

никающие при этом полярные макромолекулярные фрагменты повышают суммарный уровень физического взаимодействия в вулканизационной сетке, образуя при этом дополнительные слабые связи. Такие связи при деформации действительно разрываются быстрее, чем химические связи в поперечном мостики или в главной цепи каучука, что способствует уменьшению локальных перенапряжений и ориентации цепи по деформации [7]. Таким образом, ПОСА могут рассматриваться как модификаторы эластомерных композиций полифункционального действия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Богуславский Д. В., Отопкова М. А., Пряхина С. Ф., Хананашвили Л. М. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 589.
2. Буканов И. Г., Виноградова Г. Н., Михлин В. Э., Сапронов В. А. Каучук и резина, 1977, № 3, с. 15.
3. Хананашвили Л. М., Лекишвили Н. Г., Чачишвили Н. З., Капиани Л. Г., Порчхидзе Ц. В., Какабадзе Р. Ш. Сообщ. АН ГССР, 1982, т. 108, № 1, с. 97.
4. Какабадзе Р. Ш., Туторский И. А., Бобров А. П., Отопкова М. А. Каучук и резина, 1984, № 2, с. 43.
5. Андрианов К. А., Лекишвили Н. Г., Ногайдели А. И., Котрелев Г. В., Ткешалашвили Р. Ш. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 7, с. 497.
6. Кошелев Ф. Ф., Корнеев А. Е., Буканов А. М. Общая технология резины. М.: Химия, 1978. 527 с.
7. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1981.

Московское производственное
объединение «Каучук»

Поступила в редакцию
24.VII.1984

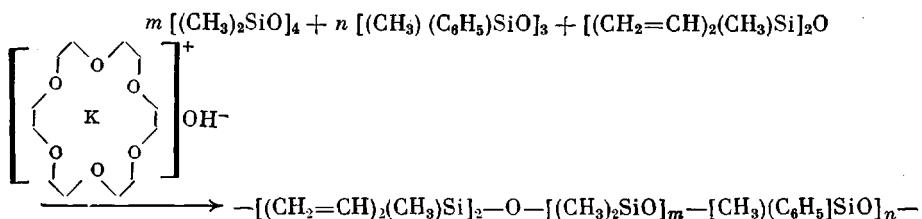
УДК 541.64 : 547.1'128

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ω, ω'-бис-(дивинилметилсилоокси) ОРГАНОСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСИЗВЕНЬЯ

*Терман Л. М., Клапшина Л. Г., Бревнова Т. Н.,
Зислина С. С., Черепенникова Н. Ф.*

Известен способ получения низковязких полидиметилсилооксанов линейного строения с концевыми органосилоокси-группами анионной полимеризацией октаметилциклотетрасилюксана в присутствии регулятора ММ (гексаорганодисилюксанов) и гидроокиси или силанолята калия в качестве катализатора [1, 2]. Однако при сополимеризации октаметилциклотетрасилюксана с триметилтрифенилциклотрисилюксаном в присутствии тетравинилдиметилдисилюксана и щелочи при наличии в системе более 10% метилфенилсилоокси-звеньев осуществить регулирование вязкости и ММ продукта полимеризации не удается. Не удается также получить на основе указанного продукта сшитый полимер по реакции полиприсоединения с олигоорганогидридсилюксаном в присутствии катализатора Спайера, что свидетельствует об отсутствии винильных групп на концах макромолекул. Очевидно, в этом случае тетравинилдиметилдисилюксан не выполняет функции ограничителя роста макроцепи, т. е. не происходит блокирования концов макромолекул дивинилметилсилоокси-группами.

Полагая, что прививку концевых групп к макромолекуле сополимера можно осуществить, используя более активную каталитическую систему, мы применили в качестве катализатора анионной полимеризации комплексное соединение гидроокиси калия с краун-эфиrom [3]



Сополимеризацию проводили в массе при 70–80°. Содержание катализатора в пересчете на щелочь составляло 0,1 вес.%. Мольное соотношение гидроокиси калия и 18-краун-6 1:1. Продукт полимеризации растворяли в гексане и в течение 4–5 ч перемешивали с активированным углем для удаления катализатора, затем растворитель отгоняли [4].

Средние молекулярные массы и полидисперсность образцов сополимеров определяли методом эксклюзионной жидкостной хроматографии на жидкостном хроматографе ХЖ-1303, детектор – дифференциальный проточный рефрактометр, элюент – ТГФ. Использовали систему из двух колонок, заполненных стирогелями фирмы «Waters» с пределами проницаемости по длинам *транс*-цепей полистиролов 700–2000 Å и 350–700 Å; калибровка – по полистирольным стандартам.

