

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (B) XI

1969

№ 9

### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 678.84:541.64

### КАТАЛИЗАТОРЫ КОНДЕНСАЦИИ СИЛАН- И СИЛОКСАНДИОЛОВ

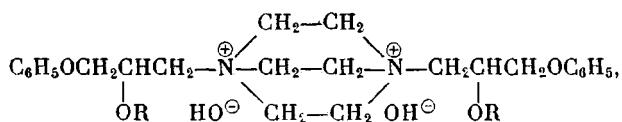
*Глубокоуважаемый редактор!*

Нами установлено, что весьма активным катализатором поликонденсации силан- и силоксандиолов, в частности сополиконденсации бис-(диметилоксисилил)аренов с тетраметилдисилоксан-1,3-диолом, является продукт взаимодействия третичного амина с эпоксисоединением.

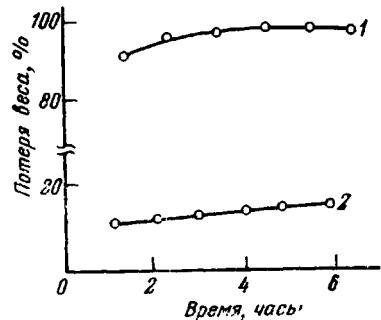
Сополиконденсацию проводили в бензоле (100 об. %) в условиях азеотропной отгонки воды. Третичный амин (1,4-диазабицикло-[2.2.2]-октан) и эпоксисоединение (фениловый эфир глицидола (катализатор А) брали в мольных отношениях от 1 : 8 до 2 : 1. По предварительным данным, наиболее активен катализатор, полученный при отношении амина к эпоксисоединению 1 : 4. Молекулярный вес сополимера находится в обратной зависимости от количества катализатора. В присутствии 0,7—1,0 мол. % катализатора получены высокомолекулярные каучукоподобные сополимеры ( $[\eta] = 1,5$ — $2,0 \text{ дL/g}$ ).

Указанный катализатор практически не вызывает деструкции полученных сополимеров при  $380^\circ$  в вакууме  $10^{-3} \text{ мм}$  (рисунок) и не полимеризует циклические диметилсилоксаны. Однако 1,3,5-триметил-1,3,5-трист-(3,3,3-трифторметил)циклотрисилоксан полимеризуется этим катализатором в мягких условиях ( $40$ — $50^\circ$ ).

Можно предполагать, что истинным катализатором поликонденсации является четвертичное аммониевое основание:



где  $\text{R} = \text{H}$  или  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ , образующееся из компонентов в присутствии влаги или силандиолов. Наличие двух сильно электроотрицательных групп  $\text{R}_4\text{N}^+$  в одной молекуле приводит к ослаблению основных свойств этого соединения по сравнению со свойствами обычных оснований типа  $(\text{R}_4\text{N})^+\text{OH}^-$ . В результате, катализатор оказывается способным раскрывать только такие циклосилоксаны, которые имеют напряженный цикл и в ко-



Термодеструкция сополимера  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x$  при  $380^\circ$ ; остаточное давление  $10^{-4} \text{ мм}$

Катализатор: 1 — едкое кали (0,02 мол. %), 2 — катализатор А (1 мол. %)

торых электрофильность кремния повышена вследствие наличия электроноакцепторных заместителей.

Поликонденсацию силан- и силоксандиолов вызывают также другие катализитические системы указанного типа, например триэтиламин — фениловый эфир глицидола, диметилбензиламин — фениловый эфир глицидола и др. Однако при этом не удается получить высокомолекулярные полимеры.

Поступило в редакцию  
8 XII 1969

С. Б. Долголоск, Е. Г. Каган,  
А. Д. Скоморовская

УДК 678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ МЕТОДОМ  
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ  
ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАДИОЛИЗЕ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

*Глубокоуважаемый редактор!*

Известно, что электрические параметры, в частности, активное сопротивление  $R$  пьезоэлектрического излучателя ультразвуковых волн, возбуждаемого на резонансной частоте, сильно зависят от физико-механических свойств среды, в которой находится излучатель [1]. Это обстоятельство было использовано нами для исследования химических процессов, протекающих под действием  $\gamma$ -излучения при  $-196^\circ$  в застеклованных растворах хлористого винила в парафиновом масле (смесь алифатических углеводородов со средним молекулярным весом 250). Методика измерений описана в работе [2]. Было показано, что  $R$  излучателя, расположенного в стекле, значительно увеличивается в ходе облучения, что соответствует увеличению волнового сопротивления  $r$  стекла, равного произведению плотности на скорость звука [1]. Характерно, что  $R$  не меняется после разогрева облученного стекла выше температуры стеклования ( $-90^\circ$ ) и последующего замораживания до  $-196^\circ$ , а также после высвечивания облученной системы УФ-излучением. Таким образом, наблюдаемое увеличение  $R$  связано с образованием устойчивых химических соединений. Поскольку, как показано нами, введение низкомолекулярных веществ в парафиновое масло приводит к уменьшению  $R$ , эти соединения не могут быть продуктами радиационной деструкции. Увеличение  $R$ , по-видимому, обусловлено полимеризацией хлористого винила в стекле под облучением при  $-196^\circ$ , в результате которой возрастает жесткость системы и соответственно  $r$ . Аналогичное явление наблюдалось ранее при растворении полиизобутилена в парафиновом масле [3]. Характерно, что  $R$  в стеклах из парафинового масла и хлористого этила не меняется при  $\gamma$ -облучении. Кроме того,  $R$  в стекле со следами бутадиена — эффективного ингибитора полимеризации хлористого винила — практически не меняется в ходе облучения. Облучение при  $-196^\circ$  стекол из 2,2-диметилбутана и изопентана с хлористым винилом не приводит к увеличению  $R$ . В этих стеклах реакция полимеризации не протекает [4]. Все эти данные указывают на то, что наблюдаемое увеличение жесткости застеклованного раствора хлористого винила в парафиновом масле после  $\gamma$ -облучения при  $-196^\circ$  связано с полимеризацией хлористого винила. Механизм этого процесса выясняется.

Поступило в редакцию  
31 I 1969

Г. Н. Герасимов, А. Д. Смирнов,  
Т. М. Сабирова, А. Д. Абкин