

ристическую вязкость в пределах 2—4, причем в процессе полимеризации она лишь незначительно понижается; поэтому можно предполагать, что в указанных условиях будет получаться полимер с достаточно узким молекулярно-весовым распределением.

### Выводы

1. Показано, что характеристическая вязкость полиакрилонитрила, получаемого в присутствии систем  $\text{Ce}^{4+} - \text{Cl}^-$  или  $\text{Ce}^{4+} - \text{Br}^-$ , уменьшается с увеличением концентрации ионов хлора или брома, причем соотношение концентраций ионов хлора и брома, приводящее к равным характеристическим вязкостям, равно примерно 200.

2. Характеристическая вязкость полиакрилонитрила, получаемого в присутствии систем  $\text{Ce}^{4+} - \text{Cl}^-$  или  $\text{Ce}^{4+} - \text{Br}^-$ , незначительно уменьшается с увеличением выхода полимера.

3. Найдены оптимальные условия, позволяющие получать полиакрилонитрил с характеристической вязкостью 2—4 и выходом полимера 80% за 60—80 мин.

Ленинградский институт  
текстильной и легкой промышленности  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
18 VII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Карпенко, А. И. Езиелев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., A11, 1085, 1969.
2. Е. С. Роскин, Г. Б. Карпенко, Авт. свид. 202521, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 19, 132.
3. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.

УДК 541.64:678.84

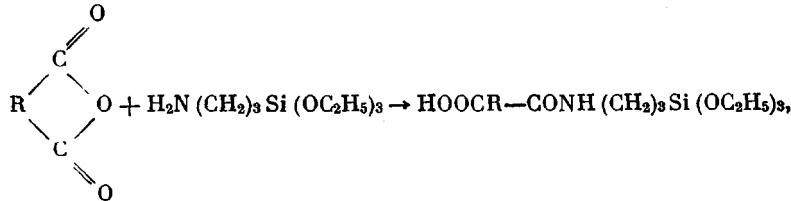
## СИНТЕЗ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИДНЫЕ И ИМИДНЫЕ ГРУППЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛАХ

*А. А. Жданов, В. И. Пахомов, Н. И. Шалдо*

Полиорганосилоксаны, содержащие полярные или функциональные группы в органических радикалах у атома кремния, обладают улучшенными адгезионными свойствами, повышенной механической прочностью и представляют интерес для создания различных полимерных материалов.

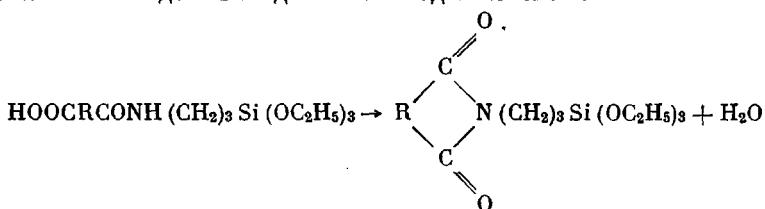
Целью настоящей работы явилось исследование метода синтеза полимеров реакцией  $\gamma$ -аминопропилтриэтилоксисилана с ангидридами дикарбоновых кислот. Ранее нами было показано [1], что при взаимодействии  $\gamma$ -аминопропилтриэтилоксисилана с ангидридами монокарбоновых кислот образуются кремнийорганические производные замещенных амидов кислот. При использовании ангидридов дикарбоновых кислот в реакции с  $\gamma$ -аминопропилтриэтилоксисиланом получаются полимерные продукты.

Первая стадия этой реакции проходит в соответствии со следующим общим уравнением:



где  $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$  и  $\text{o-C}_6\text{H}_4$ .

Образовавшиеся на первой стадии кремнийорганические амидокислоты способны к дальнейшим превращениям. При нагревании или при длительном стоянии их при комнатной температуре происходит циклизация с образованием имидов и выделением воды по схеме



При полном превращении амидных групп в имидные количество выделившейся воды составляет 1 моль на 1 моль реагирующей амидокислоты. Такое количество воды как раз достаточно для образования линейного полимера, как это следует из формулы Андрианова [2]  $A = \frac{n}{n-m}$ ,

где  $A$  — число атомов кремния в цепи образующегося полимера,  $n$  — число молей гидролизуемого вещества и  $m$  — число молей воды, взятой для гидролиза.

