, 1950; Chem. Abstrs., 44, 9978, 1950.
- К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., 3, 1554, 1961.
- B. H. Kriebel, J. R. Elliott, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2291, 1946.

УДК 541(64 + 42)

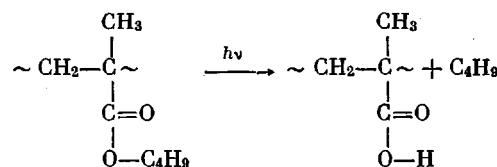
**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА РЕАКЦИОННУЮЮ СПОСОБНОСТЬ БУТОКСИЛЬНЫХ ГРУПП СОПОЛИМЕРА БУТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

*С. П. Ермилов*

В настоящее время имеется ряд фактов, показывающих, что реакционная способность функциональных групп полимеров зависит от их конформационного и конформационного состояний [1, 2]. Изменяя конформационное или конформационное состояние функциональной группы, можно воздействовать на ее реакционную способность и, если разрушение полимера определяется этой группой, влиять на его стабильность.

Для исследования был использован линейный сополимер бутилметакрилата с 5% метакриловой кислоты (смола БМК-5); кислотное число — 25,5 мг КОН/г (0,48 моль/л), бутоксильное число (расчетное) — 49,5% (7,1 моль/л),  $T_c \sim 40^\circ$  [3]. Исследование проводили на свободных пленках толщиной 3–10 мкм, полученных из 3%-ного раствора (растворитель — смесь 30% ацетона и 70% бутилацетата по объему). Раствор полимера выливали на полированную стеклянную плиту, установленную горизонтально, и разглаживали линейкой. Пленку сушили на воздухе при  $20^\circ$  не менее 12 час. После отделения от подложки пленку выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение 1 суток. Термообработку полимера проводили в термосхалфу при  $70^\circ$ . Фотооблучение полимера производили лампой ДРШ-1000, питаемой от стабилизированного источника СИСП ДРШ-1000 [4], с интенсивностью лампы, измеренной ферриоксалатным актинометром [5],  $7,3 \cdot 10^{16}$  квант/см<sup>2</sup>·сек. Кислотное число определяли по методике [6]. Анализ бутоксильных групп проводился по методике [7], относительная ошибка которой не превышает 5%.

Известно [8, 9, 10], что основным процессом при фоторазрушении полибутилметакрилата является распад сложноэфирной связи с образованием звена метакриловой кислоты и выделением бутена



Поэтому за распадом боковой цепи можно следить как по уменьшению количества бутоксильных групп, так и по увеличению кислотного числа сополимера. Исходя из увеличения кислотного числа до  $\sim 1$  моль/л, с достаточной точностью можно рассчитать долю оставшихся бутоксильных групп в полимере ( $\varphi$ , %)

$$\varphi = \left( 1 - \frac{[K] - [K]_0}{[B]_0} \right) \cdot 100,$$

где  $[K]_0$  и  $[K]$  — соответственно исходная и текущая концентрация кислотных групп в образце, моль/л;  $[B]$  — исходная концентрация бутоксильных групп в образце, моль/л.

Результаты исследования, приведенные на рис. 1 и 2, показывают, что бутоксильные группы в пленке полностью не определяются, и что их «определенное» количество зависит от условий получения и обработки полимера.

Определение бутоксильных групп происходит при взаимодействии иодистоводородной кислоты с алcoxильной группой [7]. Можно предположить, что бутоксильная группа в полимере находится в двух конформациях, переходящих одна в другую, причем только в одном случае эта группа анализируется. Тогда результаты эксперимента становятся объяснимыми.

Как видно из рис. 1, определяемое количество бутоксильных групп растет при прогревании полимера. Учитывая, что температура стеклования сополимера БМК-5 составляет  $\sim 40^\circ$ , предположение о переходе бутоксильных групп при прогревании к новому, по сравнению с условиями формирования пленки, равновесному состоянию представляется убедительным. Подтверждением этого служит результат, полученный в работе [11], где прогревание осуществляли в течение 4 час. при  $56^\circ$ . Из рис. 1 видно, что данные работы [11] хорошо совпадают с нашими экспериментальными данными.

То, что количество определяемых бутоксильных групп зависит от характера растворителя (ацетон или смесь ацетон — бутилацетат) (рис. 1), свидетельствует о различном конформационном состоянии этих групп в пленках, полученных из разных растворителей. Это предположение подтверждается тем, что в промышленной смоле (гранулы) бутоксильные группы определяются полностью.

Изменения бутоксильного числа, приведенные на рис. 2, показывают, что не только нагревание, но и облучение переводят их в определяемое состояние. Однако под действием света происходит также распад сложноэфирной группы, что приводит к уменьшению бутоксильного числа. Изменив кислотное число, можно рассчитать оставшееся количество бутоксильных групп. Сопоставляя эти данные с прямым измерением бутоксильных групп, видно (рис. 2), что доля «неопределеняемых» бутоксильных групп

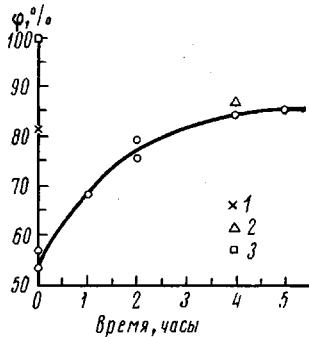


Рис. 1

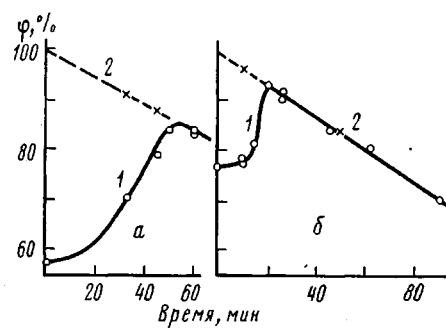


Рис. 2

Рис. 1. Влияние времени прогревания пленок при 70° на «определенное» количество бутоксильных групп φ:

