

Если увеличение ползучести пленок ПЭТФ связано с понижением поверхностной энергии на границе раздела полимер — среда, то следует ожидать, что добавление небольших количеств ПАВ будет влиять на ползучесть.

На рисунке в представлены кривые ползучести ПЭТФ в воде и водных растворах ПАВ — натриевой соли додецилсульфата. Видно, что добавление ПАВ значительно увеличивает деформацию ползучести. Что касается адсорбционного эффекта, связанного с проникновением воды в полимер, то в данном случае он не играет существенной роли, поскольку растворимость воды в ПЭТФ, по данным работы [7], составляет 0,5 %.

Добавление к полиарилату раствора ПАВ практически не влияет на величину деформации ползучести. Таким образом, мы показали, что количество сорбированной полимером воды оказывает влияние на причину увеличения деформации ползучести. При деформации ПЭТФ в водных средах причиной увеличения деформации ползучести являются адсорбционные процессы.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19 X 1979

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

#### ЛИТЕРАТУРА

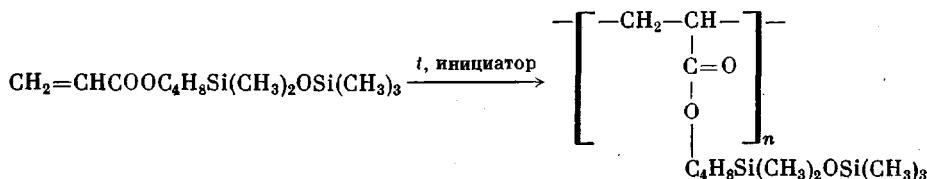
1. Н. И. Тихонова, В. В. Казанцева, Г. Тейес-Акунья, Т. Е. Рудакова, А. А. Аскадский, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A20, 1543, 1978.
2. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Моисеев, А. Д. Порчхидзе, В. В. Казанцева, А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., A22, 449, 1980.
3. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974, стр. 62.
4. Справочник химика, т. 3, «Химия», 1964, стр. 726.
5. K. C. Golike, S. W. Zasoski, J. Phys. Chem., 64, 895, 1960.
6. D. A. S. Ravens, J. M. Ward, Trans. Faraday Soc., 57, 150, 1961.
7. Справочник по пластическим массам, т. 2, «Химия», 1975, стр. 158.

УДК 541.64:547.1'128

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТАМЕТИЛ(АКРИЛОКСИБУТИЛ)- ДИСИЛОКСАНА

Андранинов К. А., Волкова Л. М., Жданов А. А.,  
Парсегова Е. П.

Цель настоящей работы — изучение радикальной полимеризации пентаметил(акрилоксибутил)дисилоксана (I). Образующиеся полимеры представляют определенный интерес: их можно отнести к классу «гребнеобразных», поскольку их макромолекулы содержат длинные боковые ответвления в каждом мономерном звене [1—3].



I получали взаимодействием диметилсилоксациклогексана с акриловой кислотой и триметилхлорсиланом или гексаметилдисилоксаном в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и гидрохинона как ингибитора; т.кип. 103—110°/2 тор,  $n_{D^20}^{20}$  1,4290,  $d_4^{20}$  0,9061  $\text{g/cm}^3$ . Пере-

тнанный I дополнительно отмывали от гидрохинона 2%-ным раствором соды, водой и сушили сульфатом магния.

Полимеризацию проводили по следующей методике. В калиброванные дилатометры помещали реакционную смесь и термостатировали на масляной бане. Максимальную высоту поднятия мениска мономера в дилатометре принимали за нулевую отметку (1–2 мин). Гель-фракцию определяли экстрагированием в аппарате Сокслетта толуолом или амилацетатом. Бромные числа определяли бромид-броматным раствором по стандартной методике. ИК-спектры получены на спектрофотометре UR-10\*.

