

меняли ДАК, дважды перекристаллизованный из метанола (т. пл. 105°), в количестве 0,2 мол. %.

Сополимеризацию проводили в массе в запаянных стеклянных ампулах, с предварительным удалением воздуха многократным вакуумированием и продувкой аргоном при температуре $70 \pm 0,1^\circ$ (стирол) и $60 \pm 0,1^\circ$ (ММА). Сополимеры выделяли высаживанием в метанол и очищали экстрагированием в аппарате Сокслета смесью метанола и хлороформа, сушили при 50° в вакууме до постоянного веса. Кинетику сополимеризации до 25–30%-ной (стирол) и 45–60%-ной (ММА) конверсии изучали гравиметрически. Состав сополимеров определяли по анализам на Р и Сl. Константы сополимеризации рассчитывали при 3–5%-ной конверсии, а для пары номер III – ММА – при 2–5%-ной конверсии.

Волгоградский политехнический институт

Поступила в редакцию
2 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, Э. И. Кашеварова, Л. И. Головенькина, *Высокомолек. соед.*, 7, 1248, 1965.
2. Пат. США 2993033, 1961; РЖХим, 1963, 5Т33П.
3. Японск. пат. 18490, 1971; РЖХим, 1972, 3С312П.
4. М. П. Дианов, М. С. Лапин, А. А. Мусликин, *Изв. АН СССР, серия химич.* 1971, 519.
5. В. Г. Бобырев, *Диссертация*, 1973.
6. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Г. М. Лукьянова, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1964, 538.
7. F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1594, 1944.
8. К. А. Макаров, Г. М. Томашевская, Е. М. Дынькин, А. Ф. Николаев, *Высокомолек. соед.*, А12, 2739, 1971.
9. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, *Сополимеризация*, Изд-во иностр. лит., 1958.

УДК 541.64:542.954:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 2,2-БИС-(4-ОКСИФЕНИЛ)ПРОПАНА С 1,3-БИС-(γ -ХЛОРФОРМИАТОПРОПИЛ)-1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНОМ И 1,3-БИС-[γ -(*o*-ХЛОРФОРМИАТОФЕНИЛ)ПРОПИЛ]-1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНОМ

*Е. Г. Горлов, С. С. Мхитарян,
В. Д. Шелудяков, Д. Я. Жинкин*

Химия поликарбонатов, содержащих кремний, начала развиваться в начале 60-х годов, и в настоящее время благодаря способности этих модифицированных поликарбонатов к высокоселективному газоразделению с большой производительностью получила большое значение [1–5]. Данная работа является продолжением исследований по синтезу и изучению свойств различных полисилоксанкарбонатов (ПСК).

Методика синтеза кремнийорганических бисхлорформатов приведена в работе [6]. 1,3-Бис-(γ -хлорформиатопрпил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (I) – бесцветная жидкость с т. кип. $140\text{--}141^\circ/0,8$ тор; n_D^{20} 1,4472; d_4^{20} 1,1100; 1,3-бис[γ -(*o*-хлорформиатофенил)пропил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (II) – светло-желтая жидкость с т. кип. $215\text{--}220^\circ/2$ тор; n_D^{20} 1,5150; d_4^{20} 1,1349; 2,2-бис-(4-оксифенил)пропан (диан) имел т. пл. $156\text{--}157^\circ$. Растворители и триэтиламин (ТЭА) очищали от примесей по известным методикам; чистоту их контролировали ГЖХ.

Поликонденсацию проводили в термостатированном реакторе (20°), снабженном мешалкой, капельной воронкой и трубкой подвода инертного газа. При проведении опыта в реактор помещали исходный щелочной раствор диана, ТЭА (как катализатор) и дегазировали при перемешивании в течение 15 мин; затем добавляли раствор I или II в органическом растворителе. По окончании реакции раствор полимера нейтрализовали 5%-ным раствором HCl и промывали водой до нейтраль-

ной реакции. При осаждении метанолом из органического раствора выделялась вязкая жидкость, из которой после сушки в вакууме при 60–65° образовывались либо вязкие бесцветные смолы, либо стеклообразные продукты, хорошо растворимые в метиленхлориде, дихлорэтаноле и ацетоне. Молекулярные массы ПСК определяли криоскопически и эбуллиоскопически. Приведенную вязкость $\eta_{пр}$ определяли для раствора 0,5 г полимера в 100 мл CH_2Cl_2 при 25°. ИК-спектры снимали на приборе UR-20, ПМР-спектры – на приборе «Вариан» Т-60.

В качестве органической фазы были взяты CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ и толуол (таблица). Из полученных результатов следует, что наибольшее значение $\eta_{пр}$ достигается для I и II в $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$.

Влияние природы органической фазы на выход и $\eta_{пр}$ ПСК на основе I и II
(Концентрация мономеров 0,3 моль/л, ТЭА – 1,5% от веса диана, время реакции 60 мин.)

