

Введение звеньев ГФА приводит к появлению в основной цепи ПВФ-М и ПВДФ-М ослабленных связей С—О—С, что сразу находит отражение в пониженном значении U_0 на 4–5 ккал/моль.

При равенстве U_0 для ПВФ и ПВДФ величина $1/\gamma$ однозначно определяет для данной температуры величину разрывного напряжения $\sigma : \sigma \sim 1/\gamma$. Например, как видно из рисунка, б, при 60° для ПВДФ $\sigma = 38$ кГ/мм² ($\gamma = -0,15$ ккал·мм²/моль·кГ), а для ПВФ $\sigma = 18$ кГ/мм² ($\gamma = 0,39$ ккал·мм²/моль·кГ).

Уменьшение величины γ у ПВФ-М по сравнению с ПВФ при одновременном уменьшении разрывного напряжения (см. рисунок, б и табл. 1 и 3), по-видимому, можно объяснить уменьшением U_0 для модифицированного полимера.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности им. С. М. Кирова
Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
20 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Т. П. Санфирова, Докл. АН СССР, 101, 237, 1955.
2. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972, стр. 99.
3. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 14.
4. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.
5. Ю. И. Соколов, И. Б. Клименко, В. И. Грачев, Высокомолек. соед., A18, 2506, 1976.
6. В. Л. Симир, Б. А. Кюри, Химия и технол. полимеров, 1961, 13.

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИХРОМДИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Шапкин Н. П., Щеголихина Н. А., Быков В. Т.

Линейные полихромдифенилсилоаны, ранее описанные в литературе, были получены поликонденсацией ацетилацетоната хрома и дифенилсиландиола [1]. Реакция приводила к набору соединений, причем, выход цепевого продукта был низким. Поэтому представляло интерес использовать реакцию обменного разложения между хлорацетилацетонато-дихлоридом хрома [2] и диорганосилюксандиолятами натрия [3] в эквимольных соотношениях.

Количественно выпавший осадок хлорида натрия отфильтровывали. Из растворов осаждением петролейным эфиром были выделены вещества темно-зеленого цвета: полихлорацетилацетонатохром-диметилсилоан (полимер I) вязкой консистенции и полихлорацетилацетонатохром-метилфенилсилоан (полимер II) стеклоподобного вида, плавающийся в интервале температур 80–100°. Оба свежевыделенных продукта растворялись в ТГФ, диоксане. Для полимера I найдено, %: Si 21,3; Cr 11,3; C 31,3; Si/Cr 3,5. Вычислено (%) для брутто формулы $\{[Si(Me)_2O]_{3,5}CrAcAcCl\}_n$: Si 21,5; Cr 10,9; C 31,4; мол. масса 5200. Для полимера II найдено, %: Si 14,0; Cr 7,2; C 51,2; Si/Cr 3,6. Вычислено (%) для брутто формулы $\{[Si(Me)(Ph)O]_{3,6}CrAcAcCl\}_n$: Si 14,5; Cr 7,5; C 52,4; мол. масса 6500.

Полимеры I, II частично теряли растворимость при хранении. Нерастворимая фракция (~30%) для полимера с диметильным обрамлением у атома кремния образовывалась за три дня; у полимера с метилфенильным (такое же количество) – за 14 дней. Для нерастворимой фракции полимера I найдено, %: Si 25,9; Cr 14,9; C 22,3. Вычислено (%) для брутто формулы $\{[Si(Me)_2O]_{3,5}CrO_{1,5}\}_n$: Si 26,5; Cr 15,5; C 21,8. Для нерастворимой фракции полимера II найдено, %: Si 16,9; Cr 9,0; C 54,4. Вычислено (%) для брутто формулы $\{[Si(Me)(Ph)O]_{3,6}CrO_{1,5}\}_n$: Si 16,6; Cr 9,2; C 53,5.