Процесс циклизации [ $\gamma$ -(триэтиоксисилил)пропил]амида малеиновой кислоты проводили в различных условиях при нагревании в растворителях (диоксане и толуоле) и без растворителя в вакууме при различных

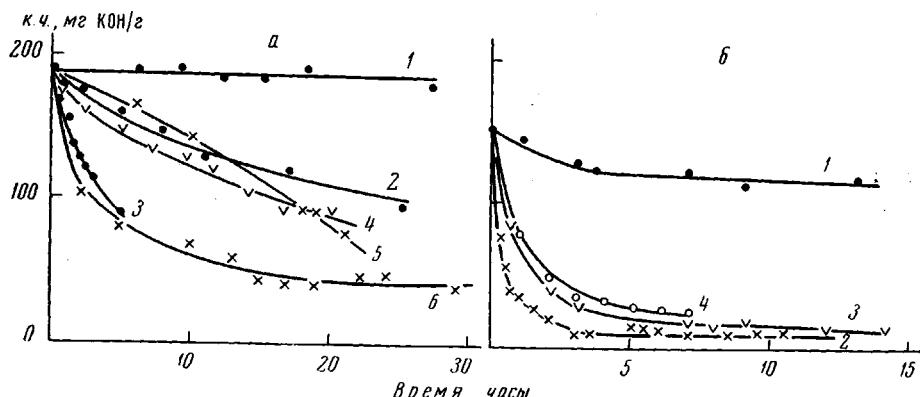


Рис. 1. Изменение кислотных чисел при циклизации [ $\gamma$ -(триэтиоксисилил)пропил]амидов малеиновой (а) и фталевой (б) кислот

Условия циклизации: а: 1—3 — без растворителя в вакууме; 4 — в диоксане; 5 — в бензole; 6 — в толуоле; б: 1, 2 — без растворителя в вакууме; 3 — в толуоле; 4 — в диоксане; температура: а — 1 — 50, 2 — 75, 3, 4, 6 — 100, 5 — 80°; б: 1 — 20, 3, 4 — 100°. Концентрация растворов — 30 вес. %

температурах. На рис. 1, а показано изменение кислотного числа (к. ч.) полимера при нагревании [ $\gamma$ -(триэтиоксисилил)пропил]амида малеиновой кислоты. Как видно, скорость циклизации зависит и от температуры, и от природы растворителя. При 50° процесс идет с незначительной скоростью; с повышением температуры скорость циклизации увеличивается. При нагревании в неполярном растворителе и без растворителя под вакуумом скорость циклизации практически одинакова; процесс заметно замедляется в среде полярного растворителя.

Однако во всех случаях циклизация не проходит полностью. После понижения к. ч. до значений 100—85 мг КОН/г, а в толуоле — до 45 мг КОН/г (т. е. при завершении реакции на 50%) продукт теряет растворимость в органических растворителях. Аналогичные результаты получены также при исследовании процесса циклизации [ $\gamma$ (триэтиоксисилил)пропил]амида янтарной кислоты.

## Химический состав полимеров

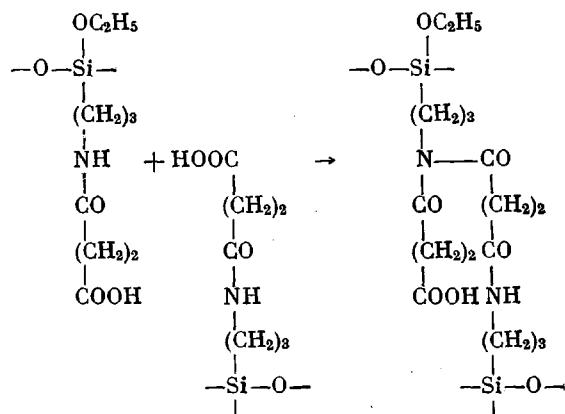
Исходные вещества и условия поликонденсации	К. ч., мг КОН/г	Найдено, %	
		Si	этоксигруппы
Исходный $[\gamma\text{-}(триэтоксисилил)пропил]амида$ малеиновой кислоты	175	8,89	41,06
	178	9,32	41,30
То же после поликонденсации в течение 3 час. при $100^\circ$ в вакууме	79	11,18	16,22
	83	11,42	16,38
То же после поликонденсации в течение 3,5 часа при $100^\circ$ в вакууме (нерастори- мый продукт)	—	12,28	—
		12,77	
Исходный $[\gamma\text{-}(триэтоксисилил)пропил]амида$ янтарной кислоты	173	8,82	40,94
	177	9,16	40,64
То же после поликонденсации в течение 3 час. при $100^\circ$ в вакууме	96	11,18	17,47
	92	10,80	17,51
Исходный $[\gamma\text{-}(триэтоксисилил)пропил]амида$ фталевой кислоты	149	7,25	36,99
	147	7,16	36,71
То же после поликонденсации в течение 7 час. в диоксане при $100^\circ$	20	10,06	18,83
	19	10,28	18,03
То же после поликонденсации в течение 15 час. в толуоле при $100^\circ$	6,7	10,44	16,91
	5,9	10,33	16,62
То же после поликонденсации в течение 3 час. при $100^\circ$ в вакууме	6,9	9,94	16,35
	7,5	10,22	16,57

На рис. 1, б показано изменение к. ч. при циклизации  $[\gamma\text{-}(триэтокси-силил)пропил]амида$  фталевой кислоты. В этом случае присутствие как полярного, так и неполярного растворителя значительно замедляет процесс циклизации.

