тура смесей ПЭНД – ПОМ при 40–80% ПОМ характеризуется наличием двух взаимопроникающих матриц: матрицы ПЭНД и матрицы ПОМ.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию 4 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Н. Кулезнёв*, в сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 93.
2. *Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, В. П. Привалко*, Высокомолек. соед., *А17*, 148, 1975.

УДК 541.64:547.1'28

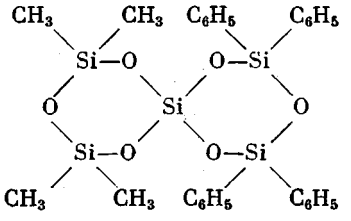
О СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ С ОРГАНОСПИРОЦИКЛОСИЛОКСАНАМИ

К. А. Андрианов, Е. А. Бурлова, А. Б. Зачернюк

Известно, что полимеризация органоциклосилоксанов в присутствии кислот и оснований сопровождается размыканием цикла и образованием линейных полиорганосилоксанов. В случае диметилциклосилоксанов равновесие цикл – полимер смещено в сторону образования полимера и мало зависит от температуры, а в растворе также и от природы растворителя [1, 2].

Каталитическая полимеризация органополициклосилоксанов приводит, как правило, к разветвленным и сшитым полимерам, но может быть направлена в сторону образования как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений циклолинейной или циклоцепной структуры [3]. Полимеризацией полициклических соединений, содержащих трифункциональные звенья, были синтезированы полиорганосилоксаны лестничного строения; в случае органоспироциклосилоксанов, содержащих ди- и тетрафункциональные звенья, получены либо пространственно-сшитые [4], либо полиспироциклические полимерные продукты [5, 6]. Существенную роль при этом играет размер органических групп, обрамляющих силоксановую цепь.

В задачу настоящей работы входило исследование особенности совместной полимеризации спирановых и циклических силоксанов на примере гексаметилциклотрисилоксана (ГМЦТС) и 2,2,4,4-тетраметил-8,8,10,10-тетрафенилспиро-5,5-пентасилоксана (I) в бензольном растворе в присутствии силоксанолята тетраметиламмония



(I)

Можно было ожидать, что процесс сополимеризации начинается с одновременной нуклеофильной атаки как ГМЦТС, так и одного из силоксановых колец спироцикла I, поскольку вероятность одновременного размыкания обоих колец спироцикла невелика. При этом должен образоваться линейный полиорганосилоксан с циклическими фрагментами, включенными в силоксановую цепь. По мере исчерпания свободного

ГМЦТС последующая атака этих циклических фрагментов должна приводить к статистически упорядоченным сетчатым полимерам.

На рис. 1, *а* приведены зависимости удельной вязкости полимера от времени при различном соотношении ГМЦТС и I и постоянной общей концентрации катализатора $[Кат]_{общ}$. Как видно из этого рисунка, при сополимеризации наблюдается индукционный период, в течение которого в системе не происходит нарастания вязкости. Величина индукционного периода растет с увеличением относительного содержания I: при содержании I в количестве 8 мол.% нарастания вязкости не наблюдалось

