

нением химических свойств макромолекул. По нашему мнению, вторым фактором, влияющим на параметры ингибионного окисления сополимера, является сильное нарушение порядка, существующего в расплаве гомополимера, вызываемое «инородными» звеньями и приводящее к изменению физических свойств расплава, в частности растворимости кислорода и коэффициента диффузии ингибитора. По этой же причине заметно различаются кривые расходования ингибитора в изотактическом и атактическом ПП (рис. 2, а).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
13 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Белов, В. Н. Белова, Л. Н. Распопов, Ю. В. Киссин, Х.-М. Брикенштейн, Н. М. Чирков, *Polymer J.*, 3, 681, 1972.
2. Ю. В. Киссин, Диссертация, 1965.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Высокомолек. соед., 4, 4228, 1962.
4. С. С. Юшкевичюте, Ю. А. Шляпников, Труды АН ЛитССР, В3(58), 153, 1969.
5. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 769, 1966.
6. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.

УДК 541.64:547.1'128:546.135

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКТАМЕТИЛЦИЛОТРЕСИЛКОСАНА ХЛОРНОЙ КИСЛОТОЙ

К. А. Андрианов, М. И. Школьник, В. М. Копылов,
Н. Н. Бравина

Протонные кислоты привлекают внимание исследователей как активные катализаторы полимеризации диметилсиликсановых циклов. Большой интерес представляет полимеризация в присутствии HClO_4 , так как это одна из самых сильных неорганических кислот.

Цель настоящей работы — изучение каталитических свойств водных растворов HClO_4 в реакции полимеризации октаметилцилотрасилюксана (D_4).

Полимеризацию проводили водными растворами HClO_4 концентрации 33, 55,7 и 73% при 96°. Выбор температуры полимеризации определялся оптимальным интервалом температур 80–110°: проведение реакции полимеризации ниже 80° сильно замедляет скорость реакции, а выше 110° наблюдается структурирование полимера. Для сравнения каталитической активности различных водных растворов HClO_4 количество раствора катализатора брали с таким расчетом, чтобы концентрация кислоты в реакционной смеси во всех случаях составляла 0,22–0,26% в пересчете на чистую кислоту.

Установлено, что хлорная кислота является активным катализатором в выбранном интервале концентраций водных растворов. Из рис. 1 видно, что во всех случаях наблюдается индукционный период, продолжительность которого увеличивается с уменьшением концентрации раствора кислоты. Это связано, по-видимому, с уменьшением скорости образования реакционных центров полимеризации вследствие уменьшения растворимости кислоты в D_4 при разбавлении ее водой. Выход полимера определял-

ся отгонкой низкомолекулярных продуктов в вакууме при 150°. При полимеризации D₄ 73%-ной хлорной кислотой определяли состав низкомолекулярных продуктов методом ГЖХ. Основными низкомолекулярными продуктами являлись исходный D₄ и более высокомолекулярные циклы — декаметилцикlopентасилоксан (D₅) и додекаметилциклогексасилоксан (D₆). Из рис. 2 видно, что равновесная концентрация для D₅ устанавливается через 3 час., а для D₆ через 3,5 час. и составляет 4 и 2% соответственно. Это согласуется с равновесными количествами этих циклов в полимере, которые были найдены при изучении полимеризации D₄ щелочными

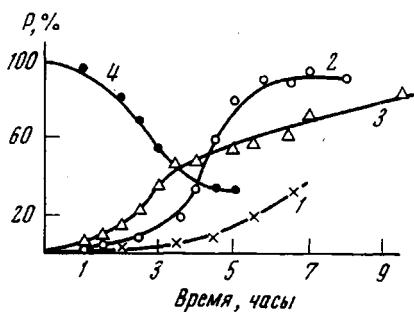


Рис. 1

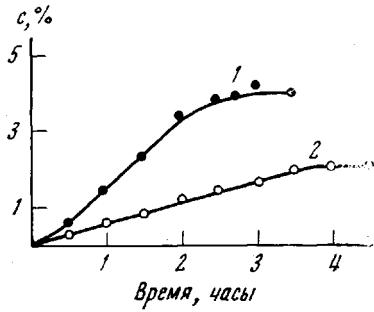


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода полимера (1-3) и конверсии D₄ (4) от времени при полимеризации в присутствии HClO₄ и концентрациях 33 (1), 55 (2) и 73% (3, 4)

Рис. 2. Изменение концентрации D₅ (1) и D₆ (2) во времени при полимеризации D₄ 73%-ной HClO₄

