

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛЦИКЛОСИЛАНОВ

Ю. Г. Чикшиев, С. Л. Сосин

Ранее было показано [1], что при облучении быстрыми электронами октафенилциклотетрасилана и других фенилциклосиланов [2] в расплаве при 300—350° происходит полимеризация с образованием высокомолекулярных ( $M = 50\ 000$ ) полидифенилсилиленов  $[(C_6H_5)_2Si]_n$ .

В ранних работах Киппинга [3] было обнаружено образование олигомерных продуктов неустановленного строения в результате кратковременного нагревания («сухой перегонки») смеси фенилциклосиланов в атмосфере азота при 450°. Мы применили реакцию к индивидуальным фенилциклосиланам и исследовали строение и некоторые свойства полученных полимеров.

## Термическая полимеризация фенилциклосиланов в вакууме и на воздухе

Опыт, №	Значение $n$ в $[(C_6H_5)_2Si]_n$ *	T, °C	Время, часы	Вакуум, мм	Выход полимера **, %
1	4	400	12	$10^{-3}$	47,2 ***
2	4	400	2,5	$10^{-3}$	56,0 ****
3	4	340	15	$10^{-5}$	32,5
4	4	325	33	$10^{-3}$	50,0
5	4	340	23	$10^{-3}$	42,8
6	5	470	1,5	$10^{-3}$	62,0
7	5	380	4	$10^{-3}$	42,5
8	4	300	10	$10^{-3}$	17,0
		300	21	$10^{-3}$	19,0
9	4	310	2	Атмосферное давление	55,4
10	4	325	1,5	То же	44,3
11	4	325	6	» »	63,5
12	5	350	2	» »	50,6

\* Октафенилциклотетрасилан — т. пл. 317°; декафенилциклоентасилан — т. пл. 430°; в опыте 8 использована аморфная модификация тетрамера с т. пл. 70° [4]; в опыте 7 — декафенилциклоентасилан содержал примесь аморфной модификации тетрамера.

\*\* По окончании опыта содержимое ампулы растворяли в хлороформе, полимер пересаждали этианолом, сушили при 80° в вакууме.

\*\*\*  $M=22\ 000$  (светорассеяние в бензole).

\*\*\*\* Полимер получен при рентгеновском облучении;  $M=49\ 000$  (светорассеяние в бензole).

При изучении реакции полимеризации было найдено, что размыкание циклов с образованием полимерных продуктов может быть достигнуто в результате термического воздействия на эти соединения как в вакууме, так и на воздухе (таблица). Нагревание проводили в запаянных ампулах; продукты реакции после вскрытия ампул растворяли в бензole и пересаждали метанолом.

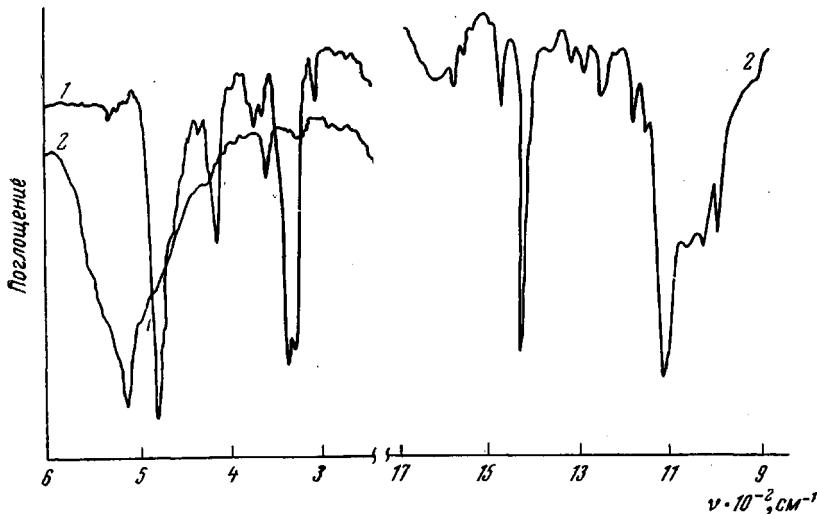
Полимеры представляют собой белые порошки, хорошо растворимые в бензole, хлороформе, нерастворимые в спирте и петролейном эфире. Температура плавления полученных полидифенилсилиленов находится в пределах 175—250°. Молекулярные веса этих полимеров, определенные методом светорассеяния, составляют 22 000 при термической полимеризации (опыт 1) и 49 000 при радиационном методе инициирования (опыт 2). Термическая полимеризация в вакууме, как видно из таблицы, идет с меньшей скоростью и приводит к образованию полимеров с меньшим молекулярным весом, чем радиационная полимеризация.

В ИК-спектрах полимеров (рисунок), полученных при нагревании фенилциклосиланов в вакууме, так же как и в полидифенилсилиленах,

синтезированных радиационным методом [1], отсутствует поглощение в области  $330 \text{ см}^{-1}$ , характерное для циклической структуры исходных фенилцикlosиланов и исчезающее при размыкании цикла.

Полидифенилсилиленовая структура полученных полимеров подтверждается также наличием в них максимумов поглощения в области 1120 и  $1420 \text{ см}^{-1}$ , характерных для связи кремний — фенил [5].

