

стационарных условий реакции полимеризации, когда концентрация «работающих» активных центров не изменяется во времени, полидисперсность полипропилена уменьшается. Однако, несмотря на образование «живых» макромолекул, молекулярно-весовое распределение полипропилена достаточно широкое. Образование полипропилена с широким молекулярно-весовым распределением при гетерогенном катализе в пределах времени жизни макромолекул, по-видимому, можно объяснить изменением величины элементарных констант скоростей роста k_p и обрыва k_o с увеличением длины макромолекул [7]. В этом случае, как было теоретически показано Роем [7], введение агента обрыва цепи должно приводить к снижению величины полидисперсности макромолекул. Действительно, при полимеризации пропилена в одинаковых условиях (70° , $\tau = 120$ мин., концентрация $TiCl_3 0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в присутствии агента обрыва цепи — водорода — и без него величина полидисперсности полимера уменьшается до 4,87 с 7,75 при уменьшении величины M_w с 1 279 640 до 52 162.

Таким образом, при полимеризации пропилена на катализитической системе $TiCl_3 + (C_2H_5)_2AlCl$ при 30° наблюдается образование «живых» макромолекул, и широкая полидисперсность образующегося полимера, по-видимому, объясняется изменением величины k_p и k_o с увеличением длины макроцепей.

Выводы

1. Методом гель-проникающей хроматографии изучены изменения средневесового (M_w), среднечисленного (M_n) молекулярных весов и полидисперсности (M_w/M_n) полипропилена, образующегося в процессе полимеризации на комплексном катализаторе $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$.

2. Установлено, что при полимеризации пропилена в конденсированных пропан-пропиленовых смесях образуются долгоживущие макроцепи полипропилена.

3. Показано, что причинами высокой полидисперсности полимера являются нестационарность процесса полимеризации в начальный момент времени и зависимость элементарных констант скоростей роста и обрыва от длины макромолекулы.

Московский нефтеперерабатывающий
завод

Поступила в редакцию
2 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Nagemayeg, M. J. Edwards, J. Polymer Sci., C4, 88, 1963.
2. G. Bieger, Makromolek. Chem., 70, 44, 1964.
3. Аngl.пат. 10455221, 1964.
4. Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, В. Ф. Петрова, В. Ш. Штейнбак, Д. В. Иванюков, Пласт. массы, 1970, № 3, 11.
5. R. F. Baug, 6-й Международный симпозиум по гель-хроматографии, Майами, 1968.
6. Новые методы исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина, В. П. Зубова, изд-во «Мир», 1968,
7. R. J. Roe, Polymer, 2, 60, 1961.

УДК 547'128:542.952.6

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОСИЛОКСАНОВ КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ АМИНОВ И ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Ю. А. Южелевский, А. С. Шапатин, Б. Л. Кауфман,
Н. Н. Федосеева, Н. Г. Тен, Д. Я. Жинкин*

В патентной литературе описана полимеризация органоциклотрисилоксанов при совместном действии аминов и гидроксилсодержащих соединений — воды [1], спиртов и силанов [2]. С помощью разработанной ранее

методики [3] нами изучена кинетика этого процесса на примере полимеризации 1,3,5-трис-(3,3,3-трифторметил)-1,3,5- trimetilcyclotrisilokksana (Φ_3).

При этом найдено, что константа скорости k_1 полимеризации Φ_3 при 50° в присутствии эквимолярной ($0,22$ моль/л) смеси пиперидина (ПП) и воды равна $1,8 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$, тогда как в отсутствие воды, в согласии с данными [1], полимеризация в этих условиях не идет.

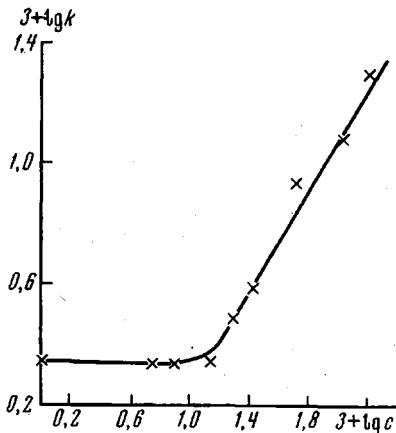


Рис. 1. Зависимость k при 90° от концентрации c ДМФА. Концентрация ПП и воды — по $5,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л

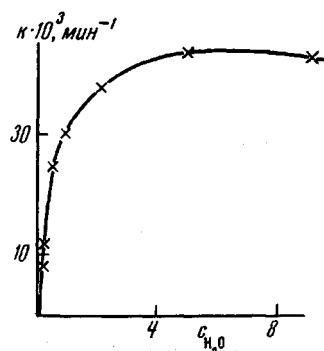
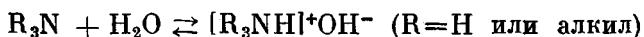


