

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Sauer, R. S. Caba, *J. Macromol. Sci.*, **A3**, 1217, 1969.
 2. И. И. Перепечко, В. Е. Сорокин, *Физика твердого тела*, **13**, 932, 1971.
 3. П. Д. Голубь, И. И. Перепечко, *Акустич. ж.*, **19**, 619, 1973.
 4. A. Eisenberg, S. Reich, *Polymer Preprints*, **10**, 665, 1969.
 5. S. Reich, A. Eisenberg, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2847, 1970.
 6. R. Kosfeld, U. Mylius, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **250**, 1088, 1972.
 7. S. Clough, *J. Phys. Chem. Solids St. Phys.*, **4**, 1075, 1971.
-

УДК 541.64 : 539.19

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЛКИЛ (АРИЛ)ДИМЕТОКСИСИЛАНОВ

**К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Н. А. Емелькина,
И. И. Твердохлебова, И. И. Мамаева**

Ранее [1] была исследована кинетика радикальной полимеризации винилалкил(арил)диметоксисиленов (ВАДМС). Однако выходы некоторых поликарбосиленов после установления равновесного состояния мономер — полимер были низкими, в частности, конверсия метилвинилдиметоксилиана (МВДМС) составляла всего 9%.

Представляло интерес на примере МВДМС выяснить условия оптимального выхода поликарбосиленана как исходного продукта для синтеза поликарбосилюксанов лестничной структуры и в найденных оптимальных условиях синтезировать поликарбосилены с различными заместителями у атома кремния.

С целью нахождения оптимального выхода полимера был поставлен полный факторный эксперимент [2].

Исследовали три фактора, влияющие на процесс полимеризации: *A* — длительность процесса (до 375 мин.); *B* — температура полимеризации (125—175°); *C* — содержание инициатора перекиси трет. бутила (ПТБ) (0,5—2,5 вес. %).

В табл. 1 приведены константы скорости полимеризации МВДМС, рассчитанные на основании экспериментальных данных, $\eta_{уд}$ и ММ полученных полимеров. Изменение температуры и процентного содержания инициатора при полимеризации МВДМС несущественно влияют на ММ полимера. Из полученных данных видно, что повышение температуры на 25° увеличивает k_p приблизительно в 4 раза, а увеличение концентрации

Таблица 1

Константы скоростей полимеризации МВДМС и свойства продуктов, полученные в разных условиях

T, °C	ПТБ, %								
	0,5			1,5			2,5		
	$k_p \cdot 10^{-3}$, мин^{-1}	$\eta_{уд}$	ММ *	$k_p \cdot 10^{-3}$, мин^{-1}	$\eta_{уд}$	ММ *	$k_p \cdot 10^{-3}$, мин^{-1}	$\eta_{уд}$	ММ *
125	4,22	—	—	5,89	0,014	—	7,04	0,016	—
150	13,5	0,022	662	25,96	0,021	703	26,3	0,016	600
175	37,10	0,022	675	134,9	0,017	—	150,6	0,020	653

* Измерено по бромным числам.

Таблица 2

Сводные результаты дисперсионного анализа

Источник рассеяния	Сумма квадратов отклонений (СКО)	Степень свободы <i>f</i>	<i>S</i> ²	<i>F</i> _{эксп}	<i>F</i> _{теор}		Оценка существенности
					0,999	0,95	
<i>A</i>	20913,7	4	5228,43	208,71	5,61	2,61	в.с.
<i>B</i>	14877,5	2	7438,75	298,55	8,10	3,23	в.с.
<i>C</i>	6523,1	2	3261,55	130,20	8,10	3,23	в.с.
<i>AB</i>	6372,8	8	796,60	31,80	4,15	2,18	в.с.
<i>AC</i>	409,9	8	51,23	2,04	4,15	2,18	н.с.
<i>BC</i>	1776,3	4	444,08	17,72	5,61	2,61	в.с.
<i>ABC</i>	1162,4	16	72,65	2,90	3,29	1,93	—
СКО случайных воздействий (с.в.)	366,2	45	25,05 *	1	—	—	—
СКО общее	52401,9	.89	588,79	—	—	—	—

* Квадратичное отклонение $S = \sqrt{S_{\text{с.в.}}^2} = 5,02$; коэффициент вариации — 15,1%.