В отличие от производных малеиновой и янтарной кислот,  $[\gamma\text{-}(триэтоксисилил)пропил]амида$  фталевой кислоты не образует нерастворимых продуктов даже при степени завершенности реакции 96%.

Данные анализа полученных полимеров представлены в таблице. Как видно из приводимых в таблице данных, при циклизации исследованных соединений происходит резкое понижение содержания этоксигрупп в образующихся полимерах и увеличение содержания кремния. Эти результаты показывают, что рост полимерной цепи происходит за счет гидролитической поликонденсации под действием выделяющейся при циклизации воды.

Образование нерастворимых продуктов при поликонденсации  $[\gamma\text{-}(триэтоксисилил)пропил]амидов$  янтарной и малеиновой кислот можно объяснить тем, что наряду с циклизацией происходит также образование поперечных связей между полимерными молекулами. По-видимому, образование поперечных спивков связано с взаимодействием свободной карбоксильной группы одной молекулы с замещенной амидной группой другой молекулы по схеме



Процесс сшивания цепей отчетливо выражен для производных янтарной и малеиновой кислот, для которых пространственная конфигурация молекулы не создает каких-либо препятствий к межмолекулярному взаимодействию.

Для [ $\gamma$ -(триэтиоксисилил)пропил]амида фталевой кислоты, в котором расположение карбоксильной и амидной группы исключительно благоприятно для внутримолекулярной циклизации, не наблюдается образования нерастворимых продуктов даже при глубоких степенях превращения.

Мы исследовали также процесс образования полимера из [ $\gamma$ -(триэтиоксисилил)пропил]амида малеиновой кислоты методом гель-хроматографии

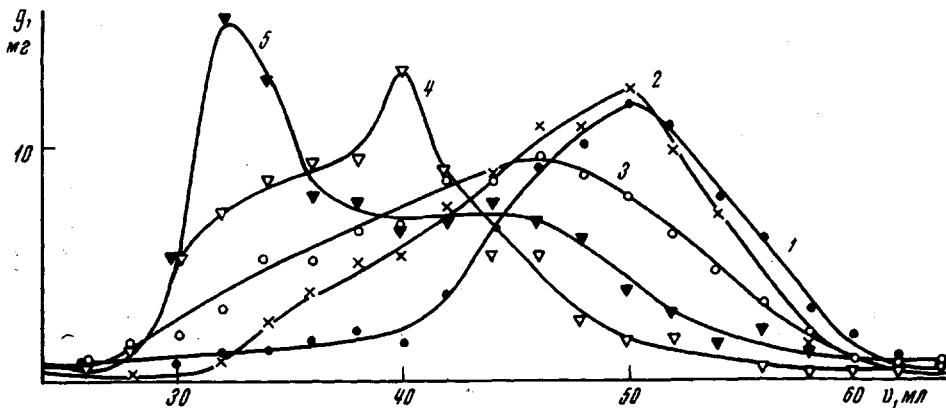


Рис. 2. Результаты гель-хроматографического фракционирования [ $\gamma$ -(триэтиоксисилил)пропил]амида малеиновой кислоты (1) и полимеров, полученных нагреванием его в течение 2 (2); 2,5 (3) и 3 (4) час.

$g$  — количество сухого вещества в 2 мл элюированной жидкости;  $v$  — элюированный объем

путем фракционирования проб полимера на колонке через слой геля сополимера (99% стирола с 1% дивинилбензола, полученного в присутствии 20% толуола). В процессе поликонденсации [ $\gamma$ -(триэтиоксисилил)пропил]амида малеиновой кислоты при 100° в вакууме отбирали пробы через каждые 30 мин.; пробы вводили в колонку в виде 5%-ных растворов и фильтровали через гель со скоростью 0,16 мл/мин.