В присутствии 0,2% перекиси бензоила (ПБ) при 60 и 70° I не полимеризуется в течение 8–9 час. Полимеризация проходит при 80° и выше (рис. 1, a, кривые 1–3, 6). В присутствии ДАК при 80° скорость полимеризации выше, чем в присутствии ПБ (рис. 1, a, кривые 4, 5). Полимеры,

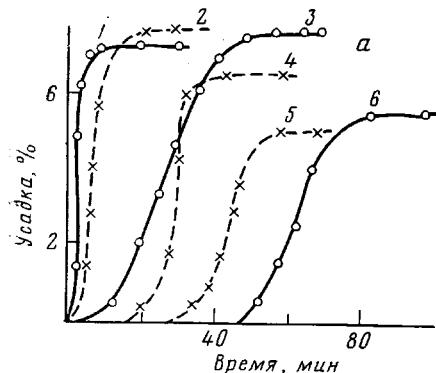
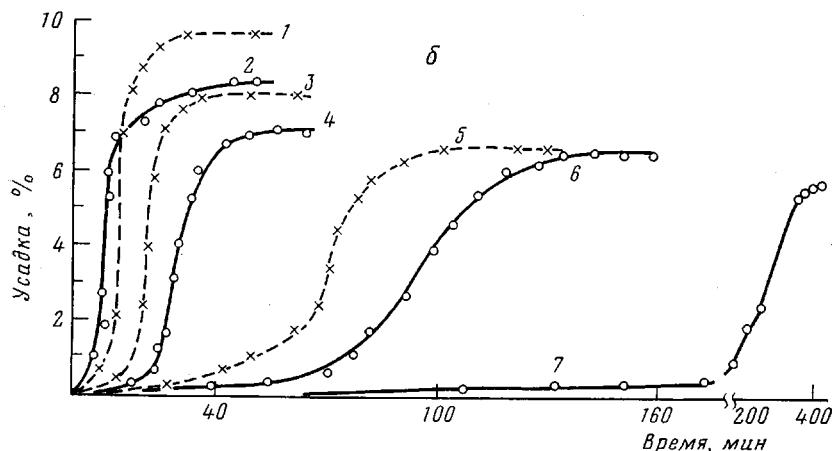


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации I:

а — в присутствии 0,2% ПБ (1–3, 6), 0,15 (4) и 0,10% ДАК (5); температура: 1 — 120, 2 — 110; 3 — 100°, 4–6 — 80°; б — в присутствии ПД в количестве 0,1 (5), 0,2 (2, 4, 6, 7), 0,5 (3) и 1,0% (1); температура: 2 — 130, 1, 3, 4, 5 — 120, 6 — 110, 7 — 100°



образующиеся при 80 и 100°, представляют собой бесцветные, прозрачные, упругие каучукоподобные продукты, а при 110 и 120° — липкие каучукоподобные вещества. При определении содержания гель-фракции в полученных полимерах было найдено, что их растворимость в толуоле и амилацетате увеличивается с повышением температуры полимеризации. Ниже приведено изменение содержания гель-фракции в полимере, полученном в присутствии 0,2% ПБ в зависимости от температуры.

T°	80,0	100	110,0	120	80,0 (0,1% ДАК)
Гель-фракция, %	74,8	72	57,1	0	68,2

На рис. 1, б представлены кинетические кривые полимеризации I при 100–130° в присутствии перекиси дикумилла (ПД). Как видно, при 100° полимеризация проходит медленно в течение 7 час (кривая 7). С увеличе-

\* Авторы благодарят Л. А. Лейтес за снятие спектров.

**Условия полимеризации и растворимость полимеров, полученных  
в присутствии 0,2% ПД**

T°	Время полимеризации, мин	Бромное число	Степень превращения (по бромному числу), %	Конечная усадка, %	Гель-фракция, %
100	420	16,5	72	5,87	41,5
110	140	5,7	90	6,67	30,7
120	50	0	100	7,15	0
130	30	0	100	8,34	0

нием температуры скорость полимеризации резко возрастает, и при 130° реакция протекает за 0,5 час (кривая 2). Увеличение количества ПД при 120° также приводит к повышению скорости полимеризации. Как и в присутствии ПБ, наблюдается аналогичная картина зависимости растворимости от температуры полимеризации: с ее повышением растворимость полимеров увеличивается, несмотря на то, что глубина полимеризации, определенная по бромным числам, возрастает (таблица).