инициатора существенно влияет на скорость полимеризации только до 1,5% ПТБ и увеличивает k_p в 2—3 раза. Дальнейшее увеличение количества инициатора от 1,5 до 2,5% незначительно изменяет k_p реакции полимеризации. Кинетические кривые полимеризации представлены на рис. 1. При невысоких степенях конверсии реакция полимеризации МВДМС имеет формально первый порядок по мономеру.

Обработку экспериментальных данных проводили методом дисперсионного анализа [3]. В табл. 2 представлены сводные результаты дисперсионного анализа, которые характеризуют влияние исследуемых факторов на конверсию МВДМС. Оценку существенности дисперсии S^2 от каждого фактора в отдельности и от их взаимодействия проводили сравнением с величиной дисперсии от случайных воздействий. Полученные величины сопоставляли с критерием существенности Фишера при принятом уровне надежности $F_{\text{теор}} = 0,999$ и 0,95. Как показал расчет, влияние факторов *A*, *B*, *C* и взаимодействия факторов *AB* и *BC* весьма существенно (в. с.), а влияние взаимодействия факторов *AC* несущественно (н. с.). Это показалось нам не совсем логичным. Мы сделали дополнительные расчеты для определения существенности пары средних для взаимодействия факторов *AC* и сравнили с критерием Стьюдента. Если экспериментальное различие больше теоретического, то различие признается существенным.

Расчеты проводили по формуле [3]

$$D_{\text{теорет}} = tS \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}} M,$$

где t — критерий Стьюдента при уровнях надежности, $t_{0,999} = 3,31$ и $t_{0,95} = 1,68$, n — число первичных наблюдений в первом среднем (30), m — число первичных наблюдений во втором среднем (30), M — коэффициент, характеризующий множественность сопоставлений. Находим, что $D_{\text{теорет}_{0,95}} = 79,02$, $D_{\text{теорет}_{0,999}} = 154,5$. Различие $D_{\text{эксп}}$ между суммами 1361 (0,5%) и 834,26 (1,5%), равное 555,66, существенно, а между суммами 1361,92 (1,5%) и 1389,92 (2,5%) $D_{\text{эксп}} = 28,86$ — несущественно. Это позволило нам сделать вывод, что на степень превращения значительное влияние оказывает содержание инициатора до 1,5%. Общая экспериментальная ошибка составляет 15,1%.

Все кинетические кривые были сгруппированы по температурам и процентному содержанию инициатора и даны в виде поверхностей отклика,

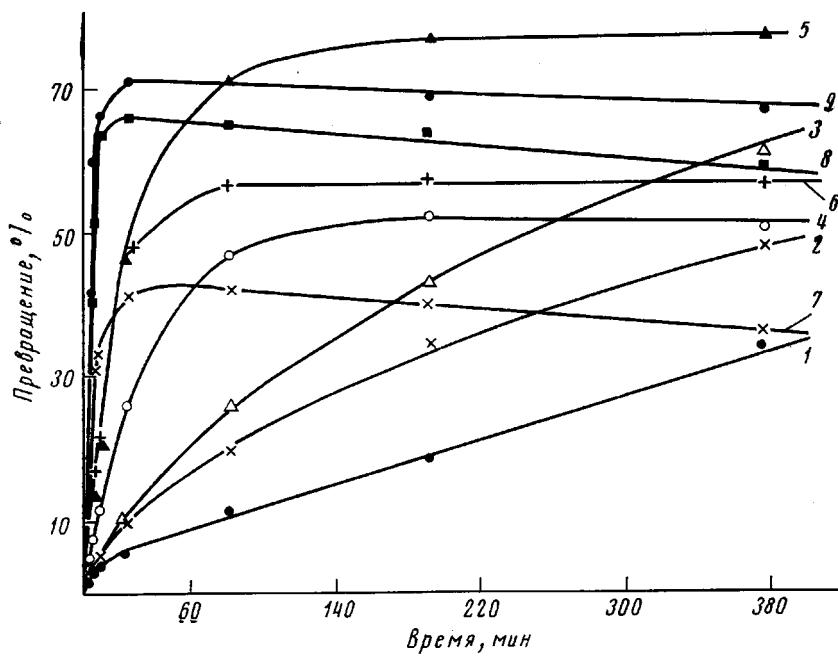


Рис. 1. Кинетика полимеризации МВДМС в присутствии ПТБ; [ПТБ] = = 0,5 (1, 4, 7), 1,5% (2, 5, 8) при 125 (1-3), 150 (4-6) и 175° (7-9)