Органическая фаза	ПСК на основе I		ПСК на основе II	
	выход, %	$\eta_{пр}$, дл/г	выход, %	$\eta_{пр}$, дл/г
CH_2Cl_2	33,6	0,09	94,9	0,17
CHCl_3	63,4	0,15	98,5	0,16
CCl_4	57,6	0,17	67,4	0,18
$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	59,4	0,18	75,3	0,21
Толуол	63,7	0,06	98,5	0,19

Изучение влияния концентрации мономеров в диапазоне 0,1–0,6 моль/л показало, что во всех случаях выход ПСК монотонно убывает с увеличением концентрации мономеров (рисунок, а). Наибольшее значение $\eta_{пр}$ ПСК на основе I достигается в CH_2Cl_2 и $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ при исходной концентрации мономеров 0,5 моль/л. Для II в CH_2Cl_2 максимальная приведенная вязкость полимера получена при концентрации мономеров 0,4 моль/л, а при использовании $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ – 0,5 моль/л.

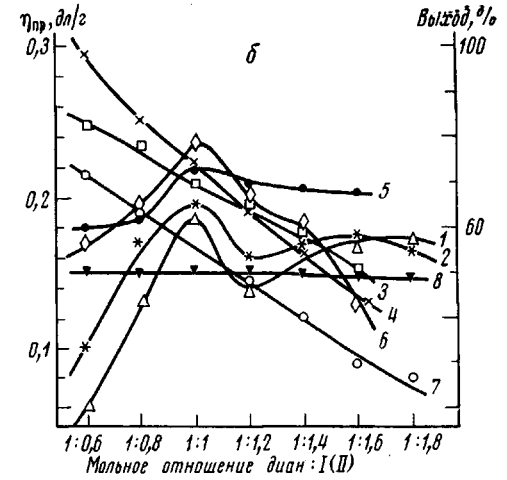
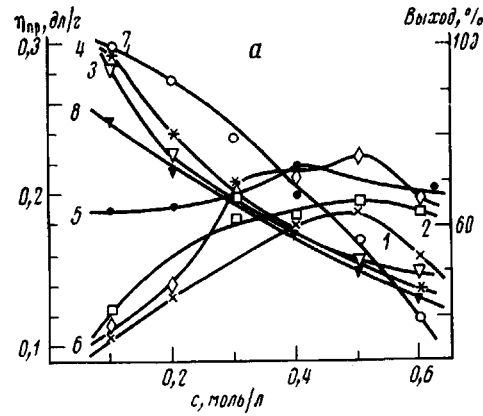
Исследование влияния мольного соотношения диан : бисхлорформиат в интервале 1 : 0,6–1 : 1,8 показало, что нарушение эквимольности ведет к уменьшению $\eta_{пр}$. Это свидетельствует о том, что скорость диффузии бисхлорформиата в зону реакции не зависит от его избытка или недостатка (рисунок, б). Выход ПСК с увеличением концентрации бисхлорформиата убывает, за исключением поликонденсации II при органической фазе $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, когда выход практически остается неизменным.

Изучение влияния мольного избытка NaOH в интервале 20–160% на процесс поликонденсации показало (рисунок, в), что изменение $\eta_{пр}$ зависит не только от концентрации NaOH, но и от строения бисхлорформиата. В случае I наблюдаются два максимума $\eta_{пр}$ при 20- и 60–100%-ном избытке NaOH. Для II оптимальным избытком NaOH является 60–100%.

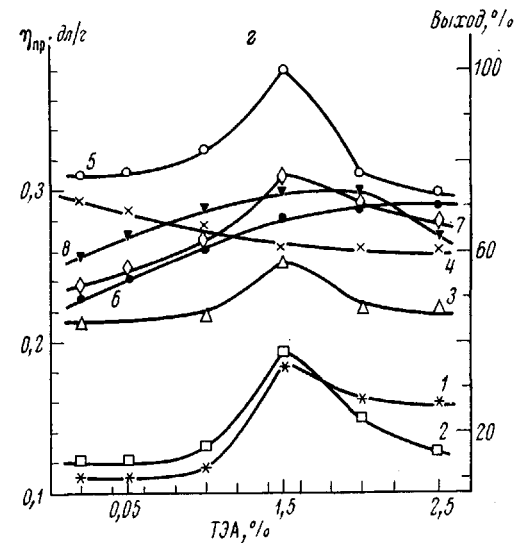
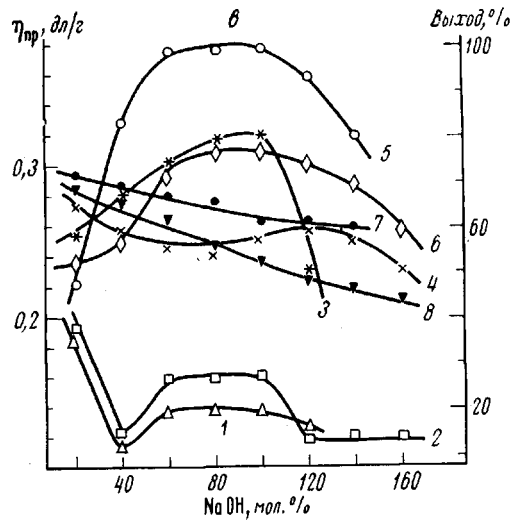
Оптимальным количеством ТЭА является 1,5% от веса диана (рисунок, г). Выход ПСК на основе I при органической фазе $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ уменьшался с увеличением концентрации ТЭА, а в случае метиленхлорида имел максимум при концентрации ТЭА 1,5%. В случае II выход полимера возрастает до концентрации ТЭА 2%, а затем или уменьшается, или остается постоянным (рисунок, г).