Данные элементного анализа свидетельствуют о сохранении хлор-ацетилацетонатного обрамления у атома хрома свежевыделенных полимеров и об отрыве хелатной группировки у нерастворимых фракций. Это предпо-

ложение подтверждается также данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах нерастворимых фракций интенсивность полос поглощения кетонной хелатной группировки ($1650-1570 \text{ см}^{-1}$) и связи C—Cl (750 см^{-1}) [4] значительно понижается по сравнению с аналогичными полосами для свежевыделенных полимеров.

Исследование гидролитической устойчивости свежевыделенных полимеров проводили в гомогенной среде (диоксан — водный раствор кислоты)

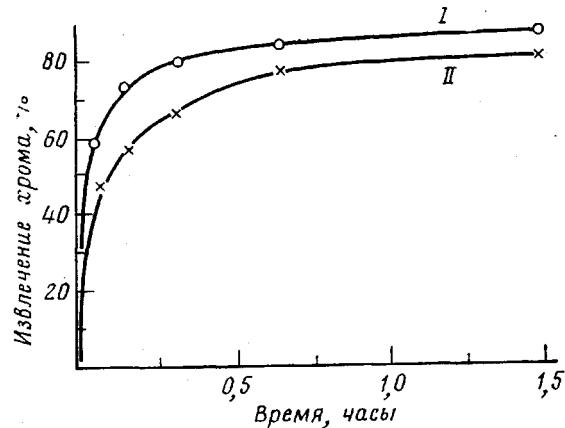


Рис. 1

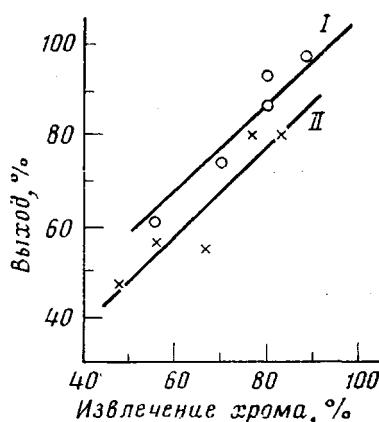


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени извлечения хрома из полимеров I и II от времени гидролиза

Рис. 2. Зависимость между выходом низкомолекулярных фракций продуктов гидролиза полимеров I и II (мол. масса 400–500) и степенью извлечения хрома

по методу, хорошо зарекомендовавшему себя для изучения структуры линейных полимеров [5]. Сравнение гидролитической устойчивости полимеров I и II показало (рис. 1), что связь хром — кислород менее подвержена действию электрофильного реагента в случае метилфенильного обрамления у атома кремния, что можно объяснить влиянием фенильного радикала [6].

Исследование методом ГПХ продуктов гидролиза, находящихся в органической фазе, показало, что разрушение полимерной цепи и накопление низкомолекулярных кремнийорганических веществ с молекулярной массой 400–500 находится в прямой зависимости от количества извлеченного металла (рис. 2). Этот факт дает основание предположить равномерное распределение металла в цепи.

В ИК-спектрах продуктов, выделенных из органической фазы конечного гидролизата полимеров I и II, резко понижается интенсивность полосы поглощения $550-560 \text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям связи Cr—O во фрагменте Cr—O—Si [7] и остается полоса поглощения в области $450-460 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебаниям связи Si—O.

Термогравиметрическим анализом было установлено, что полимеры I и II начинают терять в весе при $120-140^\circ$. На кривой ДТА первого полимера имеется два, а второго — три экзопика. Экзопики при $120-200$ и $220-300^\circ$ на кривой ДТА отвечают окислению хлорацетилацетонатной группировки и метильных радикалов соответственно, что хорошо согласуется с потерей в весе на кривых ТГА полимеров I и II. Экзотермический пик в области $430-520^\circ$ на кривой ДТА полимера II соответствует окислению фенильных радикалов.