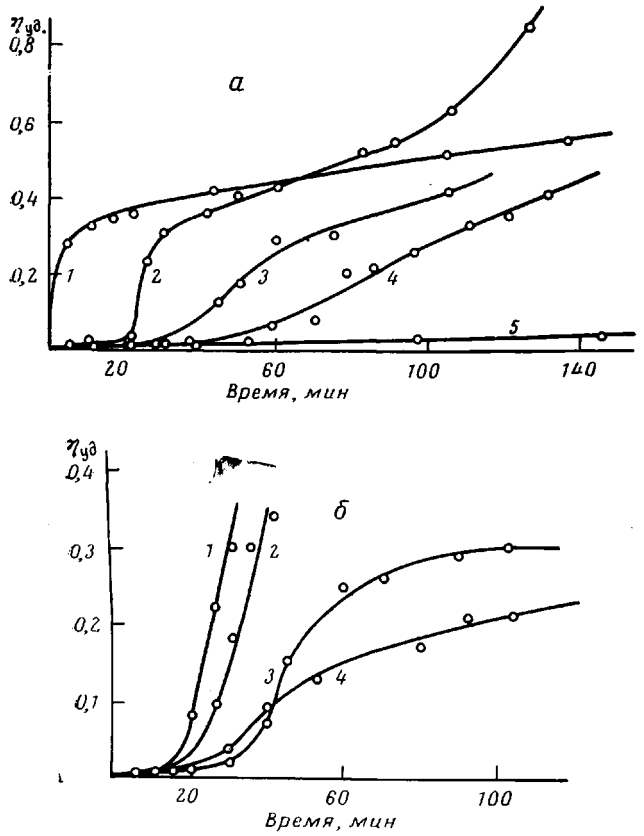


Рис. 1. Изменение удельной вязкости в процессе сополимеризации ГМЦТС и I

а — $[Кат]_{общ}$=0,015%; количество I в исходной смеси, мол.%: *1* — 0; *2* — 1; *3* — 2; *4* — 4; *5* — 8; *б* — $[Кат]_{s}$=0,5 вес.%; содержание I, мол.%: *1* — 8; *2* — 4; *3* — 2; *4* — 0,5

в течение 140 мин. По истечении индукционного периода вязкость нарастает вплоть до образования нерастворимого продукта. Это можно объяснить тем, что с увеличением содержания I уменьшается приходящаяся на него доля активных центров катализатора (обозначим через $[Кат]_s$ относительную концентрацию катализатора по отношению только к I). Тогда можно предположить, что индукционный период является временем гомополимеризации I вследствие его значительно более высокой реакционной способности [6]. Скорость перестройки спироциклической структуры под действием катализатора тем выше, чем выше концентрация последнего. При этом существенного нарастания не происходит вследствие того, что продукты перегруппировок I имеют, видимо, структуру глобулярных полициклических блоков. Наблюдающийся после исчерпания в реакционной смеси спироциклического соединения I рост вязкости происходит

за счет «обрастания» этих блоков полидиметилсилоксановыми цепями с последующим образованием полимера сетчатой структуры за счет межцепного обмена.

Вышесказанное подтверждает тот факт, что при постоянном выбранном содержании катализатора по отношению к I ([Кат]$_s$) величина индукционного периода практически не зависит от исходного соотношения ГМЦТС—I. Для данной серии опытов индукционный период составлял примерно 16 мин (рис. 1, *б*). Напротив, при постоянном исходном соотношении ГМЦТС—I (2 мол.% I) величина индукционного периода убы-

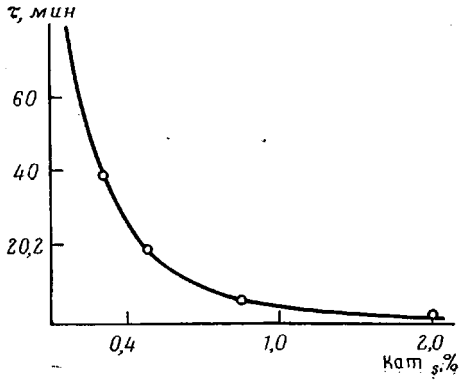


Рис. 2. Зависимость величины индукционного периода при сополимеризации ГМЦТС с 2 мол.% I от относительной концентрации инициатора [Кат]$_s$

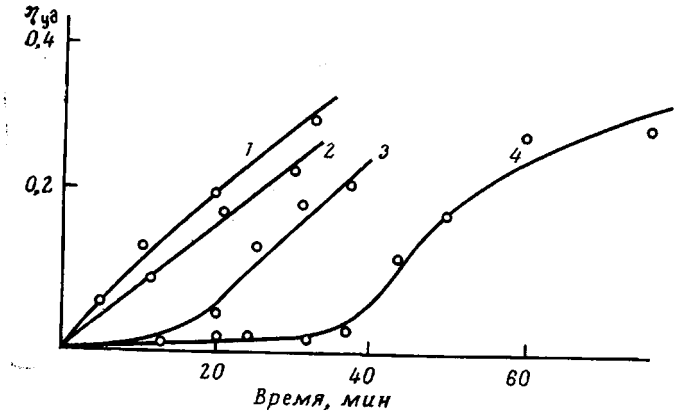


Рис. 3. Изменение удельной вязкости в процессе сополимеризации ГМЦТС с 2 мол.% I. [Кат]$_s$ ([Кат]$_{общ}$), вес.%: *1* — 2,0 (0,110); *2* — 1,0 (0,550); *3* — 0,50 (0,028); *4* — 0,28 (0,015)