На основании изучения влияния времени реакции на процесс поликонденсации можно сделать вывод о том, что $\eta_{пр}$ возрастает в течение 45–60 мин., а затем остается без изменения, что свидетельствует о прекращении поликонденсации.

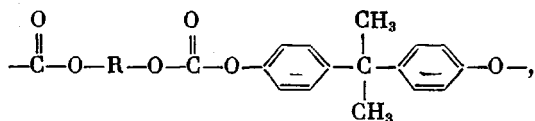
В результате на основе I синтезированы прозрачные смолы, а в случае II – стеклообразные продукты, хорошо растворимые в CH_2Cl_2 , $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ и ацетоне. ИК- и ПМР-спектры полимеров свидетельствуют о протекании поликонденсации между хлорформиатными и гидроксильными группами



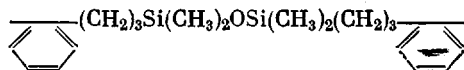
Зависимость $\eta_{пр}$ (1, 2, 5, 6) и выхода (3, 4, 7, 8) полисилоксанкарбонатов на основе I (1-4) и II (5-8) от концентрации мономеров (а), мольного соотношения диан : бисхлорформат (б), от мольного избытка NaOH (в) и от количества ТЭА (г). Время реакции 60 мин., органическая фаза метиленхлорид (1, 3, 5, 7) и 1,2-дихлорэтан (2, 4, 6, 8), соотношение диан : бисхлорформат 1:1 (а, в, г), концентрация ТЭА 1,5% от веса диана (а - в), 20%-ный (а, б, 5г - 8г) и 100%-ный мольный избыток NaOH (1г - 4г), концентрация I - 0,25 моль/л, II - в метиленхлориде 0,20 и в 1,2-дихлорэтано 0,25 моль/л (б-г)



мономеров: \bar{M}_n в случае I составила 1000—2500, а для ПСК на основе II — 2000—5000. Элементный анализ ПСК на основе I: найдено, %: Si 10,6; 11,17; C 61,16; 61,42; H 7,35; 7,46; вычислено, %: Si 10,77; C 61,92; H 7,31. Элементный анализ ПСК на основе II: найдено, %: Si 8,25; 8,36; C 69,01; 69,85; H 6,75; 6,90; вычислено, %: Si 8,31; C 69,11; H 6,82. Исходя из данных ИК-, ПМР-спектров и элементного анализа, можно предположить следующее строение элементарного звена ПСК:



где R = $\text{—(CH}_2\text{)}_3\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{OSi(CH}_3\text{)}_2\text{(CH}_2\text{)}_3\text{—}$ и



ДТА показал, что ПСК на основе I стабилен на воздухе до 300°, а на основе II — до 320°.

Поступила в редакцию
6 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2999845, 1961, РЖХим., 1963, 10Т147.
2. Франц. пат. 2076507, 1970.
3. Пат. США 3137720, 1964.
4. Франц. пат. 1513506, 1967.
5. Франц. пат. 2161107, 1972.
6. Г. Д. Хагунцев, Диссертация, 1974.

УДК 541.64:535.557

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ ФЕНИЛКАРБАНИЛАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ

Л. Н. Андреева, В. Ю. Елоховский

Применение метода двойного лучепреломления к разбавленным растворам полимеров весьма полезно при изучении конформационных особенностей макромолекул с повышенной равновесной жесткостью [1]. Особенности оптических свойств таких макромолекул не зависят ни от объемных эффектов, ни от гидродинамического взаимодействия в молекулярной цепи. Одним из основных критериев повышенной равновесной жесткости макромолекул является наличие зависимости двойного лучепреломления от молекулярной массы в области умеренно больших степеней полимеризации.

Изучение электрооптических и диэлектрических релаксационных свойств [2, 3], гидродинамических свойств [4] (седиментация, диффузия) различных эфиров целлюлозы показало, что эти макромолекулы в растворах обладают значительной равновесной жесткостью, а в потенциальных полях ведут себя как кинетически жесткие частицы.

В данной работе представлены результаты исследований фенилкарбанилата целлюлозы (ФКЦ) методом двойного лучепреломления в потоке.

Методом двойного лучепреломления в потоке исследовали те же фракции, что и в работе [4]. Молекулярные массы M_{SD} фракций и их характеристические вязкости $[\eta]$ в диоксане, определенные в работе [4], приведены в таблице. Измерения двойного лучепреломления Δn и углов преимущественной ориентации α растворов