

ции жидкость тщательно перемешивали. По весу сконденсированных паров, прошедших через мембрану, рассчитывали плотность потока, а их состав характеризовал селективность мембранны. Количество испарившейся жидкости было много меньше исходной, поэтому концентрация последней на протяжении эксперимента оставалась постоянной.

На рисунке представлено изменение плотности потока и состава пара ($\Delta x = x - x_0$, где x и x_0 объемный процент спирта в пермеате и исходном растворе соответственно) во времени при 20, 30 и 40° (области I, II, III).

Штриховыми линиями изображены стационарные плотности потоков индивидуальных жидкостей. Из сопоставления значений плотностей потока следует, что проницаемость ПВТМС по отношению к раствору (в отличие от его проницаемости по отношению к индивидуальным веществам) не зависит от температуры. Автоколебательный режим наступает после некоторого индукционного периода. При минимальном значении плотности потока пермеат обогащен спиртом, при максимальном — обеднен.

Механизм процесса в общих чертах ясен, обсуждение его будет проведено в следующей публикации.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило в редакцию
16.X.1984

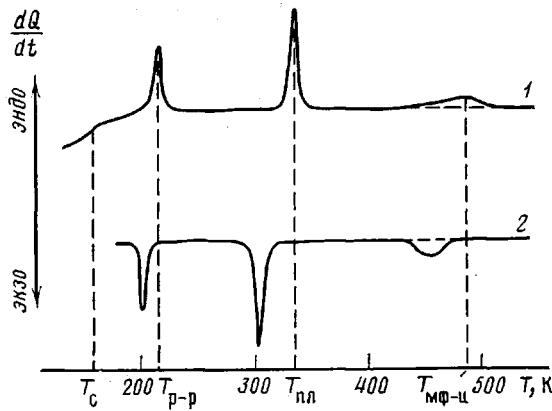
УДК 541.64:539.2:547.1'128

ТЕРМОТРОПНАЯ МЕЗОФАЗА В ЛИНЕЙНОМ ПОЛИДИПРОПИЛСИЛОКСАНЕ

*Годовский Ю. К., Макарова Н. Н., Папков В. С.,
Кузьмин Н. Н.*

В последние годы различными физическими методами установлено, что достаточно высокомолекулярный полидиэтилсилоxан после плавления ($T_{пл}=280$ К) переходит сначала в мезоморфное состояние и лишь при нагреве выше 327 К превращается в изотропный расплав [1, 2]. Охлаждение изотропного расплава сопровождается сначала образованием мезофазы, которая затем кристаллизуется. Таким образом, для полидиэтилсилоxана характерно существование термотропной мезофазы. В связи с этим большой интерес вызывает вопрос о существовании термотропной мезофазы в линейном поли-*n*-дипропилсилоxане. В единственном известном нам исследовании переходов в поли-*n*-дипропилсилоxане мезофаза не была обнаружена [3]. Однако, изучая структуру и термические переходы в поли-*n*-дипропилсилоxане, полученном анионной полимеризацией гексапропилцилотрисилоxана в токе аргона при соответствующей температуре, мы обнаружили в нем существование термотропного мезоморфного состояния. Об этом свидетельствуют калориметрические, рентгеноструктурные и оптические данные. Здесь будут рассмотрены лишь калориметрические результаты.

Рисунок воспроизводит термограммы нагревания и охлаждения полидипропилсилоxана, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСК-2. На термограмме нагревания наблюдаются 4 калориметрических явления: небольшой скачок при 164 К, соответствующий стеклованию; пик с максимумом при 218 К, соответствующий переходу решетка — решетка (это подтверждается рентгеноструктурными данными); пик с максимумом при 331 К, соответствующий плавлению, и небольшой пик с максимумом при 479 К, относящийся к переходу из анизотропного мезоморфного состояния в изотропный расплав. Это подтверждается рентгеноструктурными и оптическими данными. Тер-



ДСК-термограммы поли-*n*-дипропилсилоксана с $[\eta]=0,26$ дл/г при нагревании (1) и охлаждении (2). Образец после фракционирования прогрет до 500 К и медленно охлажден до комнатной температуры. Скорость сканирования 20 град/мин

мограмма, полученная при охлаждении, свидетельствует об обратимости тепловых явлений.

Таким образом, впервые установлено, что поли-*n*-дипропилсилоксан, как и полидиэтилсилоксан, характеризуется наличием термотропного мезоморфного состояния, температурный интервал существования которого распространяется более чем на 100°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beatty C. L., Pochan J. M., Froix M. F., Hinman P. P. *Macromolecules*, 1975, v. 8, № 4, p. 547.
2. Papkov V. S., Godovsky Yu. K., Litvinov V. M., Svistunov V. S., Zhdanov A. A. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1984, v. 22, № 12.
3. Lee C. L., Johannson O. K., Flaningam O. L., Hahn P. *Polymer Preprints*, 1969, v. 10, № 2, p. 1319.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило в редакцию
26.XI.1984