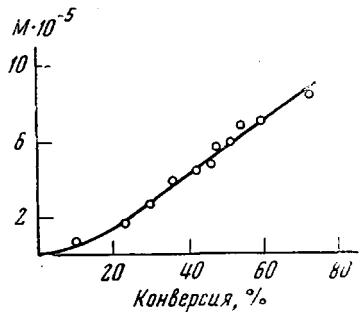


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полимера от конверсии D₄ в полимер при полимеризации 73%-ной HClO₄

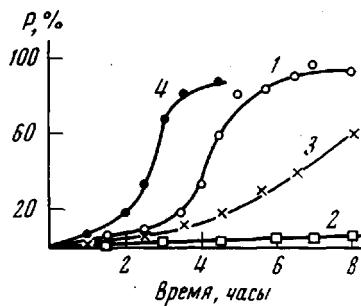


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость выхода полимера от времени при полимеризации с использованием в качестве катализатора 56%-ного раствора HClO₄ в воде (1) и в смесях воды с равновесными количествами ДМФА (2), диметилового эфира диэтиленгликоля (3) и уксусной кислоты (4)

катализаторами [1]. Обнаружение D₅ и D₆ показывает, что, наряду с полимеризацией идет реакция деполимеризации, приводящая к образованию D₅ и D₆. Анализ зависимости молекулярных весов полимера от глубины конверсии D₄ показывает, что с 20 до 70% молекулярный вес полимера прямо пропорционален конверсии. Наличие линейной зависимости молекулярного веса полимера от конверсии позволяет предположить, что число реакционных центров остается постоянным и реакция носит ступенчатый характер. Из рис. 3 видно, что вначале, когда происходит диффузия молекул кислоты в D₄ и образование реакционных центров, линейная зависи-

мость молекулярного веса от глубины конверсии D_4 в полимер отсутствует.

С целью изучения влияния полярных растворителей на катализическую активность $HClO_4$ при полимеризации D_4 , проводили полимеризацию в присутствии добавок (0,1–0,2%) уксусной кислоты, ДМФА и диметилового эфира диэтиленгликоля (96°, концентрация $HClO_4$ 0,26% от веса D_4 в пересчете на чистую кислоту). Из рис. 4 видно, что добавка уксусной кислоты увеличивает скорость реакции и уменьшает индукционный период. Диметиловый эфир диэтиленгликоля и ДМФА замедляют реакцию полимеризации, причем ДМФА — сильнее. Уменьшение скорости полимеризации при использовании диметилового эфира диэтиленгликоля и ДМФА можно, по-видимому, объяснить их способностью связывать протон за счет водородной связи. И так как основность ДМФА больше, чем у диметилового эфира диэтиленгликоля, то он замедляет реакцию сильнее. Увеличение скорости реакции при добавлении уксусной кислоты можно объяснить увеличением растворимости $HClO_4$ в реакционной среде и отсутствием дезактивации протона за счет образования сильных водородных связей. Полученные результаты показывают, что действие добавок растворителей основного типа при полимеризации D_4 хлорной кислотой противоположно действию этих же добавок при полимеризации щелочными катализаторами [2–4]. Различное поведение щелочных и кислотных катализаторов объясняется различной природой реакционного центра в реакции полимеризации. Если в случае щелочного катализатора атакующей является нуклеофильная частица, которая не связывается растворителем основного типа, то в случае кислотного катализатора атакующей частицей является протон, который образует водородную связь с добавкой, что приводит к уменьшению скорости реакции.

Экспериментальная часть

Выход полимерного продукта определяли вакуумированием 1%-ного раствора реакционной смеси в толуоле, содержащей 0,1% диэтиламина для нейтрализации $HClO_4$ при 150°/5 тор. Все пробы вакуумировали в течение 10 час. Определение вязкостного молекулярного веса проводили в толуоле при 20°. Молекулярный вес рассчитывали по формуле $[\eta] = 2 \cdot 10^{-4} M^{0.66}$. Определение состава низкомолекулярных продуктов проводили на хроматографе ЛХМ-8М с колонкой длиной 2 м и диаметром 4 мм (в качестве адсорбента был использован хромосорб W , содержащий 10% диметилсилоанового каучука). Газ-носитель — гелий. D_4 и D_5 определяли при температуре колонки 120°, а D_6 — при 160°. Добавки уксусной кислоты, ДМФА и диметилового эфира диэтиленгликоля вводили разбавлением 73%-ной $HClO_4$ указанными веществами до 56%-ной концентрации.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
14 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Carmichael, R. Winger, J. Polymer Sci., A3, 971, 1965.
2. J. F. Hyde, Пат. США 2634284, 1952, Chem. Abstrs, 47, 6697, 1953.
3. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Н. Н. Федосеева, Высокомолек. соед., A12, 1585. 1970.
4. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, И. М. Петрова, Высокомолек. соед., B10, 723. 1968.