При термической полимеризации на воздухе время полимеризации уменьшается, выход увеличивается, и обе эти величины становятся сравнимыми с радиационной полимеризацией. При этом кислород играет, по-видимому, не только роль инициатора, но и внедряется в полимерную цепь, о чем можно судить по результатам элементного анализа полимера и данным ИК-спектров, в которых наряду с поглощением при 1120 и  $1420 \text{ см}^{-1}$ ,



ИК-спектры фенилцикlosилана (1) и полимера, полученного из этого соединения (2)

соответствующим связи  $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ , появляется поглощение в области  $1080 \text{ см}^{-1}$ , характерное для связи  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  [5].

Найдено, %: H 5,5; C 80,01; Si 12,40.  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Si}$ . Вычислено, %: H 5,53; C 79,06; Si 15,41.

В ИК-спектрах полимеров, полученных термической полимеризацией на воздухе, максимум поглощения  $330 \text{ см}^{-1}$ , характерный для исходных фенилцикlosиланов [2], не исчезает полностью, как при радиационной [1] и термической полимеризации в вакууме, что свидетельствует, по-видимому, о более сложной структуре полученных полимеров (в частности о наличии циклических звеньев в полимере).

Предположение о присутствии части нераскрытых циклов в этих полимерах подтверждается также появлением красного окрашивания вследствие образования дилитиевых производных [6] при реакции раствора полимера в тетрагидрофуране с металлическим Li, что связано, по данным Гильмана, с раскрытием циклов [6]. Окрашивание появляется и при действии Li на октафенилциклотрасилен с т. пл.  $317^\circ$  в связи с раскрытием цикла (в параллельном опыте). В полимерах, полученных при радиационной полимеризации, образование окрашенных дилитиевых производных не наблюдалось.

Научно-исследовательский институт  
резиновых и латексных изделий

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
6 IV 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Сосин, Ю. Г. Чикишев, Докл. АН СССР, 168, 357, 1966.
2. H. Gilman, G. L. Schwelke, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2693, 1964.
3. F. S. Kipping, A. G. Muggay, J. Chem. Soc., 1929, 360.
4. F. S. Kipping, J. E. Sand, J. Chem. Soc., 119, 830, 1921.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 475.
6. A. W. Jargic, N. J. Winkler, D. I. Peterson, H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1921, 1961.

УДК 541.64 : 536.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Л. Н. Распопов, Г. П. Белов, И. Н. Мусаелян,  
Н. М. Чирков

В литературе [1, 2], посвященной термической деструкции полиэтилена (ПЭ), как правило, рассматривался ПЭ с различной степенью разветвленности, а рабочие температуры находились выше 360°, т. е. в области, где наблюдается пиролиз полимера. Большой интерес представляет изучение термической деструкции линейного полиэтилена, полученного на растворимых катализаторах (ПЭРК) [3, 4] при температурах 250—360°, для которых отсутствуют эффективные стабилизаторы, подавляющие деструкцию.

Следствием структурных особенностей ПЭРК является высокая прочность в изотропном и ориентированном состояниях и особенно высокая стойкость к ударным воздействиям [5]. Однако практически полное отсутствие разветвленности и узкое МВР создают некоторые трудности при его переработке методами литья и экструзии [6]. Увеличение температуры переработки, с одной стороны, должно привести к расширению границ молекулярных весов ПЭРК, способного перерабатываться этими методами, с другой — к деструкции ПЭРК. Поэтому представляло интерес исследовать его поведение при высоких температурах (до 360°), а также изучить влияние времени и температуры деструкции линейного ПЭРК на его свойства.

### Экспериментальная часть

Для исследования брали высокоомолекулярные образцы линейного ПЭРК ( $[\eta] = 5,45$  и  $7,43 \text{ д.н./г.}$ ). Разветвленность обоих образцов меньше 0,5 групп  $\text{CH}_3$  на 1000 атомов С, полидисперсность  $M_w/M_n = 4,0$  и  $4,9$  соответственно.

Пятиграммовые навески ПЭРК помещали в кварцевые ампулы и откачивали при 70° до вакуума  $10^{-3} - 10^{-6} \text{ мм}$  для удаления воздуха. Ампулы с полимером помещали в терmostат, температуру в котором поддерживали с точностью до  $\pm 61^\circ$ . Терmostатирование длилось 10—15 мин., время деструкции составляло 0,2—8 час. Часть образцов подвергали деструкции в пресс-форме. Условия прессования: давление  $50 \text{ кГ/см}^2$ ,  $140 - 360^\circ$ , время выдержки в форме — 1 час., скорость охлаждения на активном участке кристаллизации ( $140 - 100^\circ$ ) [7] — 1 град/мин.  $[\eta]$  исходного и деструктированных образцов ПЭРК определяли в декалине при  $135^\circ$ . Молекулярный вес рассчитывали по формуле  $[\eta] = 6,77 \cdot 10^{-4} M_w^{0,67}$  [8]. Фракционирование и обработка результатов фракционирования описаны ранее [4, 9]. Концентрацию двойных винильных связей в деструктированном ПЭРК рассчитывали из ИК-спектров по интенсивности полосы  $910 \text{ см}^{-1}$ . Механические свойства ПЭРК, деструктированного во время прессования, определяли из кривой одноосного растяжения. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания в этаноле при  $20 \pm 0,1^\circ$  с точностью до  $0,001 \text{ г/см}^3$ .