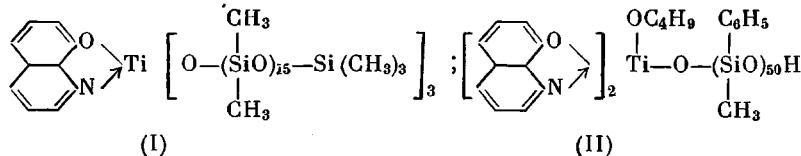


**ИНГИБИРОВАНИЕ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
СМЕШАННЫХ МЕТИЛФЕНИЛЦИКЛОТРАСИЛОКСАНОВ  
ПОЛИДИМИТОЛОСИХИНОЛИНТИТАНАМИ**

*К. А. Андрианов, С. Е. Якушина*

Ранее было показано [1—3], что в присутствии основных катализаторов полимеризация смешанных метилфенилциклотрасилюксанов протекает с большой скоростью и сопровождается разрывом связи Si—C. Это приводит к развитию реакций разветвления и структурирования и не позволяет получить линейные полимеры с высоким молекулярным весом.

В настоящем сообщении рассматривается возможность регулирования скорости полимеризации и молекулярного веса смешанных метилфенилциклотрасилюксанов веществами, ингибирующими реакцию полимеризации и тормозящими передачу цепи, происходящую за счет отрыва арильной группы активным центром растущей цепи. Основная идея сводилась к выбору таких веществ, которые с катализатором типа  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  были бы способны образовывать комплекс (подобный комплекс может быть образован и с активным центром растущей цепи) и обеспечивать реакцию полимеризации только за счет распада нестабильного комплекса. В качестве таких комплексообразователей были взяты: *трист-полидиметилсилюксантриметилсилюкси-8-оксихинолинтитан* (I), хорошо растворимый в гептаметилфенилциклотрасилюксане, и *метилфенилсилюксангидрокси-бис-8-оксихинолинбutoксититан* (II), хорошо растворимый в пентаметилфенилциклотрасилюксане:



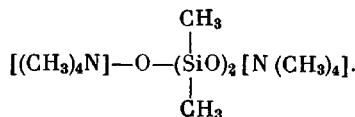
**Экспериментальная часть**

Гептаметилциклотрасилюксан (ГМФЦС) и пентаметилтрифенилциклотрасилюксан (ПМТФЦС) были получены по методике [4]. Ингибитор I был получен по методике [5], а ингибитор II — по методике [6].

**Полимеризация.** В круглодонную колбу с мешалкой помещают 5 г ГМФЦС, 0,005 г *α,ω-бис-(тетраметиламмоний)тетраметилдисилюксана* и 0,05 г ингибитора I. Колбу помещают в предварительно нагретую до 80° масляную термостатированную баню. Окончание полимеризации устанавливается по вязкости реакционной смеси; последнюю прогревают при 150° в течение 2—3 час. для разложения катализатора. После этого отгоняют летучие продукты, полимер высушивают в вакууме до постоянного веса и определяют характеристическую вязкость в толуоле; выход полимеров 50—60%. Молекулярный вес, вычисленный по Берри ( $[\eta] = M^a K_m$  при  $K_m = 2,1 \cdot 10^{-4}$  и  $a = 0,66$ ).

В аналогичных условиях проводилась полимеризация ПМТФЦС в присутствии ингибитора II.

В качестве катализатора был взят *α,ω-бис-(тетраметиламмоний)тетра-метилдисилюксан*



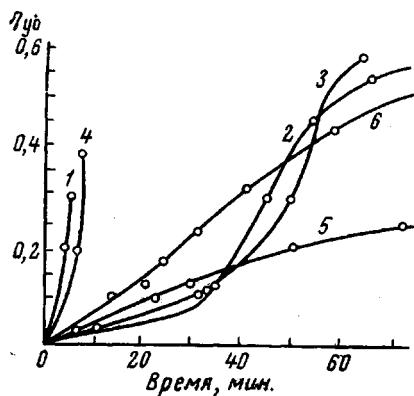
Было установлено, что при введении ингибирующих веществ I и II наблюдается резкое понижение скорости полимеризации и одновременно появля-

ется индукционный период. На рисунке приведены кривые кинетики полимеризации в присутствии ингибитора и катализатора, взятых в различных молекулярных соотношениях. Эффективность ингибирующей добавки отчетливо видна при сравнении с кривыми 1 и 4 (полимеризация ГМФЦТС в отсутствие ингибитора — кривая 1 и полимеризация ПМТФЦТС — кривая 4). Полимеры, полученные в отсутствие ингибитора, как видно из рисунка, уже при удельной вязкости 0,3—0,4 разветвляются

с образованием нерастворимого полимера, тогда как при добавках ингибитора удается получить полимеры с высокими значениями удельной вязкости и молекулярными весами порядка 500 000—600 000. Интересно отметить, что замедляющее действие ингибитора определяется молекулярным отношением ингибитора к катализатору. При большом избытке ингибитора полимеризация практически не имеет места, тогда как при большом избытке катализатора полимеризация проходит так же, как и в отсутствие ингибитора. В таблице приведены данные, характеризующие влияние количества добавки на скорость полимеризации и молекулярный вес образующихся полимеров.