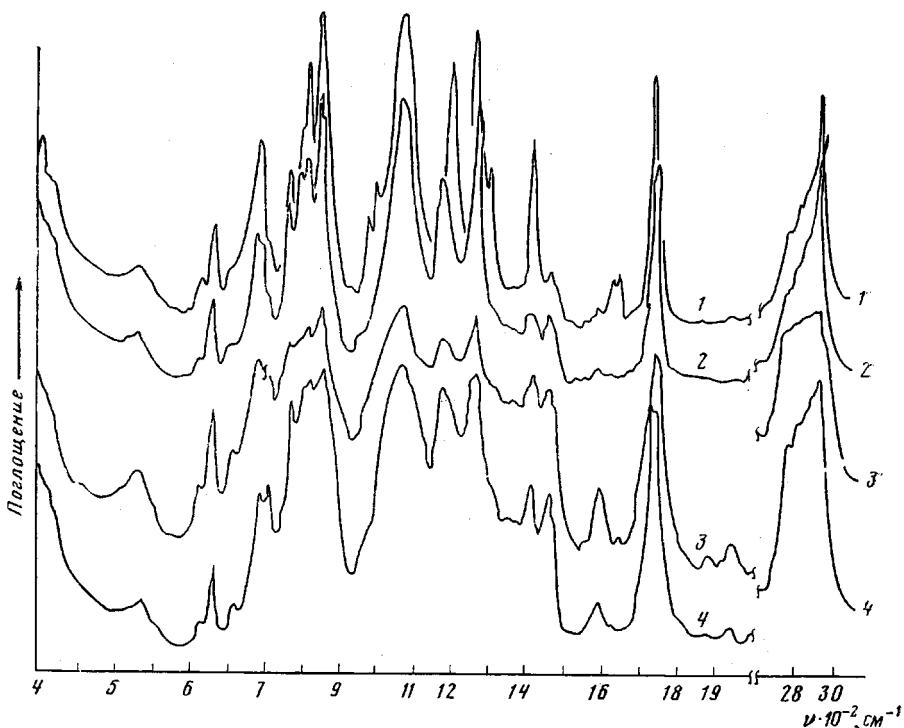


Рис. 2. ИК-спектры:  
1 — I, 2—4 — его полимеры, полученные при 120° в присутствии 0,2% ПД (2), 0,2% ПБ (3) и при 80° с 0,15% ДАК (4)

При сопоставлении ИК-спектров исходного I и некоторых полимеров видно исчезновение полос поглощения в области  $1620$  и  $1640\text{ см}^{-1}$ , характерных для двойной связи. В нерастворимых полимерах более четко проявляются полосы поглощения в области  $1580$ ,  $1880$  и  $1935\text{ см}^{-1}$  (рис. 2). В процессе полимеризации I при 80° в присутствии 0,2% ПБ наряду с усадкой исследовали изменение содержания гель-фракции и снимали ИК-спектры в области  $1500$ — $2000\text{ см}^{-1}$  (рис. 3); ниже приведены полученные значения гель-фракции и усадки.

Время полимеризации, мин	26	30	34	38
Гель-фракция, %	57,6	70,2	72,9	86,7
Усадка, %	2,15	4,77	6,03	6,13

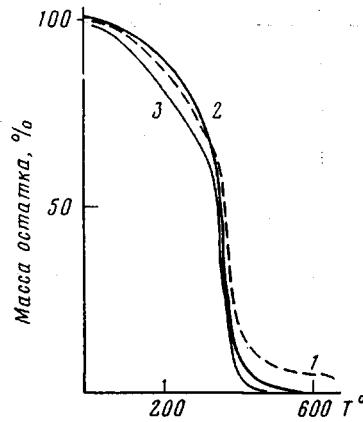
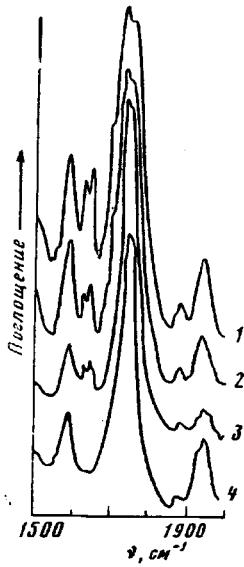


Рис. 3. Изменение ИК-спектра в процессе полимеризации I при 80° в присутствии 0,2% ПБ. Время полимеризации, мин: 1 - 26, 2 - 30, 3 - 34, 4 - 38