Рис. 2. Зависимость k при 90° под действием ПП ($0,2$ моль/л) в присутствии $0,16$ моль/л ДМФА от концентрации воды (c_{H_2O} , моль/моль ПП)

Аналогичным образом, лишь при добавлении воды амины (ПП, триэтиламин, гексиламин) начинают вызывать полимеризацию Φ_3 ; 1,3,5-trimetil-1,3,5-trifenylcyclotrisilokksana (A_3); гексаметилциклотрисилоксана. Наиболее вероятным катализатором полимеризации циклотрисилоксанов в этом случае являются аммониевые основания, образующиеся по схеме



Оказалось, что такие основания при полимеризации Φ_3 значительно менее активны, чем гидроокись тетраметиламмония. Так, при концентрации воды и ПП по $5,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л и 90° константа скорости $k_1 = 2,3 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$, тогда как при концентрации $(CH_3)_4NOH$ на два порядка ниже ($2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и более низкой температуре (80°) константа скорости на два порядка выше ($k_1 = 0,33$ мин $^{-1}$).

Как и в случае полимеризации под действием силоксандиолятов щелочных металлов [4], скорость полимеризации Φ_3 в присутствии аминов и воды возрастает при добавлении аprotонных соединений (активаторов), содержащих гетероатомы с неподеленными парами электронов.

До определенной концентрации (~25 мол. % от концентрации катализатора) присутствие активатора — диметилформамида (ДМФА) — практически не сказывается на скорости полимеризации (рис. 1). При дальнейшем увеличении содержания ДМФА в реакционной массе константа скорости полимеризации линейно возрастает (в логарифмических координатах) (рис. 1).

ДМФА в меньшей степени ускоряет полимеризацию Φ_3 под действием амина с водой, чем под действием силоксандиолята натрия. Так, при мольном отношении ДМФА : катализатор = 0,5, отношение k/k_0 (где k_0 — константа скорости полимеризации Φ_3 без активатора, а k — константа скорости полимеризации Φ_3 с активатором) в случае силоксан-

диолята натрия равно 4,5 [4], а в случае ПП и воды $\sim 1,6$ ($k_0 = 2,3 \cdot 10^{-3}$, $k = 3,8 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$).

Большее влияние активатора на скорость полимеризации Φ_3 под действием силоксандиолята натрия хорошо согласуется с высказанным в [4] предположением о механизме действия активаторов при анионной полимеризации циклосилоксанов. Действительно, ускорение полимеризации наблюдается тем больше, чем меньше размер катиона катализатора, подвергаемого сольватации активатором.

На рис. 2 приведена зависимость константы скорости полимеризации Φ_3 под действием ПП и ДМФА от концентрации воды при 90°. Скорость реакции возрастает с увеличением содержания воды до концентрации 5 молей на 1 моль катализатора.

Мы нашли также, что в присутствии больших количеств электронодонорных агентов (сульфоксидов, амидов, эфиров этиленгликоля, кетонов) происходит расщепление органоциклотрисилоксанов гидроксилсодержащими соединениями даже без аминов.

В этом случае процесс катализируется самими электронодонорными соединениями. Так, нагревание A_3 с эквимолярным количеством воды и диметилсульфоксида (ДМСО) при 90° приводит к образованию α , ω -дигидроксиметилфенилсилоксаниловых олигомеров среднего молекулярного веса $M \sim 2000$. При нагревании A_3 с водой и диметиловым эфиром диэтиленгликоля (ДМДГ) при 130—140° получены более низкомолекулярные силоксандиолы в среднем с шестью метилфенилсилоксановыми звеньями в цепи. Φ_3 полимеризуется при нагревании при 90° со смесью ДМФА и воды и при кипячении со смесью этилового спирта и ацетона.

Механизм действия перечисленных аprotонных электронодонорных соединений, по-видимому, аналогичен действию аминов и сводится к сольватации протона гидроксилсодержащего соединения.

Экспериментальная часть

Смесь 10 г A_3 , 2,1 г ПП и 0,44 г воды нагревали при перемешивании и 90° в течение 1 часа при атмосферном давлении. Раствор 1 г полученного продукта в 100 мл толуола имеет относительную вязкость 1,06. Содержание OH-групп в полимере 0,43 вес. %, $M = 7900$. Конверсия A_3 составила 82% (выход полимера определяли методом гель-жидкостной хроматографии в среде бензола на сополимере стирола и дивинилибензола по методике [5]).

В аналогичных условиях провели полимеризацию 15 г A_3 с 2,87 г ДМСО и 0,66 г воды. Относительная вязкость раствора продукта в толуоле (0,01 г/мл) 1,02. Содержание OH-групп в полимере 1,6 вес. %, $M = 2100$, выход 73%.

