

В определенных условиях конформационный переход спираль — клубок для макромолекул полимочевины является обратимым процессом. Так, растворы полимочевины в ТФЭ, нагретые до 80° (т. е. выше температуры плавления спиралей) и затем вновь охлажденные до 25°, полностью восстанавливают свою первоначальную вязкость и оптическую активность.

Таким образом, нелинейность зависимости характеристической вязкости и оптической активности растворов полимочевины, полученной на основе L-лизина, от температуры и природы растворителя находит логичное объяснение в рамках представлений о кооперативном и обратимом конформационном переходе спираль — клубок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сенцова Т. Н., Бугаева В. И., Давидович Ю. А., Рогожин С. В., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 2, с. 335.
2. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Рогожин С. В., Даванков В. А., Сенцова Т. Н., Курганов А. А., Тимофеев Г. И., Давидович Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 41.
3. Gordienko A. Faserforsch. und Textiltechn., 1953, B, 4, № 10, S. 499.
4. Archibald W. J. J. Appl. Phys., 1947, v. 18, № 1, p. 362.
5. Blout E. R., Doty P., Yang J. T. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 3, p. 749.
6. Doty P., Wada A., Yang J. T., Blout E. R. J. Polymer Sci., 1957, v. 23, № 104, p. 851.
7. Wada A. Mol. Phys., 1960, v. 3, № 5, p. 409.
8. Нестеров Л. Е., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Сушко Л. М., Рябоконь Л. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 11, с. 2459.
9. Overberger C. G., Jabloner H. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 21, p. 3431.
10. Fetter L. J. J. Polymer. Sci., 1972, v. 10, № 8, p. 577.
11. Doty P., Yang J. T. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 2, p. 498.
12. Fresco J. R. Tetrahedron, 1961, v. 13, № 1—3, p. 185.
13. Yang J. T. Tetrahedron, 1961, v. 13, № 1—3, p. 143.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

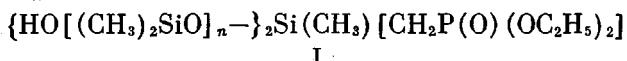
Поступила в редакцию
13.X.1980

УДК 541.64:547.1'.128

КОНДЕНСАЦИЯ α,ω -ДИОКСИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ С МЕТИЛ-[3-(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)ПРОПИЛ] ДИЭТОКСИСИЛАНОМ

Жданов А. А., Курашева Н. А., Кутейникова Л. И.

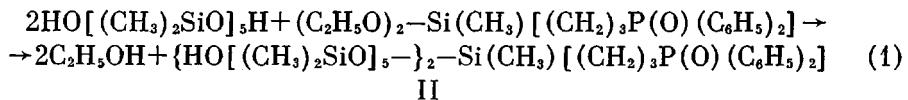
Ранее [1] нами был описан синтез α,ω -диоксидиметилсилоксанов, содержащих фосфор в органическом радикале, следующего строения:



Однако при использовании соединения I в полимеризационно-обменной реакции с гексаметилциклотрисилюксаном (ГМЦТС) и в реакции конденсации было установлено, что за счет развития побочной реакции по этокси-группам у атома фосфора образуются нерастворимые полимеры.

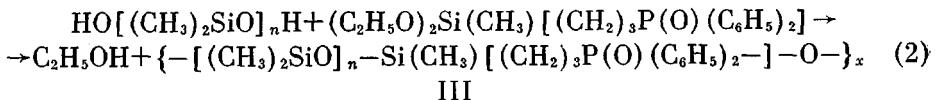
В настоящей работе было продолжено исследование по синтезу аналогичных α,ω -диоксидиметилсилоксанов, содержащих фосфор в органическом радикале, но с фенильными заместителями у атома фосфора.

По известной методике [2] был синтезирован метил-[3-(дифенилфосфиил)пропил]диэтоксисилилан, который подвергали взаимодействию с α,ω -диоксидиметилсилоксаном (с $n=5$) при мольном соотношении 1 : 2



Реакцию проводили при 353К/2,7 ГПа; контроль осуществляли по содержанию гидроксильных групп в реакционной смеси и количеству образующегося этилового спирта. Элементный, функциональный анализы и ЯМР-спектр подтверждают структуру соединения II.

Далее нами исследована конденсация метил-[3-(дифенилфосфинил)пропил]диэтоксисилана с α,ω -диоксидиметилсилоксанами с различными значениями n при равномольном соотношении исходных компонентов:



($n=4, 9, 25, 40$ и 55).