Результаты наших экспериментов показали, что присутствие в системе 18-краун-6 делает возможным регулирование ММ сополимера с помощью тетравинилдиметилдисилоксана, формирующего концевые группы. Вязкость продукта полимеризации, начиная с определенного момента, перестает нарастать, т. е. достигается максимально возможная для данного соотношения компонентов ММ сополимера (таблица). Чтобы подтвер-

Характеристики полученных ω,ω' -*bis*-(дивинилметилсилокси)органосилоксановых сополимеров

Содержание метилфенилсилоксизенов, мол. %	Содержание тетравинилдиметилдисилоксана, вес. %	Относительная вязкость 10%-ного раствора в толуоле	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\frac{\overline{M}_w}{M_n}$
15	0,2	5,71	19 600	17 700	1,1
15	0,4	4,24	20 800	15 700	1,3
15	0,8	3,15	15 500	7 600	2,0
40	0,4	4,04	19 000	14 300	1,3
60	0,4	3,77	16 900	9 200	1,8
100	0,4	2,72	10 200	4 200	2,4

дить наличие винильных групп на концах макромолекулы, полученные сополимеры подвергали сшиванию по реакции полиприсоединения с олигоорганогидридсилоксаном в присутствии катализатора Спайера при 150°. Образцы сополимеров, полученных с использованием краун-эфира, вулканизуются с выходом гель-фракции 90–95 %. Поскольку вулканизацию проводили без предварительного отделения циклических фракций от продукта сополимеризации, столь высокий выход геля является косвенным свидетельством весьма глубокой степени конверсии циклосилоксанов на завершающей стадии реакции сополимеризации.

Обращает на себя внимание тот факт, что величины \overline{M}_n сополимеров, представленные в таблице, в целом выше, а коэффициентов полидисперсности $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ соответственно ниже тех значений, которые можно было бы ожидать для данной системы при наблюдаемых высоких степенях завершенности реакции [5]. На основании данных работы [6] можно предположить, что в присутствии краун-эфира, связывающего противоион, в процессе сополимеризации понижается вероятность вторичных реакций перегруппировки в макромолекулах, ведущих к расширению ММР. Данные таблицы показывают, однако, что при значительном содержании в системе метилфенилсилокси-звеньев роль такого рода реакций, по-ви-

димому, возрастает, что проявляется в заметном росте полидисперсности сополимера.

Увеличение количества вводимого в реакцию регулятора роста цепи сопровождается ростом полидисперсности сополимера. При этом происходит закономерный сдвиг ММ в низкомолекулярную область.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия и технология кремнийорганических эластомеров/Под ред. Рейхсфельда В. О. Л.: Химия, 1973, с. 46.
2. Давыдова В. П., Лебедева В. С. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 6, с. 401.
3. Mathios L. J. J. Macromolec. Sci. A, 1981, v. 15, № 5, p. 853.
4. Breunova T. N., Cherepennikova N. F., Razinaev G. A. IUPAC Macro'83, Bucharest 1983, Polymer Chemistry, p. 411.
5. Андрианов К. А., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Ларина Т. А., Саблина Г. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 11, с. 846.
6. Mazurek M., Chojnowski J. Makromolek. Chem., 1977, B. 178, № 4, S. 1005.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
26.VII.1984

УДК 541.64:543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИКАРБОНАТ – ОЛИГОЭФИРНЫЙ ПЛАСТИФИКАТОР МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Барашков О. К., Барштейн Р. С.

С целью понижения вязкости расплава поликарбоната (ПК) при формировании изделий в ПК вводят пластификаторы. Это облегчает кристаллизацию полимера, что приводит к потере его прозрачности [1].

Представляло интерес исследование влияния содержания пластификатора на кристаллизацию ПК для выбора оптимального количества пластификатора, которое может быть введено в полимер, не вызывая его кристаллизации.

Для определения степени кристалличности полимеров в числе прочих применен метод обращенной газовой хроматографии [2, 3]. Применение калориметрических методов для данной системы связано с некоторой неопределенностью результатов, поскольку возможно образование кристаллитов с разной степенью дефектности структуры, а следовательно, и с разной энталпийей плавления. Кроме того, искажение может вызвать и тепловой эффект, связанный с перераспределением пластификатора после плавления кристаллической части полимера.

Работу проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, в качестве газа-носителя использовался гелий. В работе использован поликарбонат на основе дифенилпропана «Lexan», $M=34\,000$ (определенна вискозиметрически). Пластификатор ППА-12 представляет собой дибутиловый эфир полипропиленгликольадипината с $M=1440$. Поликарбонат и его смеси с ППА-12 наносили на твердый носитель поролит фракции 0,2–0,4 мм из раствора в метиленхлориде по стандартной хроматографической методике [4]. Сорбатами служили ди-2-этилгексиловый эфир, диметилфталат, диэтилфталат, ундекан.

Степень кристалличности ПК определяли по кривым $\lg V_g^0 - 1/T$ способом, описанным в работе [5]. Температуру плавления – экстраполяцией к нулю степени кристалличности (рис. 1).

Зависимость $\lg V_g^0$ сорбата от $1/T$ на неподвижной фазе (ПК, нанесенный из раствора в метиленхлориде) линейна. Это свидетельствует о