вает с увеличением концентрации катализатора (рис. 2, 3). При количестве катализатора [Кат]$_s$=2 вес.% (что соответствует [Кат]$_{общ}$ 0,11 вес. %) и выше индукционный период не наблюдается.

Таким образом, экспериментальные данные позволяют предположить, что процесс совместной полимеризации исследованных спирановых и циклических силоксанов протекает не через образование линейно-циклических полимеров с последующим их сшиванием, а идет по типу блок-сополимеризации с включением полиспироциклических блоков в качестве центров ветвления.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капилляром для пропускания аргона и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещали 2 *г* (0,009 моля) ГМЦТС, 0,0548 *г* ($0{,}009 \cdot 10^{-2}$ моля) I, 5,34 *мл* сухого бензола и термостатировали при 50° в течение 15 мин. Затем вводили 0,015 вес.% (в пересчете на Me_4NOH) катализатора — силоксанолята тетраметиламмония в виде бензольного

раствора. Время введения катализатора принимали за начало полимеризации. Полимеризацию проводили при 50°, периодически отбирая пробы раствора для определения вязкости. Вязкость определяли в вискозиметре Уббелоде при 20°, для чего взятые пробы разбавляли бензолом до концентрации полимера 1 *г/дл*.

Аналогично проводили полимеризацию при других соотношениях ГМЦТС — I и концентрациях катализатора.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 5 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

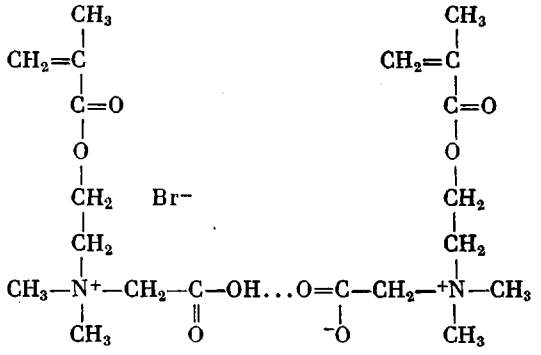
1. *M. Morton, E. E. Bostick*, J. Polymer Sci., *A2*, 523, 1964.
2. *M. Morton, M. A. Deisz, E. E. Bostick*, J. Polymer Sci., *B3*, 473, 1965.
3. *J. F. Brown*, J. Polymer Sci., *C1*, 83, 1963.
4. *F. R. Mayo*, J. Polymer Sci., *55*, 65, 1961.
5. *T. C. Wu, C. A. Hirt*, J. Organomet. Chem., *11*, 17, 1968.
6. *К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк*, Высокомолек. соед., *A16*, 1435, 1974.

УДК 541.64:532.77:547.245

О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНОГО N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ЕГО РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Л. А. Мкртчян, Р. А. Симонян, А. И. Мартыненко, А. М. Крапивин, Е. Б. Крутько, Т. В. Клементьева, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов

При проведении реакции между бромуксусной кислотой и N,N-диметиламиноэтилметакрилатом в метилэтилкетоне нами было получено белое кристаллическое вещество (т. пл. ~103°), хорошо растворимое в воде, этиловом спирте, ДМСО, CH_2Cl_2 и нерастворимое в эфире, ацетоне, диоксане, бензоле [1]. Полученный продукт является соединением кислотного типа, и при растворении 1 *г* его в 10 *мл* бидистиллированной воды pH образующегося раствора равен 3,25. Совокупность данных элементного анализа, потенциометрического титрования, ИК- и ПМР-спектральных исследований позволила нам предположить, что полученному веществу отвечает следующая структура:



I

Найдено, %: C 47,2, H 7,62, N 5,6, Br 15,1; вычислено, %: C 46,97, H 6,85; N 5,45, Br 15,65.