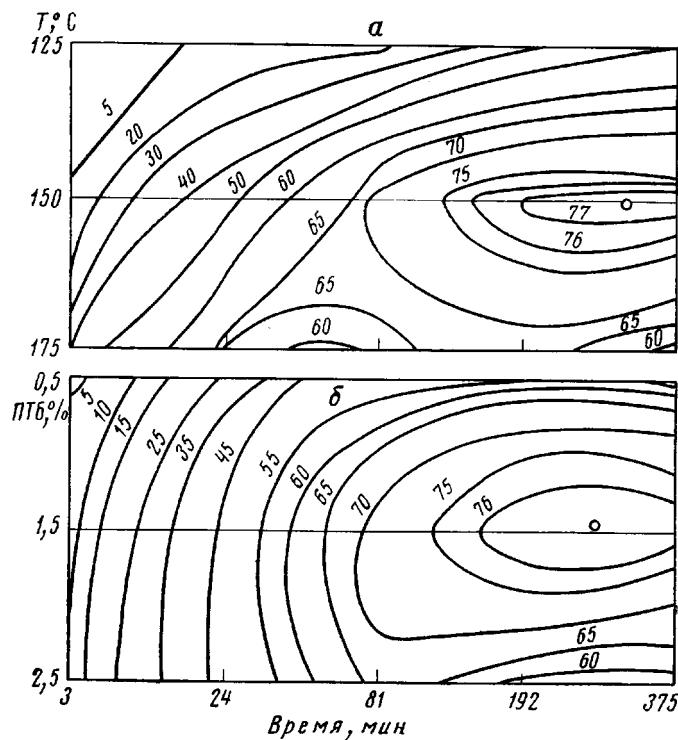


Рис. 2. Поверхность отклика при 150° (б) и 1,5% ПТБ (а)

Таблица 3

Данные по кинетике полимеризации соединений $\text{CH}_2=\text{CH}$
 \downarrow
 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{R}$

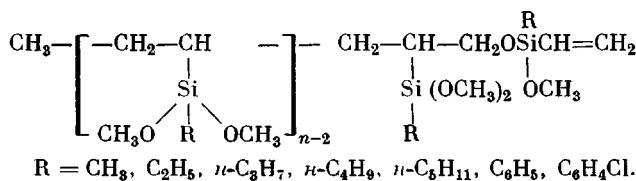
и свойствам продуктов

R	Конверсия, %	ММ		Степень полимеризации	Элементный состав, %						T_c , °C	
		M_n	по бром-ному числу		найдено			вычислено				
					C	H	Si	C	H	Si		
CH_3	79,2	720	1081	6	44,80	9,08	21,40	45,44	9,08	21,25	-56	
C_2H_5	48,2	—	1000	7	49,49	9,59	19,14	49,96	9,67	18,86	-69	
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	95,8	1330	1365	8	52,23	9,71	17,23	53,06	10,06	17,23	-75	
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	95,6	2330	2870	13	55,15	10,40	16,28	55,60	10,47	15,85	-84	
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	91,6	1940	2310	10	57,74	10,73	14,71	57,85	10,68	14,71	-78	
C_6H_5	52,0	1370	1040	7	60,82	6,72	15,19	62,13	7,31	14,25	-18	
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	83,4	1290	888	6	53,47	5,84	12,33	52,89	5,79	12,14	-4	
					(Cl) 14,44			(Cl) 15,31				

которые представлены рядом эллиптических кривых, входящих друг в друга. На рис. 2, б изображена поверхность отклика для степени превращения при 150° . Характер кривых плавный и спокойный до 81 мин. Это означает, что дисперсия факторов значительно превосходит дисперсию от их взаимодействия. При дальнейшем течении процесса дисперсия факторов еще значительно превосходит дисперсию от взаимодействия, но последнее становится существенным.

На рис. 2, а представлена поверхность отклика при 1,5% ПТБ с оптимумом, совпадающим с оптимальным выходом полимера на рис. 2, б. Центральная точка замкнутого эллипса указывает оптимальный выход полимера 77% в исследуемом интервале температур (125 — 175°) и инициатора (0,5—2,5%).

Оптимальные условия эксперимента: 152° , 1,45% ПТБ, время — 230 мин. В найденных оптимальных условиях были получены с выходом 42—95% поликарбодиметоксисиланы следующей структуры:



Методика получения ВАДМС и предполагаемый механизм их полимеризации приведены в работе [1].

