

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Давыдов, В сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 10, 1976, стр. 5.
2. Т. Т. Даурова, О. С. Воронкова, С. Д. Андреев, Т. Е. Рудакова, Ю. В. Моисеев, Л. Л. Разумова, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 231, 949, 1976.
3. Н. И. Острецова, А. Н. Неверов, Высокомолек. соед., В16, 55, 1974.
4. О. С. Воронкова, Т. Т. Даурова, Н. В. Михайлов, Т. А. Шарай, Высокомолек. соед., А12, 472, 1970.
5. О. С. Воронкова, Кандидатская диссертация, Москва, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1971.
6. Ш. Кусь, А. Козловска, Полимеры в медицине, 2, 375, 1972.
7. М. N. Moryan, Brit. Med. J., 1, 308, 1969; 2, 225, 1969.

Институт хирургии
им. А. В. Вишневского АМН СССР

Поступила в редакцию
22.II.1980

УДК 541.64:536.7:547(313+415)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СМЕСЯХ ВОДЫ И СООЛИГОМЕРОВ ОКИСИ ЭТИЛЕНА С ОКИСЬЮ ПРОПИЛЕНА

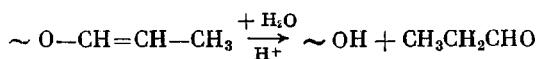
*Медведь З. Н., Пенцель У., Денисова Т. А.,
Лебедев В. С.*

Соолигомеры окисей пропилена (ОП) и этилена (ОЭ) (моноолы) широко применяют в качестве гидрофильного компонента кремнийорганических ПАВ для пенополиуретанов [1]. В литературе отсутствуют сведения о совместимости с водой таких соолигомеров, в связи с чем цель данной работы — изучение фазовых равновесий смесей с водой соолигомеров ОЭ с ОП, различающихся ММ, природой концевых групп и степенью оксиэтилирования.

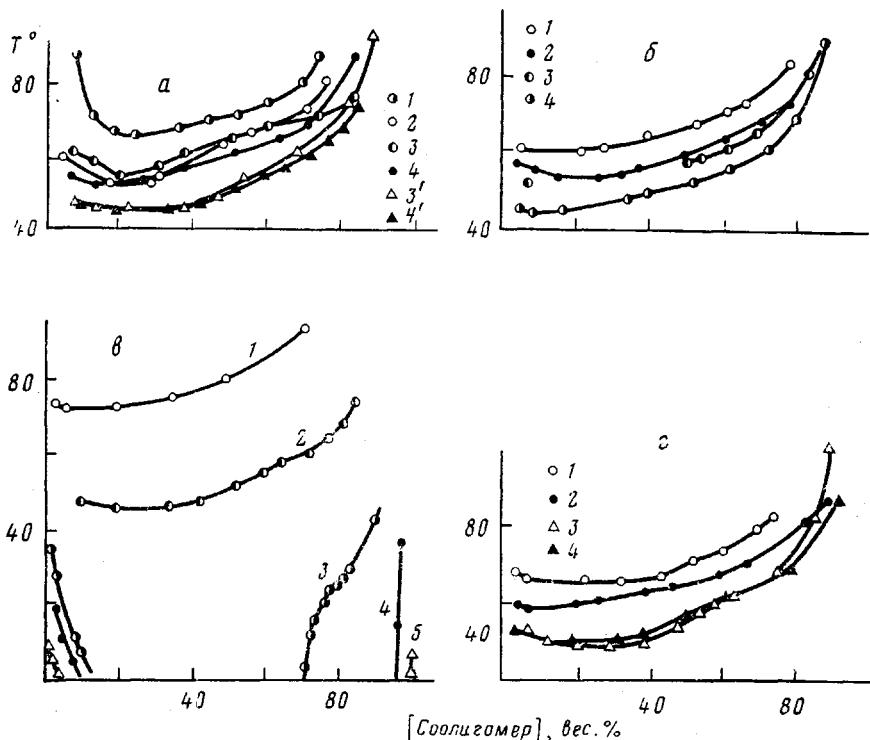
Для олигомеров ОП установлено значительное влияние ММ на их совместимость с водой [2]. Фазовые диаграммы водных смесей соолигомеров ОЭ с ОП (1:1 по весу) в интервале ММ 500—2250 приведены на рисунке. Водные смеси соолигомеров так же, как гомоолигомеров ОЭ и ОП, характеризуются нижней критической температурой смешения (НКТС). С увеличением ММ от 500 до 900 совместимость олигоэфиров с водой ухудшается, дальнейшее увеличение ММ практически не влияет на положение НКТС. Ацетилирование концевой гидроксильной группы приводит к ухудшению совместимости олигоэфиров с водой, в то же время различия в ММ образцов нивелируются (рисунок а, кривые 3' и 4').

