

но, что величины Δg^m для растворов ПММА в ММА и МИБ с концентрацией $\omega_1=0,35$ с ростом температуры становятся более отрицательными.

Однако по абсолютным значениям величин Δg^m системы различаются.

При температурах до 120° более хорошим в термодинамическом смысле растворителем ПММА является МИБ, а при более высоких температурах — ММА.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
13 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. H. B. Hopfenberg, V. T. Stannett, C. H. M. Jacques, J. Appl. Polimer Sci., 19, 2485, 1975.
2. А. В. Суворов, Термодинамическая химия парообразного состояния, «Химия», 1970, стр. 207.
3. И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, «Наука», 1966, стр. 509.

УДК 541.64:547.1'128

ИЗОБУТИЛМЕТИЛДИМЕТИЛПОЛИСИЛОКСАНЫ

Жданов А. А., Игнатьева Г. М., Одинец В. А.

Известно, что благодаря большой гибкости силоксановых цепей и слабому межмолекулярному взаимодействию, полидиметилсилоксановые эластомеры имеют самую низкую температуру стеклования $-123\text{--}125^\circ$ [1, 2]. Однако низкотемпературные свойства полимеров зависят не только от температуры стеклования эластомера, но и от температуры, скорости и глубины его кристаллизации.

Полидиметилсилоксан, имеющий регулярное, упорядоченное строение, кристаллизуется при -60° , поэтому при понижении температуры до $-50\text{--}55^\circ$ он становится жестким задолго до перехода в стеклообразное состояние.

Известно, что замена части метильных групп в полидиметилсилоксане на этильные, фенильные, хлорметильные группы нарушает упорядоченное строение полимера, затрудняет его кристаллизацию и тем самым приводит к улучшению морозостойкости, даже в тех случаях, когда температура стеклования практически не меняется или даже немножко повышается.

В настоящей работе получены высокомолекулярные соединения, содержащие в полимерной цепи наряду с диметилсилокси- также и изобутилметилсилоксигруппы.

Как видно из рис. 1, с увеличением содержания изобутилметилсилоксигрупп в реакционной смеси выход сополимера уменьшается. Так, например, при сополимеризации ди-(изобутил)гексаметилциклотетрасилоксана (II) с октаметилциклотетрасилоксаном (ОМЦТС) при переходе от соотношения 1 : 1 к 1 : 3 выход сополимера за одно и тоже время увеличивается на 10%. Полученные полимеры очищали двукратным переосаждением из бензольного раствора метанолом, сушили до постоянного веса при $60^\circ/5 \text{ tor}$, анализировали и определяли характеристическую вязкость. Так как содержание изобутильных групп не превышало 12,5 мол. %, а известно, что замена 10 мол. % диметилсилоксигрупп на метилфенилсилоксигруппы заметно не сказывается на гибкости цепи [3, 4], мы сочли возможным при расчете молекулярной массы по формуле Барри $[\eta] = KM^\alpha$ использовать численные значения K и α , найденные для полидиметилсилоксана.

Как следует из таблицы, увеличение содержания изобутилметилсилоксигрупп в реакционной смеси приводит к уменьшению вязкости, а следовательно, и молекулярной массы. Это можно объяснить тем, что замена метильной группы на изобутильную, обладающую положительным индукционным эффектом, приводит к уменьшению скорости полимеризации смешанного цикла. Это предположение косвенно подтверждается тем, что по данным элементного анализа в составе сополимера изобутилметилсилокса-

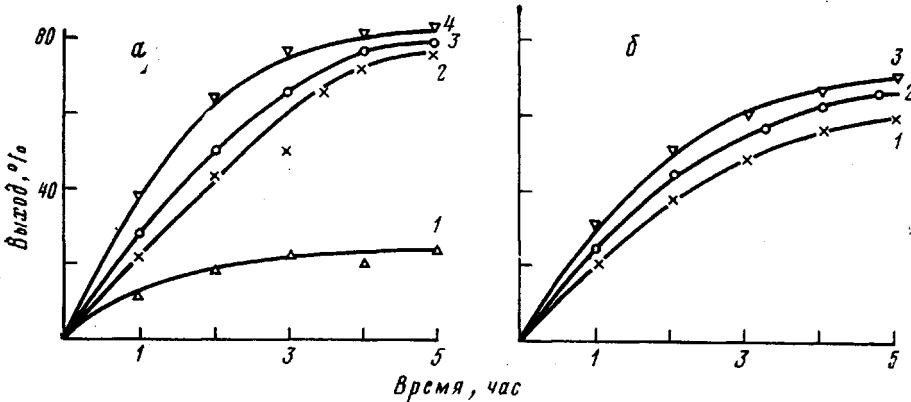


Рис. 1. Изменение во времени выхода сополимеров при сополимеризации ОМЦТС с I (a) и II (б). Мольное соотношение ОМЦТС: I (II) в исходной смеси: a - 0 : 1 (1), 1 : 1 (2), 2 : 1 (3), 3 : 1 (4); б - 1 : 1 (1), 2 : 1 (2) и 3 : 1 (3)

