

**Изменение скорости потери веса полимерами в кислородной плазме
безэлектродного разряда в зависимости от их кристалличности**

Полимер	Кристалличность, %	Потери веса $\alpha \cdot 10^5$, мг/см ² .сек	Полимер	Кристалличность, %	Потери веса $\alpha \cdot 10^5$, мг/см ² .сек
Капрон	33	6,81	Лавсан	0	3,45
	36	6,34		19	3,40
	41	5,93		24	3,33
				28	3,23

установить (таблица), что увеличение относительного содержания кристаллической фазы действительно вызывает снижение скорости деструкции в описываемых условиях.

Поступило в редакцию
30 XI 1973

*Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук,
Е. В. Лебедев, Ю. П. Гомза*

ЛИТЕРАТУРА

- Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A13, 1005, 1971.

УДК 541.64:547.31

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время предложено и детально исследовано большое количество катализитических систем полимеризации непредельных углеводородов на основе соединений металлов переменной валентности IV и V групп периодической системы и органических производных непереходных металлов I–III групп (сокатализаторы).

Представлялось интересным выяснить возможность использования в названных системах в качестве сокатализатора кремнийуглеводородов,

Полимеризация α -олефинов под действием катализитических систем на основе галогенидов титана и кремнийуглеводородов

Опыт, №	Мономер	Катализатор	Сокатализатор	Концентрация, моль/л		Растворитель	T, °C	Время, часы	Выход полимера, %	[η]*, дж/с (25°)	$M \cdot 10^{-3}$ (криоскопические в бензиновом зонде)
				мономера	катализатора						
1	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	TiCl_4	$\text{CH}=\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{---SICH}_2\text{---SiCH}_2\text{---}$ $\text{CH}_3\text{---CH}_3$	7,6	0,04	0,32	В масце	100	24	80	4,0
2	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	TiCl_3	$[-(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_2-]_2-$	4,0	0,15	0,075	н-Гептан	80	6	60	1,20
3	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	TiCl_3	$[-(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_2-]_2-$	4,0	0,15	1,2	»	80	14	48	—
											2,3

* Опыт 1 — в декалине; опыты 2, 3 — в бензоле.

содержащих связи Si—C, активные в реакциях восстановления солей металлов переменной валентности.

Нами установлено, что различные силациклобутаны являются вполне эффективными катализаторами полимеризации α -олефинов. Свойства образующихся поли- α -олефинов сходны со свойствами полимеров, синтезированных на системах галогенид титана — алюминийограническое соединение.

Опыты осуществляли в запаянных ампулах при $\sim 10^{-3}$ тор. Использовали хроматографически чистые и сухие мономеры, растворители и сокатализаторы. Выход полимера определяли после переосаждения этанолом и дальнейшего вакуумирования при 10^{-1} тор до постоянного веса.

Результаты некоторых типичных опытов представлены в таблице.

Полученные полимеры содержат небольшое количество кремний-органических фрагментов, вероятно, в виде концевых групп. Так, продукты, полученные в опытах 1—3, содержат 0,38%; 1,38% и 2,46% Si соответственно.

Поступило в редакцию
14 I 1974

*Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. А. Полетаев,
М. Б. Сергеева*

УДК 541.64:547.11'28

О ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИИ α , ω -ДИГИДРОПОЛИСИЛОКСАНОВ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ

При исследовании полиприсоединения α , ω -дигидродиметилсилоксновых олигомеров строения $H[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_2H$ (ДГС) к винил-содержащим соединениям обнаружено диспропорционирование исходных ДГС в присутствии наиболее широко применяемого катализатора полиприсоединения — платинохлористоводородной кислоты. Так, при нагревании тетраметилдисилоксана в атмосфере аргона в присутствии 0,1—0,001% катализатора в отсутствие растворителей при 60° происходит непрерывное уменьшение концентрации активных функциональных групп $=Si-H$ вплоть до полного их исчезновения. При этом наблюдается постепенное увеличение удельной вязкости реакционной смеси от 0,01 до 0,10—0,15 дл/г (бензол, 20°). Аналогичные превращения происходят и с другими олигомерами указанного ряда, причем образуются продукты более высокого молекулярного веса и вязкости. Наряду с этим в реакционной системе отмечается появление летучих газообразных продуктов диспропорционирования, среди которых обнаружены гидридсиланы $(CH_3)_nSiH_{4-n}$ и углеводороды (метан). По мере диспропорционирования исходных ДГС, как показывают результаты ИК- и ПМР-спектроскопии, наблюдается постепенное уменьшение интенсивности и изменение формы соответствующих полос и сигналов поглощения, отвечающих группировкам $=Si-H$. Реакция диспропорционирования имеет общий характер в указанном ряду и протекает параллельно с присоединением функциональных групп $=Si-H$ по кратным углеродным связям винильных группировок, что приводит к существенному искажению состава и строения продуктов полиприсоединения.

Поступило в редакцию
4 II 1974

*К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Г. Ф. Саблина,
Л. А. Лейтес, Б. Д. Лаврухин, А. М. Евдокимов*