1 — полимерная пленка, полученная из ацетонового раствора; 2 — данные работы [11] (время прогревания 4 часа при 56°); 3 — промышленный сополимер (гранулы)

Рис. 2. Зависимость «определеняемых» бутоксильных групп от времени облучения исходной пленки (а) и пленки, предварительно прогретой 2 часа при 70° (б); 1 — найдено, 2 — вычислено

по мере облучения падает, и через некоторое время все неразрушенные группы переходят в определяемое состояние.

Как известно, при поглощении света веществом происходит его разогрев, и, по-видимому, именно этим можно объяснить переход неопределляемых бутоксильных групп в определяемые при облучении, хотя не следует отрицать возможность их фотохимической активации.

Из рис. 2, б видно, что фоторазрушение предварительно прогретого полимера идет в 1,25 раза быстрее, чем непрогретого. Можно предположить, что это связано с конформационным состоянием бутоксильных групп сополимера.

Явление увеличения числа омыления смолы БМК-5 при фотостарении, обнаруженное в работе [12], можно также объяснить сдвигом конформационного равновесия. То, что химический анализ показал число омыления только 16 % от теории, подтверждает наличие неопределляемых сложноэфирных групп. Последующая термо- и фотообработка сополимера переводит их в определяемое состояние.

Описанные выше результаты показывают возможность исследования конформационного состояния боковых групп акриловых полимеров по химическому анализу аллоксильных групп и, с другой стороны, показывают необходимость усовершенствования методики [7] с целью количественного анализа аллоксильных групп в полимерах вне зависимости от их конформационного состояния.

Ярославское производственное  
объединение «Лакокраска»

Поступила в редакцию  
14 VII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

- Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967, гл. 3.
- Н. А. Платэ, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 58.
- Е. А. Каневская, А. М. Шепилов, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., A12, 1943, 1970.

4. В. П. Горбачев, И. В. Кринский, Д. И. Пащенко, Приборы и техника эксперимента, 1969, № 4, 131.
  5. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», 1968, стр. 625.
  6. Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1967, стр. 359.
  7. Методы анализа лакокрасочных материалов, «Химия», 1974, стр. 228.
  8. A. R. Monahan, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2381, 1966; 5, A-1, 2333, 1967.
  9. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 16.
  10. J. R. MacCallum, Polymer, 5, 213, 1964.
  11. Л. П. Крылова, И. С. Каличева, Г. И. Шемякина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1970, № 6, 46.
  12. М. И. Калякина, Диссертация, 1967.
- 

УДК 541.64 : 536.4

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

**В. В. Неделько, Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий,  
О. В. Ананьина**

Полиэтиленимин (ПЭИ), являясь полимером многоцелевого применения [1, 2], широко используется в ряде областей промышленности в качестве целевых добавок. Как эффективный флоккулянт полимер может применяться для очистки сточных городских и промышленных вод, при гидроакладке в горнодобывающей промышленности [3]. ПЭИ линейной структуры синтезирован сравнительно недавно [4], но, тем не менее, уже нашел практическое применение. В частности, некоторые производные полимера являются эффективными катализаторами ряда важных с научной и практической точки зрения химических реакций [5]. Вопросы правильного хранения, разумного применения (особенно в технологических процессах, связанных с высокими температурами) трудно решать без знания термической стабильности, состава продуктов и механизма термического разложения полимера. Данная работа является продолжением изучения термического разложения ПЭИ [6]. Линейный ПЭИ, имеющий более простое строение по сравнению с разветвленным полимером, представляет собой удобную модель для такого исследования.

Образцы линейного ПЭИ с молекулярной массой 13 000 синтезировали низкотемпературной (0—20°) полимеризацией этиленимина в водном растворе [4]. Линейная структура полимера подтверждается данными ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$  [7]. Образцы содержали примерно 25% кристаллизационной воды, которую удаляли вакуумной сушкой при 100° в течение 3—4 час. Обычная потеря веса составляла 25—26%, что соответствовало расчетному содержанию воды в полимере.

Кинетику термического разложения ПЭИ изучали термогравиметрическим методом по ранее описанной методике [6]. Продукты реакции анализировали на масс-спектрометре МХ1303 и хроматографе «Цвет-3» со стеклянной колонкой ( $l = 1,0 \text{ м}$  и  $d = 0,4 \text{ см}$ ) и пламенно-ионизационным детектором. В качестве носителя использовали целик-545, обработанный КОН. Носитель жидкой фазы — апиозон (20 вес.%). Газ-носитель (азот) подавали со скоростью 30 мл/мин. Температура колонки 85, испарителя 150°. В качестве растворителя использовали пиридин.

Кинетику термического разложения ПЭИ в инертной атмосфере (поток аргона или гелия) исследовали в интервале 280—334°. На рис. 1 приведены кинетические кривые выделения летучих продуктов распада. Часть веса полимера (7—10%) терялась в начальный момент пиролиза, что обусловлено, вероятно, удалением сохранившейся в ПЭИ влаги. Процесс до высоких степеней превращения ( $\approx 85\%$ ) характеризуется постоянной скоростью и, следовательно, описывается кинетическим уравнением