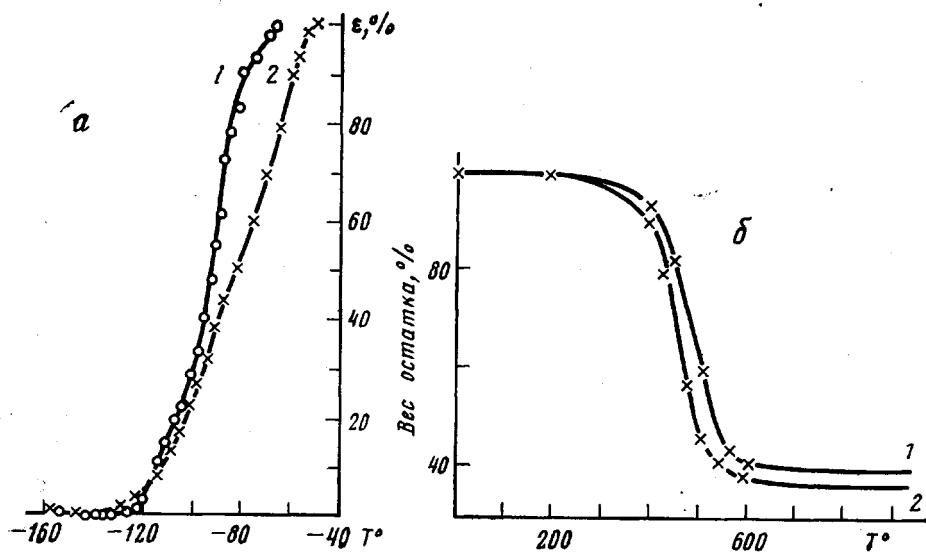


Рис. 2. Термомеханические кривые (a) и кривые ТГА (б) для сополимеров с мольным соотношением звеньев $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ и изо- $\text{C}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)\text{SiO}$ 1 : 1 (2) и 7 : 1 (1)

новых фрагментов содержитя меньше, чем было взято в реакцию. Полученные результаты согласуются с данными работ [5, 6] о том, что замена метильных групп у атома кремния более объемными заместителями скавивается на положении равновесия при полимеризации и длине образующейся полимерной цепи.

Термомеханические кривые (рис. 2, a) показывают, что температура стекловидности синтезированных полимеров, содержащих от 3 до 25 мол. %

Состав и некоторые свойства сополимеров

Мольное соотношение I(II) : D_4^*		T°	$[\eta]$, dl/g	$M \cdot 10^{-3}$	Элементный анализ, % **		
в исходной смеси	в сополимере						
Сополимеры на основе II и D_4							
Гидролизат	—	—	—	—	—	—	—
1	0	1	0	-132	0,8	348	39,0/39,8
1	3,23	1	4,01	-128	0,2	—	44,15/44,53
1	2,3	1	2,66	-128	1,21	635	35,7/35,2
1	1,07	1	1,39	-132	1,11	576	36,6/36,2
1,79	1	1,46	1	-132	0,88	403	38,8/38,1
					0,69	277	38,9/38,6
						40,6/40,07	33,31/33,72
							9,11/8,58
							32,05/32,45
Сополимеры на основе I и D_4							
1	1	1	1,05	-128	0,85	382	35,91/35,83
1	2	1	2,61	-128	1,15	608	34,79/34,40
1	3	1	4,4	-132	1,25	691	34,21/34,24
							8,36/8,09
							36,58/36,16

* D_4 — ОМЦТС.

** В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

изобутильных групп у атома кремния, лежит в интервале -128 – -132° и что кристаллизации полимера не наблюдается. Из результатов ТГА следует (рис. 2, б), что по мере увеличения содержания модифицирующих звеньев в полимере термоокислительная стабильность их уменьшается. Так полимер, содержащий 3,1 мол. % изобутильных групп в молекуле, теряет в массе $\sim 5\%$ при 400° (рис. 2, б, кривая 1), а полимер, содержащий 12,5 мол. % модифицирующих групп, теряет 5% своей массы уже при 350° (рис. 2, б, кривая 2). Полидиметилсилоаны, содержащие изобутильные группы, имели однородный молекулярный состав. Это было доказано фракционным осаждением; фракции с различной молекулярной массой имеют практически одинаковый элементный состав.