Неизбежное присутствие небольшого количества воды, вносимой с реагентами в полимеризационную систему, приводит к образованию диольной фракции в полиоксиалкиленовом блоке; показано [3], что ММ моноольной и диольной фракции относятся ~1:2. Кроме того, в щелочных условиях при повышенной температуре (примерно равной температуре полиприсоединения окисей алкиленов) в заметной степени проходит реакция изомеризации аллильных ненасыщенностей в пропенильные, которые при последующей нейтрализации щелочного полимеризата

подвергаются кислотному гидролизу [4]



Эта реакция приводит к появлению диольной фракции с ММ моноола [5]. Для оценки влияния примесей диолов на совместимость с водой моноолов изучены фазовые диаграммы водных смесей двух образцов диолов: с ММ моноола (2300) и примерно удвоенной ММ (3990) (рисунок, г, кривые 1 и 2). Как и следовало ожидать, диолы несколько лучше совместимы с водой, чем моноолы. Ацетилирование диолов в боль-



Фазовые диаграммы смесей с водой соолигомеров ОЭ с ОП с разной ММ (a), с различными концевыми группами (б), ацетилированных образцов (в) и диолов (г):

а: $M=500$ (1), 870 (2), 1480 (3), 2250 (4); 3' и 4' — ацетилированные образцы 3 и 4; б: концевые группы: гидроксильная (1), цианатокси (2), ацетокси (3) (образец содержал антиоксидант, что обусловливало появление интенсивной мутации в области средних концентраций при температуре от комнатной до фазового разделения), фенилуретановая (4); в: содержание окиси этилена: 70 (1), 50 (2), 35 (3), 20% (4); гидроксилсодержащий гомоолигомер окиси пропилена (5); г: $M=2300$ (1), 3990 (2), 3 и 4 — ацетилированные образцы 1 и 2

шей степени ухудшает их совместимость с водой, чем ацетилирование моноолов (рисунок, кривые 3 и 4).

Фазовые диаграммы смесей с водой одного и того же олигоэфира с различными концевыми функциональными группами приведены на рисунке, б. По этим данным замещение гидроксильной группы на цианэтокси, ацетокси или фенилуретановую ухудшает совместимость олигоэфиров с водой, максимальное снижение НКТС составляет $\sim 20^\circ$. Ряд, в который располагаются олигоэфиры по ухудшению их совместимости с водой, совпадает с уменьшением способности этих групп к образованию водородных связей [6]. В отличие от гомоолигомеров ОП, природа

кощевых групп, ММ, примесь олигоэфиров другой функциональности незначительно влияют на совместимость с водой соолигомеров ОЭ с ОП. Это, очевидно, обусловлено наличием в их цепи способных к гидратации оксиэтильных звеньев, что подтверждается фазовыми диаграммами водных смесей олигоэфиров различной степени оксиэтилирования. Уменьшение степени оксиэтилирования с 70 до 50% приводит к снижению НКТС на $\sim 25^\circ$ (рисунок). Дальнейшее уменьшение содержания ОЭ в соолигомерах до 35 и 20% еще более резко ухудшает совместимость.

Характеристика олигоэфиров, использованных в работе

Образец, №*	Концевые функциональные группы олигоэфиров	Заданное содержание ОП, вес. %	ММ ** ОН	Содержание фракций другой функциональ- ности, вес. %			НКТС, $^\circ\text{C}$	
				Диолы (дифунк- циональные соединения) в монооле		Моноолы (мо- ноацетаты) в диоле		
				с ММ моноола	с ММ диола			
1	Аллилоксигидроксильная	50	500	Следы	2	—	66	
2	»	50	870	3	24	—	53	
3	»	50	1480	17	15	—	55	
4	»	50	2250	19	4	—	53	
5 ***	»	50	2600	7	35	—	60	
6	Аллилоксиацетокси	50	1520	35	3	—	46	
7	»	50	2290	19	4	—	46	
8 ***	»	50	2640	7	35	—	50	
9 •	Аллилоксианэтилокси ***	50	2650	7	35	—	53	
10	Аллилоксифенилуретановая ***	50	2720	7	35	—	43	
11	Аллилоксиацетокси	30	2700	9	29	—	72	
12	»	65	2340	—	22	—	70	
13	»	80	2180	9	20	—	70	
14	Аллилоксигидроксильная	100	2300	5	11	—	65	
15	Гидроксильногидроксильная	50	2300	—	—	2	48	
16	Ацетоксиацетокси	50	2380	—	—	2	58	
17	Гидрокильногидроксильная	50	3990	—	—	3	49	
18	Ацетоксиацетокси	50	4070	—	—	3	49	

* Образцы 1—14 — моноолы, 15—18 — диолы.

** ММ замещенных олигоэфиров принимали равной сумме ММ соответствующих гидроксилодержащих продуктов и замещающих концевых групп.