Рис. 4. Кривые ТГА поли(акрилоксибутил)пентаметилдисилоксана

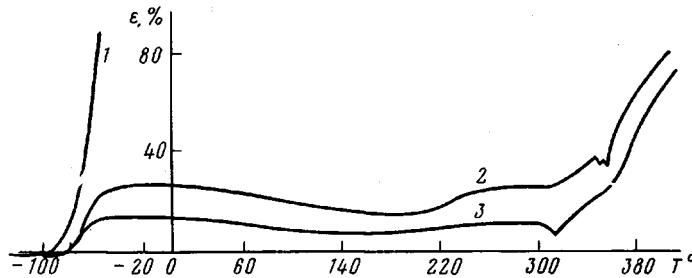


Рис. 5. Термомеханические кривые поли(акрилоксибутил)пентаметилдисилоксана:

1 — 0,5% ПД, 120°; 2 — 0,1% ДАК, 80°; 3 — 0,2% ПБ, 80°

Как видно из полученных данных, гелеобразование начинается на ранних стадиях полимеризации и возрастает с увеличением конверсии мономера, при этом относительная интенсивность полос поглощения в области 1580, 1880 и 1935  $\text{cm}^{-1}$  увеличивается.

Вероятно, в процессе полимеризации наряду с передачей цепи возможно образование межмолекулярных координационных связей за счет взаимодействия кислорода карбонильной группы и атомов кремния. При повышении температуры полимеризации за счет увеличения подвижности боковых цепей нарушается межмолекулярное взаимодействие и растворимость полимеров увеличивается.

Термогравиметрические кривые растворимых и нерастворимых полимеров имеют одинаковый характер (рис. 4); при 200° потери массы составляют 10 - 17%, при 350° происходит резкая потеря массы. Термомеханические кривые этих полимеров резко различаются. Растворимые полимеры не имеют высокоэластического состояния и выше температуры стеклования сразу переходят в вязкотекучее состояние. Нерастворимые полимеры — упругие каучукоподобные продукты, они сохраняют эластические свойства в интервале -80—+300°. Температуры стеклования исследованных полимеров -80—-100° (рис. 5).

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 216, 1968.
2. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Н. А. Платэ, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 127.
3. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, J. Polymer Sci., Mokromolec. Rev., 8, 117, 1974.

УДК 541.64:547(538+458.81)

## СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИАМИНОСТИРОЛА

*Вали А., Морин Б. П., Роговин З. А.*

Широкие возможности синтеза разнообразных типов волокнистых ионитов на основе привитых сополимеров целлюлозы появляются при использовании для последующих полимераналогичных превращений привитых сополимеров целлюлозы и полиаминостиrolа, в котором функциональные группы привитой цепи могут быть легко diazотированы и использованы для дальнейших превращений в реакциях азосочетания с различными со-ставляющими, содержащими ионообменные и комплексообразующие группы.

Приведенные нами ранее исследования процесса нитрования привитых сополимеров целлюлозы и полистирола [1] показали, что привитые цепи полистирола нитруются с гораздо большей скоростью и с более высокой степенью замещения, чем гомополимер полистирола. Отмеченная в указанной работе, а также в исследованиях других авторов [2] относительно большая легкость протекания полимераналогичных превращений в привитых цепях синтетических полимеров, химически присоединенных к целлюлозе, по сравнению с соответствующими гомополимерами создает возможность достаточно эффективного восстановления нитрогрупп в привитом сополимере целлюлозы и полистирола.

Исходными объектами служили образцы привитых сополимеров хлопковой целлюлозы и полистирола с различным содержанием привитого полимера (34, 65 и 93% от веса целлюлозы). Нитрование привитых сополимеров проводили по методике, приведенной в работе [3]. Полученные в результате нитрования привитые сополимеры нитрата целлюлозы и полинитростирола подвергали денитрованию по методике работы [4] с целью превращения нитратных групп в гидроксильные. Восстановление нитрогрупп привитого полинитростирола проводили по методике, описанной в работе [5], основанной на использовании в качестве восстанавливающего агента диоксида тиомочевины, которую получали по методу, описанному в работе [6].

Схема превращений привитого сополимера целлюлозы и полiamинонитростирола показана ниже.