Полимеры получали сополимеризацией ОМЦТС со смешанными циклами, содержащими изобутилметилсилоан-звенья и синтезированными нами гидролитической конденсацией диметилдихлорсилоана с изобутилметилдихлорсилоаном. Использовали диметилдихлорсилоан с т. кип. 70° , $n_D^{20} 1,4050$ и $d_4^{20} 1,0710$; изобутилметилдихлорсилоан имел т. кип. 143 – 145° , $n_D^{20} 1,4315$, $d_4^{20} 1,0425$; ОМЦТС — т. кип. 174 – 175° , $n_D^{20} 1,3950$, $d_4^{20} 0,9563$; изобутилгептаметилциклотетрасилюксан(I) — т. кип. 85 – $87^\circ/2$ тор $n_D^{20} 1,4220$, $d_4^{20} 0,9669$; ди-(изобутил)гексаметилциклотетрасилюксан(II) — т. кип. 120 – $122^\circ/2$ тор, $n_D^{20} 1,4178$, $d_4^{20} 0,9383$. Полимеризацию смешанных циклов и сополимеризацию их с ОМЦТС проводили в массе в присутствии 0,1–0,2% тетраметиламмонийполидиметилсилоанса (в пересчете на тетраметиламмоний) при 80° . Ход полимеризации контролировали по изменению вязкости 1%-ного раствора в бензole и выходу полимера во времени.

Циклотетрасилюксаны I (II) и ОМЦТС, взятые в различном соотношении, помещали в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода азота и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, вводили рассчитанное количество инициатора, продували азотом и помещали в термостатированную баню при температуре $80 \pm 1^\circ$. Момент погружения колбы в термостат принимали за начало реакции. После этого подачу азота прекращали (газ включали только в момент отбора проб). Через определенные промежутки времени отбирали пробы, из которых готовили 1%-ные растворы для определения вязкости и 3%-ные для определения выхода полимера во времени при помощи ГПХ. Рабочая проба — 2 мл 3%-ного раствора реакционной смеси. Хроматографирование проводили в колонке диаметром 15 мм и высотой 110 см. Насадка — сополимер стирола с 2 мол. % дивинилбензола. Элюентом служил перегнанный бензол. Свободный объем колонки составлял 35 мл; состав сополимеров определяли с помощью элементного анализа после двухкратного переосаждения из бензольного раствора метанолом.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. E. Polmanter, M. J. Hunter, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 1, 1959.
2. J. A. Barrie, M. J. Fredrickson, R. Sheppard, *Polymer*, **13**, 431, 1972.
3. В. С. Сказка, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., **2**, 572, 1960.
4. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Е. О. Осипчук, Высокомолек. соед., **A10**, 1097, 1968.
5. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Н. П. Тимофеева, Т. Д. Доликая, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., **A13**, 183, 1971.
6. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Т. М. Карасева, Н. В. Перцова, Высокомолек. соед., **8**, 352, 1966.

УДК 541.64:547.1'128

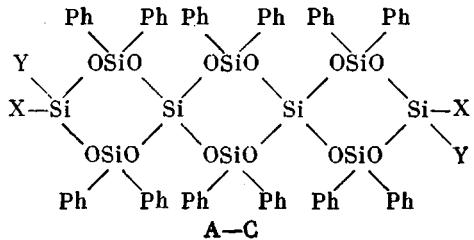
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Жданов А. А., Курашева Н. А., Хынку Е. С.

Реакцией гетерофункциональной поликонденсации были получены циклолинейные кремнийорганические полимеры и блок-сополимеры, макромолекулы которых содержат органоциклотрисилоксановые [1], органоциклотетрасилоксановые [2], полиорганополицикlosилоксановые [3] и полиорганосилsesквиоксановые [4] блоки.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию свойств кремнийорганических циклолинейных полимеров, макромолекулы которых содержат органоспироцикlosилоксановые и α,ω -полидиметилсилоксановые блоки или только органоспироцикlosилоксановые звенья, соединенные между собой атомом кислорода.

Для получения таких полимеров были синтезированы дифункциональные органоспироцикlosилоксаны следующей структуры:



(A : X=Cl, Y=Me; B : X=Cl, Y=Ph; C : X=OH, Y=Me).

А: т. пл. 139–141°; содержание хлора 4,64% (вычислено 4,72%). Соотношение сигналов ПМР фенильных и метильных групп 10,3 : 1 (вычислено 10,0 : 1).

Б: т. пл. 198–200°; содержание хлора 4,54% (вычислено 4,36%).

С: т. пл. 153–155°; $H_{C_6H_5} : H_{C_2H_5} = 29,6 : 1$ (вычислено 30,0 : 1).

Предполагаемая схема поликонденсации (таблица, полимер II)