*** Соолигомер содержал 44% ОП.

мость таких продуктов с водой, особенно в области средних концентраций. Гомоолигомер ОП с такой же ММ, даже содержащий концевые гидроксильные группы, очень плохо смешивается с водой. Таким образом, основное влияние на совместимость с водой соолигомеров ОЭ с ОП оказывает содержание ОЭ в олигоэфире.

Соолигомеры синтезировали анионным полиприсоединением смеси ОЭ и ОП в заданном соотношении к аллиловому спирту или пропиленгликоля с последующей нейтрализацией щелочных полимеризатов избытком катионита в водном или водно-метанольном растворе. Среднюю ММ рассчитывали по содержанию гидроксильных групп в олигоэфирах, определенных методом фталирования. Ошибка определения ММ ОН не превышала $\pm 3\%$ [7]. Количество диольной фракции с удвоенной ММ моноола рассчитывали из содержания влаги в исходных реагентах, а ее количество с ММ моноола — из содержания пропенильных групп в щелочных полимеризатах олигоэфира, где соответствующие иодные числа определяли ртутно-ацетатным методом [8]. Количество моноольной фракции в диолах рассчитывали по содержанию двойных связей. В реакциях замещения концевой гидроксильной группы конверсия составляла не менее 95%. Характеристики олигоэфиров, использованных в работе, приведены в таблице.

Фазовые равновесия изучали методом Алексеева [9] в запаянных ампулах. Ошибка в определении температуры фазового перехода не превышала 2° .

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Дубяга, В. Я. Жукова, О. Г. Тараканов, Л. Н. Новокрещенова, М. В. Булгакова, В. С. Лебедев, Л. С. Лысенко, Д. А. Уклонский, Коллоидн. ж., 39, 138, 1977.
2. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., A21, 1330, 1969.
3. И. А. Вахтина, В. С. Лебедев, Р. И. Хренова, Е. И. Юдичева, Н. А. Романова, В сб. «Синтез и физикохимия полимеров», вып. 19, «Наукова думка», 1976, стр. 58.
4. E. C. Steiner, R. R. Pelletier, R. O. Trucks, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4678, 1964.
5. И. А. Вахтина, Е. А. Петракова, У. Пенцель, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A22, 1671, 1980.
6. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964.
7. ОСТ 6-05-404-74.
8. Ф. Е. Критч菲尔д, Анализ основных функциональных групп в органических соединениях, «Мир», 1965, стр. 145.
9. А. Вайсбергер, Физические методы в органической химии, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1950.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
22.II.1980

УДК 541.64:547.1'128

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

Твердохлебова И. И., Ларина Т. А., Рабкина А. Ю.,
Мамаева И. И., Завин Б. Г., Павлова С.-С. А.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал, свидетельствующий о том, что свойства лестничных полиорганосилесквиоксанов (их гидродинамические характеристики, термические и механические свойства) сильно различны для разных образцов. При сравнительной оценке гидродинамических параметров образцов полифенилсилесквиоксанов (ПФССО) наблюдается значительный разброс в значениях таких величин, как, например, a и K_n в уравнении Марка — Куна — Хаувинка ($[\eta] = K_n M^a$) [1], параметры жесткости (сегмент Куна), значения анизотропии поляризуемости сегмента ($\alpha_1 - \alpha_2$) [2]. Исследования процесса термического разложения полиорганосилесквиоксанов показали [3], что предельное значение характеристической вязкости η продукта разложения не зависит ни от температуры, ни от режима, ни от молекулярной массы полимера, но в значительной мере зависит от предыстории получения этого полиорганосилесквиоксана, определяемой условиями синтеза.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время представления о механизме образования лестничных макромолекул ПФССО нуждаются в более тщательном рассмотрении.

Как было нами показано ранее [1], процесс получения лестничных ПФССО высокой молекулярной массы включает несколько стадий, основными из которых являются две. Первая — гидролитическая поликонденсация трифункциональных мономеров типа $C_6H_5SiX_3$, где X — функциональные группы, отщепляющиеся в результате гидролиза. При гидролитической поликонденсации образуются полициклические фенилсилесквиоксаны сравнительно невысокой молекулярной массы (до 10 000—15 000) — полифенилсилесквиоксаны-гидролизаты (ПФССО-Г), содержащие значительное количество остаточных SiOH-групп. Вторая стадия — анионная полимеризация ПФССО-Г в присутствии щелочных инициаторов, в ходе которой одновременно протекают процессы конденсации остаточных силанольных групп с выделением воды, а также процессы частичной перестройки силоксанового скелета первоначально образующихся олигомерных ПФССО-Г. Как показали наши исследования, оба процесса — конденсацию и полимеризацию — трудно экспериментально разделить. Каждый из этих процессов вносит свой вклад в структуру образующихся ПФССО.