Реакцию проводили в вакууме при 373К; в результате были получены растворимые полимеры с удельной вязкостью 1%-ного раствора полиме-

Таблица I

Некоторые свойства полимеров типа III

Полимер, №	Значение n	Время конденсации, ч	$\eta_{\text{уд}}$ полимера	Элементный состав звена полимера, % *				T_c , К	Температура начала разложения, К
				Si	P	C	H		
1	4	29	0,12	21,57	5,16	48,98	7,41	—	—
				23,41	5,18	48,16	7,16		
2	9	50	0,12	27,67	3,23	42,78	7,55	193	473
				28,46	3,16	41,46	7,42		
3	25	50	0,19	32,81	1,44	36,88	7,90	153	523
				33,82	1,45	36,80	7,85		
4	40	50	0,26	34,25	1,13	35,10	7,92	153	553
				35,19	0,95	35,32	7,94		
5	55	50	0,51	34,17	0,72	34,55	7,89	153	573
				35,86	0,71	34,58	7,98		

* В знаменателе — вычислено, в числителе — найдено.

ра в толуоле 0,12–0,51. Свойства синтезированных полимеров приведены в табл. 1. Удельная вязкость этих полимеров достигает своего постоянного значения через определенные промежутки времени, полимеры сохраняют растворимость, а их состав соответствует приведенному по схеме (2) строению (табл. 1).

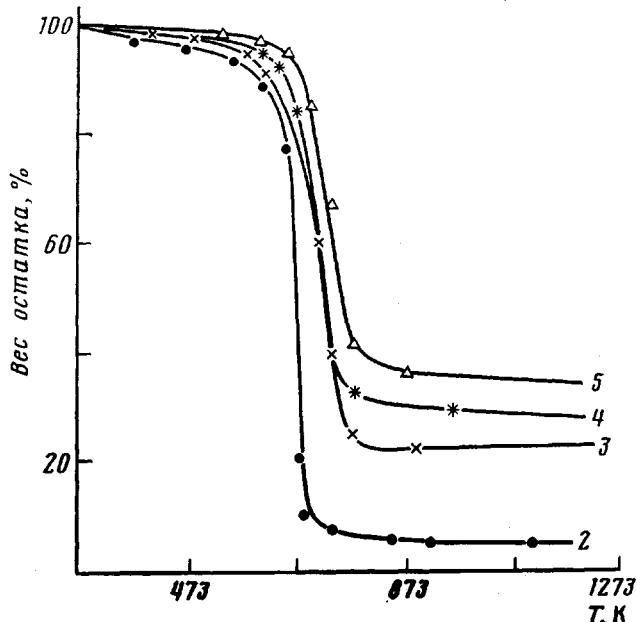
Значения T_c полимеров с расстояниями между гетерозвеньями $-\text{OSi}(\text{CH}_3)[(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, соответствующими числу диметилсилокси-звеньев, $n=25, 40$ и 55 отвечает T_c линейного ПДМС (150К), в то время как T_c полимера с $n=9$ составляет 193К.

Термогравиметрические исследования полимеров (табл. 1) показали, что с изменением расстояния между вводимыми гетерозвеньями $-\text{OSi}(\text{CH}_3)[(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ — температура начальных потерь в весе (до 3%) колеблется от 473К для полимера с $n=9$ до 573К для полимера с $n=55$ (рисунок), а вес остатка увеличивается с увеличением расстояния между гетерозвеньями от 8 до 35%. Таким образом, гетерозвенья $-\text{OSi}(\text{CH}_3)[(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ — вводимые в цепь ПДМС, в условиях термоокисления понижают его термостойкость тем больше, чем больше концентрация этих звеньев в полимере.

Нами также была изучена полимеризационно-обменная реакция соединения II с ГМЦТС в присутствии щелочных катализаторов — trimетилсиланолята натрия и дикалиевой соли 1,3-диокситетрафенилдисилоксана (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что температура полимеризации не оказывает влияния на величину удельной вязкости конечного полимера, и только количество катализатора несколько сказывается на величине удельной вязкости полимера. Применение в обменно-полимеризационной реакции ГМЦС с соединением II в качестве катализатора — дикалиевой соли 1,3-диокситетрафенилдисилоксана не привело к существенному увеличению вязкости полученного полимера ($\eta_{ud}=0,31$).

Для полимера 4 (табл. 2) был снят ЯМР-спектр, по данным которого соотношение протонов $\text{CH}_3 : \text{C}_6\text{H}_5 = 77,5$ (вычислено 78,3). Затем этот полимер был разделен на две фракции (высокомолекулярную и низкомоле-



Изменение веса образцов полимеров 2–5 (табл. 1) при термоокислительной деструкции

кулярную), которые по элементному анализу и ИК-спектрам оказались идентичными.

Метил-[3-(дифенилфосфинил)пропил]диэтилсилан был получен по методике работы [2]; т. кип. 468–473 К/0,133 Па, $n_D^{25} = 1,5460$. α,ω -Диоксидиметилсилоксаны получены по методике работы [3]; т. кип., К: $n=4$ — 384–387/1,3 ГПа, OH — 9,6%; $n=5$ — 388–391/2,7 ГПа, OH — 7,9%; $n=9$ — 432–433/2,7 ГПа, OH — 4,5%, олигомеры с $n=25$, 40 и 55 вакуумировали до постоянного веса; $n=25$ OH — 1,78%; $n=40$ OH — 1,3%; $n=55$ OH — 0,43%. ГМЦС — т. кип. 406–407 К, т. пл. 337,5 К. $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$ был получен по методике работы [4] и сублимирован.