Полимеры были охарактеризованы по данным анализа элементного состава, ММ (метод холодной эбуллиоскопии и по бромным числам), температуре стеклования и ИК-спектрам (табл. 3).

Поликарбодиметоксисиланы представляли собой вязкие масла с удельной вязкостью, не превышающей $\eta_{\text{уд}} = 0,04$ и ММ = 700—2500 ($n = 6$ —13).

В ИК-спектрах синтезированных полимеров присутствовали полосы поглощения (cm^{-1}): 760, 840—860 (Si—Alk), 1060—1090 (Si—O—C), 1470, 2840, 2930 (CH_2), 1410 (Si—CH=CH₂), 900, 960, 1380 (C—H).

Полимеризацию ВАДМС проводили по методике [4]. M_n определяли на осмометре фирмы «Клауэг» в хлороформе при 37° (чувствительность прибора 32).

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Н. А. Емелькина, Т. П. Крамаренко, Высокомолек. соед., А17, 2325, 1975.
 2. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Л. М. Волжова, Ц. Я. Росинская, Н. А. Алладин, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1269.
 3. Н. А. Алладин, Т. С. Новородовская, Применение математической статистики в текстильной промышленности, «Легкая индустрия», 1969.
 4. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Н. А. Емелькина, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2295.
-

УДК 541.64 : 547.458.82 : 532.77

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЧАСТИЧНО ОМЫЛЕННЫХ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТОВ

*С. И. Меерсон, Н. В. Петрюк, А. В. Вассерман,
А. Л. Коварский*

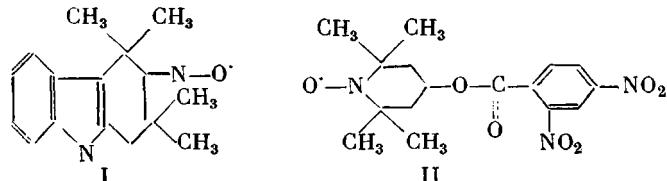
В работах [1, 2] была рассмотрена аномальная зависимость интегральной теплоты растворения хлористого калия и растворимости бензола от концентрации водных растворов простых эфиров целлюлозы и частично омыленных поливинилацетатов (сополимеров ВС и ВА), что связывалось с гидрофобными взаимодействиями и стабилизацией структуры воды.

Данная работа посвящена исследованию структурных особенностей водных растворов простых эфиров целлюлозы и сополимеров ВС и ВА.

В качестве объектов исследования были взяты полимеры, содержащие гидрофобные радикалы в макромолекуле (метилоксипропилцеллюлоза (МОПЦ) и сополимер ВС и ВА), и полимеры, не содержащие гидрофобных групп в элементарном звене (ПВС и амидоза) (таблица).

Методы очистки и контроль степени чистоты объектов исследования даны в работах [1, 2]. В качестве методов исследования использованы: метод парамагнитного зонда [3], ультраакустический, УФ-спектроскопический, калориметрический, рефрактометрический. Методики проведения калориметрических, рефрактометрических и ультраакустических измерений описаны в работах [1, 2].

УФ-спектры поглощения получены на спектрофотометрах «Cary-15» и «Specord». Точность измерения интенсивности поглощения света — 0,2%. Спектры ЭПР записывали на спектрометрах «Varian E-4» и «Bruker BBR-418» при 8°. Точность определения времени корреляции 5%. В качестве зонда использовали нитроксильные радикалы I и II.



Концентрация радикала в растворах $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

При использовании метода ЭПР стабильный радикал является датчиком информации о структуре и молекулярной подвижности тех участков раствора, где он локализован. Для этого сравниваются константы изотропного сверхтонкого взаимодействия A_N радикала в воде и в растворе полимера. Если радикал локализован в воде, то константа не должна отличаться от значения A_N в чистой воде (в отсутствие полимера). При локализации радикала в гидрофобных областях полимера, растворенного в воде, значение A_N должно быть меньше, чем в воде [4].

Из анализа спектров ЭПР следует, что значения A_N в растворах полимеров практически не отличаются от соответствующих значений в воде. Отсюда можно сделать вывод о том, что радикал локализован в воде и может служить своеобразным индикатором структурных особенностей воды в водных растворах дифильных полимеров.