Сложность состава использованных ингибиторов позволяет сделать лишь приближенные выводы относительно их действия на реакцию полимеризации.

Можно предположить, что активный центр  $\text{Si}^+ - \text{O}^- - \text{Me}^+$  образует сравнительно стабильный комплекс, разлагающийся медленно и способствующий замедлению полимеризации.



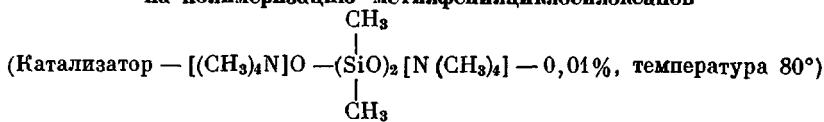
Зависимость удельной вязкости ( $\eta_{sp}$ ) от продолжительности полимеризации в отсутствие ингибиторов (кривые 1 и 4) и в присутствии ингибиторов I и II.

Мольное соотношение ингибитор: катализатор: 2 — 0,94; 3 — 1,87; 5 — 1,02; 6 — 0,62; 2 и 3 — ингибитор I; 5 и 6 — ингибитор II

Сложность состава использованных ингибиторов позволяет сделать лишь приближенные выводы относительно их действия на реакцию полимеризации.

Можно предположить, что активный центр  $\text{Si}^+ - \text{O}^- - \text{Me}^+$  образует сравнительно стабильный комплекс, разлагающийся медленно и способствующий замедлению полимеризации.

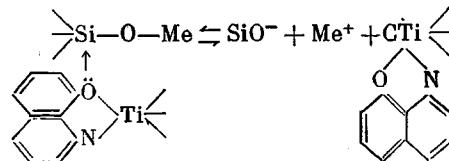
#### Влияние молекулярных соотношений ингибитора и катализатора на полимеризацию метилфенилцикlosилоксанов



Мономер	Ингибитор, моль	Мольное соотношение ингибитор: катализатор	Выход полимера, %	[ $\eta$ ]
ГМФЦТС	—	—	Полимер не растворился	
То же	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,94	42	0,87
»	$3,0 \cdot 10^{-5}$	1,87	56	0,68
»	$4,5 \cdot 10^{-5}$	2,81	Вязкость не изменилась	
ПМТФЦТС	—	—	—	Полимер не растворился
То же	$0,99 \cdot 10^{-5}$	0,61	60	0,43
»	$1,63 \cdot 10^{-5}$	1,01	66	0,52

Одновременно введение ингибитора, благодаря перераспределению донорно-акцепторных соотношений между активным центром и ингибитором, ограничивает реакцию передачи цепи, идущую с отрывом арильной группы от атома кремния и приводящую к структурированию.

Предполагаемая схема образования комплекса может быть изображена следующим образом:



В литературе известны примеры стабилизации активных центров при полимеризации октаметилциклотрасилоксана некоторыми кислород- и азотсодержащими соединениями, такими как анилин, дифениламин и др. [7].

Образование пятивалентного кремния означает прекращение существования активного центра на то время, пока не произойдет его разложение, когда активные центры вновь могут реагировать с молекулой тетраметра.

### Выходы

Показано, что полимеризация смешанных метилфенилциклотрасилоксанов в присутствии оснований и ингибиторов I и II протекает с постоянным повышением вязкости и в результате получаются полимеры с высокими молекулярными весами порядка 500 000—600 000 до начала структурирования.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18 VII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А ндрианов, С. Е. Я кушкина, Т. М. Ка расева, Н. В. П ерцова, Вы-  
сокомолек. соед., 8, 352, 1966.
2. К. А. А ндрианов, С. Е. Я кушкина. Доклад на 2-м Всесоюзн. симпозиуме по  
химии кремнийорганических соединений, М., 1966.
3. С. Н. Б орисов, Т. В. К урлова, Е. А. Сидорович, Международный симпози-  
ум по кремнийорганической химии, Прага, 1965, стр. 158.
4. К. А. А ндрианов, С. Е. Я кушкина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 457.
5. К. А. А ндрианов, И. А. Лавыгин, Н. В. П ерцова, Изв. АН СССР. Сер.  
неорган. материалы, 1965, 1001.
6. К. А. А ндрианов, Ш. Б. П ичхадзе, А. И. Ногайдели, Ц. Н. Вардоса-  
нидзе, Сообщ. АН ГрузССР, 39, 3, 1964.
7. М. К учера. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва,  
июнь 1960 г.

УДК 66.095.26+678.01:53+678.742

### ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕСА ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО В ПРИСУТСТВИИ КОМБИНИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА

*Л. М. Лановская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев*

Изучению факторов, определяющих молекулярные веса полипропилена и полиэтилена при проведении полимеризации в присутствии комбинированных катализаторов, посвящен ряд исследований [1—7]. Согласно работам Натта и сотр. [1, 2], при полимеризации пропилена ограничение молекулярных цепей происходит в результате реакций передачи цепи через металлалкил и мономер, а также путем реакции спонтанного обрыва. Продолжительность жизни растущих цепей полипропилена при 15° —