В ИК-спектрах полимеров I, II, снятых после термообработки при 300° , интенсивность полосы поглощения $3030-3060 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания

С—Н в фенильном радикале) практически не меняется, но исчезают полосы поглощения при 2850 и 2790 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи С—Н метильного радикала [4].

Полимер I. В трехгорлую колбу одновременно и соразмерно при постоянном перемешивании вводили 5,12 г (0,02 моля) хромхлорацетилацетонатдихлорида и 6,52 г (0,02 моля) динатриевой соли полиметилсиликсандиола в виде 10%-ных растворов в смеси абсолютированных ТГФ и бензола (1 : 1). Осадок хлорида натрия отделяли фильтрованием. Из раствора пятикратным объемом сухого петролейного эфира было выделено 9,66 г полимера I (92%).

Полимер II. Аналогично из 5,12 г (0,02 моля) $\text{Cr}(\text{AcAcCl})\text{Cl}_2$ и 12,0 г (0,02 моля) $\text{NaO}[\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{O}]_{3,5}\text{Na}$ получено 13,9 г полимера II (93%).

ИК-спектры полимеров и их фракций снимали на приборе UR-20 в бромиде калия в одинаковых условиях. Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдеи при скорости нагревания 10 $\text{град}/\text{мин}$. Гель-хроматографический анализ проводили на колонке длиной 100 мм и диаметром 15 мм . Гель — сополимер ПС с 4% дивинилбензола, элюент — ТГФ, скорость элюирования 1 $\text{мл}/\text{мин}$, $V_0=20 \text{ мл}$. Калибровку проводили набором кремнийорганических мономеров и полимеров с известными молекулярными массами по методу [8]. Хромхлорацетилацетонатдихлорид получали по методу [2]; температура возгонки 65 $\text{град}/3 \text{ гор}$. Полиорганилсиликсандиолы натрия получали по известной методике [3].

Гидролитическую устойчивость полимеров изучали в гомогенной системе по методике [5]. Хром определяли фотоколориметрически [9].

Дальневосточный государственный
университет

Поступила в редакцию
20 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Шапкин, В. Т. Быков, С. А. Шахрай, Тезисы докладов IV Международного симпозиума по химии кремнийорганических соединений, НИИТЭХим, т. 2, 1975, стр. 297.
2. Н. П. Шапкин, Н. А. Щеголихина, Т. С. Елисеева, В. Т. Быков, Ж. общ. химии, 46, 1975, 1191.
3. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Изв. АН СССР, серия неорган. материалы, 1966, 1441.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Т. П. Авилова, А. В. Угленко, Г. Я. Золотарь, Н. П. Шапкин, В. И. Бессонова, В. П. Маринин, В. Я. Шапкина, Сб. Физико-химические методы исследования солей, минералов, сплавов, Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1972, стр. 165.
6. А. Г. Кузнецова, В. И. Иванова, С. А. Голубцов, Пласт. массы, 1968, № 2, 41.
7. Э. З. Аснович, К. А. Андрианов, М. А. Голубенко, А. В. Ляхова, Тезисы докладов совещания «Новые кремнеорганические соединения», НИИТЭХим, 1966, стр. 33.
8. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, Т. Н. Сунеканц, Высокомолек. соед., А12, 20, 1970.
9. Е. Сендел, Колориметрические методы определения следов металлов, «Мир», 1964, стр. 832.

УДК 541.64:547 (315.2+256.2)

ВЛИЯНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НАФТЕНАТА НИКЕЛЯ И АЛКИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИДОВ

*Родионова Т. А., Туров Б. С., Шилова Г. Н.,
Устасчиков Б. Ф.*

Влияние электронодонорных добавок на процесс полимеризации бутадиена в присутствии кобальтовой катализитической системы и π -аллильных комплексов никеля изучено достаточно подробно [1–3]. В обоих случаях действие соединений электронодонорного характера проявляется в снижении скорости процесса полимеризации и соответствующем уменьшении содержания 1,4-циклических звеньев в полимерной цепи [1–3].