Конденсация α,ω -диоксидиметилсилоксанов с метил-[3-(дифенилфосфинил)пропил]диэтилсиланом. Смесь исходных продуктов в мольном соотношении 2:1 загружали в колбу и нагревали при температуре 353 К/2,7 ГПа в течение 2 ч; контроль за реакцией осуществляли по содержанию гидроксильных групп в реакционной смеси и по количеству выделяющегося этанола. Для соединения II найдено, %: C 41,60, H 7,64, P 2,88, Si 28,37, OH 2,81. Вычислено, %: C 41,75, H 7,64, P 2,92, Si 29,05, OH 3,20. Соотношение протонов $\text{CH}_3 : \text{C}_6\text{H}_5$. Вычислено 6,3. Найдено 6,2. При соотношении исходных компонентов 1:1 реакцию проводили при 373 К/2,7 ГПа, улавливая легколетучие; в ходе реакции определяли вязкость 1%-ного раствора полимера в толуоле. Свойства синтезированных продуктов приведены в табл. 1.

Полимеризационно-обменная реакция ГМЦС с α,ω -диоксидиметилсилоксантами, содержащими фосфор в органическом радикале. Смеси исходных продуктов в мольном соотношении 40:1, например 3 г ГМЦС и 0,36 г II, нагревали в реакционной колбе, помещенной в терmostатированную баню, в интервале температур 298–373 К, при содержании катализатора $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$ — 0,01, 0,05, и 0,10 вес.% в расчете на активный Na. В ходе реакции определяли удельную вязкость 1%-ного раствора полимера в толуоле. Данные приведены в табл. 2. Реакцию в присутствии 100%

Таблица 2

Полимеризационно-обменная реакция ГМЦС с соединением II
(Весовое соотношение компонентов 40 : 1, реакция в массе)

Опыт, №	Температура реакции, К	Количество катализатора, % от веса смеси на активный Na	ηуд	Время полимеризации, ч
1	373	0,10	0,26	0,5
2	343	0,10	0,25	4,0
3	298	0,10	0,25	2,6
4	343	0,05	0,29	4,0
5	343	0,01		
6	323 *	0,10	0,24	10,0
7	343 **	0,10	0,31	4,0

* В растворе толуола, 100% растворителя от веса реакционной смеси.

** Катализатор KO[(C₆H₅)₂SiO]₂K.

толуола от веса реакционной смеси проводили при соотношении ГМЦС : фосфорсодержащий диол 40 : 1 при 323 К и концентрации (CH₃)₂SiONa 0,10 вес. %.

Для переосажденного полимера, полученного при 343 К и концентрации катализатора 0,05 вес. % (табл. 2, опыт 4), было найдено, % (для низкомолекулярной части): С 34,52; Н 7,88; Si 35,22; Р 0,49; (для высокомолекулярной части): С – 33,25; Н 8,21; Si 36,22; Р 0,30. Вычислено, % С 33,80; Н 8,05; Si 36,96; Р 0,31.

ЯМР-спектры были записаны для 20%-ных растворов веществ в CCl₄ на приборе «Perkin-Elmer R-20» на частоте 60 МГц. В качестве внутреннего эталона использовали тетраметилсилан. T_c определяли термомеханическим методом на приборе [5] при нагрузке 0,59·10⁴ Н/м². Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе в динамических условиях при скорости нагревания 0,075 град/с на воздухе. Навески образцов не превышали 50·10⁻⁶ кг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Жданов А. А., Курашева Н. А., Кутейникова Л. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1640.
2. Бугоренко Е. Ф., Чернышев Е. А., Петров А. Д. Изв. АН СССР, серия химич., 1965, № 2, с. 286.
3. Андрианов К. А., Астахин В. В., Пыжов В. И. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1962, № 12, с. 2243.
4. Hyde I. F., Kenneth J., Daudt W. H., Fleming R. F. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 22, p. 5615.
5. Цетлин Б. Л., Кочкин В. В., Великовская М. А. Заводск. лаб., 1956, т. 22, № 3, с. 352.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступило в редакцию
14.X.1980

УДК 541.64:535.376:537

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Магеррамов А. М., Багиров М. А., Никольский В. Г.

При воздействии электрического поля на полимерные диэлектрики их свойства изменяются. Этот процесс называется электрическим старением. Причинами электрического старения являются электрические разряды, приводящие к электронно-ионной бомбардировке полимера, воздействие на полимеры газообразных продуктов разряда и другие факторы [1].

Известно, что под действием электрических разрядов в кислородсодержащей среде в полимерном диэлектрике происходят окисление, деструк-