Нагреванием 15 г A_3 с 14,8 г ДМДГ и 0,66 г воды при 130° в течение 6 час. и при 140° — 14 час. получили с выходом 55% полимер с $M = 850$.

При нагревании в аналогичных условиях 100 г Φ_3 с 15,8 г ДМФА и 2,0 г воды с количественным выходом образовался α , ω -дигидроксиметил-3,3,3-(трифтормаркил)полисилоксан с вязкостью 6,0 пуз.

Кипячением 106 г Φ_3 с 13,1 г ацетона и 2,0 г этанола в течение 6 час. с последующим выдерживанием продукта реакции при 160° и остаточном давлении 3 мм получили 93,6 г полимера с вязкостью 164 пуз.

Кинетику полимеризации Φ_3 изучали с помощью импульсного ультразвукового прибора по методике [3].

Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации 1,3,5-трис-(3,3,3-трифтормаркил)-1,3,5- trimetilциклотрисилоксана под действием пиперидина и воды в присутствии активатора диметилформамида и без него.

2. Найдено, что полимеризация органоциклотрисилоксанов водой и спиртами катализируется аprotонными соединениями: сульфоксидами, эфирами этиленгликоля, амидами, кетонами. Высказано предположение о механизме действия использованных катализаторов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
2 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

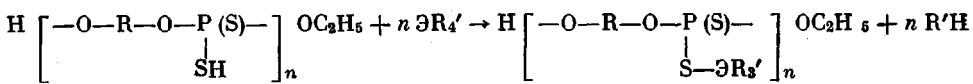
1. Англ. пат. 969213, 1964
2. Англ. пат. 959144, 1964.
3. Ю. А. Южелевский, А. Б. Ганицкий, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, Ж. прикл. химии, 38, 2862, 1965.
4. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Н. Н. Федосеева, Докл. АН ССР, 190, 647, 1970.
5. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, Т. И. Сумеканц, Высокомолек. соед., А12, 20, 1970.

УДК 541.64:547.1'13

ОЛОВО- И СВИНЕЦОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИАЛКИЛЕНГЛИКОЛЬДИТИОФОСФАТЫ

А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, И. В. Шергина

Известно, что в тетраалкилстанинах и плюмбах под действием реагентов кислого характера разрывается связь элемент — углерод [1]. Полиалкиленгликольдитиофосфорные кислоты (ПДТК) обладают выраженным кислыми свойствами [2] и, как мы показали, легко реагируют с тетраалкилстанинами и плюмбами по схеме

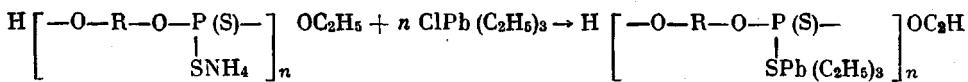


где $R = CH_2CH_2OCH_2CH_2; -(CH_2)_3-O(CH_2)_3$; $R' = C_2H_5-$; C_6H_5- ; $\mathcal{E} = Sn, Pb$.

Выделяющийся этан или бензол идентифицированы нами методом газожидкостной хроматографии по времени удерживания.

Олово- и свинецорганические полиалкиленгликольдитиофосфаты — густые жидкые или твердые смолы, растворимые в диметилформамиде и спирте и нерастворимые в диоксане и воде. Степень завершенности реакций, по данным элементарного анализа, во всех случаях близка к 1. Очистку продуктов реакции проводили переосаждением их серным эфиrom из диметилформамидных растворов.

Полидиэтиленгликоль-S-(триэтилплюмбиль)дитиофосфат [1] получен и реакцией встречного синтеза — взаимодействием спиртового раствора полидиэтиленгликольдитиофосфата аммония с хлористым триэтилплюмбом. Соединения, синтезированные обоими путями, идентичны по составу.



Были изучены пестицидные свойства некоторых из полученных полизифиров. Соединения I и II в концентрации 2% в экспозиции 1, 2 и 5 час. обладают фунгицидным действием в отношении гриба *S. alternans*.

Характеристика олово- и свинецорганических полиалкиленгликольдитиофосфатов приведена в таблице.

Экспериментальная часть

Реакция ПДТК с тетраалкилстанинами и плюмбами. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещали 25 г ПДТК в 25 мл сухого диоксана. К перемешиваемому раствору прибавляли 40,3 г тетраэтилсурина с такой скоростью, чтобы температура не превышала 30°. При этом наблюдается выделение газа (этана); продукт постепенно выделяется в нижний слой. Продукт очищали переосаждением эфиrom из диметилформамидного раствора и высушивали в вакууме при 50—70° до постоянного веса.

Остальные свинец- и оловоорганические полиалкиленгликольдитиофосфаты получены по аналогичной методике.