На рис. 2 приведены данные по фракционированию исходной амидо-кислоты (кривая 1) и полученных полимеров после 2; 2,5 и 3 час. поликонденсации (соответственно, кривые 2, 3 и 4). Как можно видеть из приведенных данных, положение максимумов на кривых по ходу поликонденсации постепенно смещается в область более высоких молекулярных весов. При этом резкое смещение максимума в конце процесса, вероятно, связано с образованием разветвленных молекул и началом желатинизации.

#### Экспериментальная часть

Поликонденсация [ $\gamma$ -(триэтиоксисилил)пропил]амида малеиновой кислоты в растворителях. В колбу с термометром, мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником помещали 9,8 г малеинового ангидрида и 75 г соответствующего растворителя. Затем при перемешивании и температуре 30° приливали 22,1 г  $\gamma$ -аминопропилтриэтиоксисилана. После выдержки при 30° в течение 1 часа раствор нагревали при 100° или при 80° (в зависимости от природы растворителя). Периодически из раствора отбирали пробы, в которых определяли к.ч. Для аналитических определений пробу раствора выпаривали в вакууме досуха и высушивали до постоянного веса. Поликонденсацию [ $\gamma$ -(триэтиоксисилил)пропил]амида фталевой кислоты проводили аналогично. Для реакции брали 14,8 г фталевого ангидрида и 22,1 г  $\gamma$ -аминопропилэтиоксисилана. Полученные результаты приведены на рис. 1 и в таблице.

Поликонденсация [ $\gamma$ -(триэтиоксисилил)пропил]амида малеиновой кислоты в вакууме. 20 г [ $\gamma$ -(триэтиоксисилил)пропил]амида малеиновой кислоты помещали в колбу с мешалкой и термометром и нагревали при соот-

всего в соответствующей температуре и остаточном давлении 30 мм. Периодически из колбы отбирали пробы, в которых определяли к.ч. и элементарный состав. Результаты определений приведены на рис. 1 и в таблице. Аналогично проводили поликонденсацию  $\gamma$ -(триэтиоксисилил)пропиламида фталевой кислоты.

### Выводы

Исследована поликонденсация  $\gamma$ -(триэтиоксисилил)пропиламидов малиновой, фталевой и янтарной кислот. Показано, что выделяющаяся при циклизации амидов вода вызывает гидролиз этоксигрупп у кремния и приводит к росту полимерной силоксановой цепи.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 VII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жданов, В. И. Пахомов, Н. И. Шалдо, Авт. свид. 252337; Бюлл. изобретений, 1969, № 29, стр. 28.
2. К. А. Андрианов, Ж. общ. химии, 16, 633, 1946.

УДК 542.97:542.952.6:547.313.2

## ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Г. П. Белов, Т. И. Соловьева, Н. М. Чирков

Ранее [1] нами была высказана гипотеза и в дальнейшем получены некоторые экспериментальные данные [2] о существовании двух типов активных центров при полимеризации этилена на гомогенной катализитической системе  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$  в среде хлоралкилов. Как известно [3], конечным продуктом реакции между  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  и  $(C_2H_5)_2AlCl$  в углеводородных растворителях (бензоле, гептане) является «голубой» комплекс  $(C_5H_5)_2TiCl \cdot (C_2H_5)_2AlCl_2$ , неактивный при полимеризации этилена. Однако этот комплекс, как мы установили, становится катализически активным в хлорсодержащих растворителях. Можно было ожидать, что при полимеризации этилена в среде хлоралкилов на системе  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$  первый активный центр по своей природе такой же, как и в случае полимеризации этилена в среде бензола или гептана. А второй активный центр возникает из погибшего первого активного центра, т. е. из комплекса  $(C_5H_5)_2TiCl \cdot (C_2H_5)_2AlCl_2$ .

Для подтверждения (или опровержения) этой гипотезы в данной работе изучали влияние времени полимеризации на молекулярный вес полиэтилена, образующегося в присутствии катализитических систем  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$  (система А) и  $(C_5H_5)_2TiCl \cdot (C_2H_5)_2AlCl_2 - (C_2H_5)_2AlCl$  (система Б). Исследовано также влияние продолжительности полимеризации на молекулярно-весовое распределение (МВР) полимера, полученного на системе А.

### Экспериментальная часть

Методики синтеза полиэтилена, фракционирования и измерения характеристической вязкости и молекулярного веса, чистота используемых растворителей и этилена сообщены в работах [4—6]. «Голубой» комплекс был получен путем взаимодействия в толуоле  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  с  $Al(C_2H_5)_2Cl$  при мольном отношении  $Al/Ti = 1,5$ .

### Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, где приведены кинетические кривые полимеризации этилена в среде хлористого этила на системах А и Б, значения стационарных скоростей полимеризации для этих двух катализитических