

сколько более высокую катализитическую эффективность низкомолекулярной гидроксамовой кислоты в реакции гидролиза ХАСМИ. Это, вероятно, вызвано неравнозначностью доступностью активных центров в ПК для подхода субстрата.

Поступила в редакцию
6 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. C. G. Overberger, R. C. Glowaky, P. H. Vandewyer, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6008, 1973.
2. A. A. Рахнянская, Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 212, 889, 1973.
3. J. M. Klotz, G. P. Royer, J. S. Scarpa, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 68, 263, 1971.
4. R. Hershfield, M. L. Bender, J. Amer. Chem. Soc., 94, 1376, 1972.
5. W. Kern, R. C. Schulz, Angew. Chemie, 69, 153, 1957.
6. Sh. Hestrin, J. Biol. Chem., 180, 249, 1949.
7. F. D. Chattaway, J. Chem. Soc., 1931, 2495.
8. С. Върбанова, Научн. труды Выш. ветеринарномед. ин-та, 19, 261, 1968.
9. C. G. Overberger, T. St. Pierre, N. Vorcheimer, J. Lee, S. Jaroslavsky, J. Amer. Chem. Soc., 87, 296, 1965.

УДК 541.64 : 547.1'128

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРМЕТИЛГЕНТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА

А. А. Жданов, Е. Ф. Родионова, Л. А. Гаврикова

Полимеризация хлорметилгентаметилциклотетрасилоксана изучена мало. Описан синтез этого соединения и упоминается о его полимеризации [1, 2]; наряду с другими смешанными циклотетрасилоксанами проведена полимеризация этого соединения в присутствии серной кислоты [3].

В настоящей работе исследована катионная полимеризация хлорметилгентаметилциклотетрасилоксана и его сополимеризация с октаметилциклотетрасилоксаном с целью получения полимеров с различным

Таблица 1

Сополимеризация хлорметилгентаметилциклотетрасилоксана (M_1)
с октаметилциклотетрасилоксаном (M_2)

Состав исходной смеси, моли	M_1	M_2	Количество H_2SO_4 , вес. %	T, °C	Состав сополимера, моли	
					m_1	m_2
	1	1	0,6	50	1,0	1
	1	1	0,8	60	1,12	1
	1	1	0,8	96	1,26	1
	2	1	0,8	60	2,17	1
	2	1	8,0	60	2,11	1

содержанием хлорметильных групп для дальнейшей модификации полиметилсилоксановых каучуков.

Полимеризацию проводили в массе в присутствии 0,8 вес. % серной кислоты при 60°. Была исследована зависимость выхода и вязкости полимера от времени полимеризации. При изучении кинетики полимеризации был использован метод ГПХ. Было найдено, что за первые 1,5 часа реак-

ция проходит всего на 2,5 %, через 5 час. выход полимера достигает 80 %, а через 11 час. конверсия достигает 98 % (рисунок).

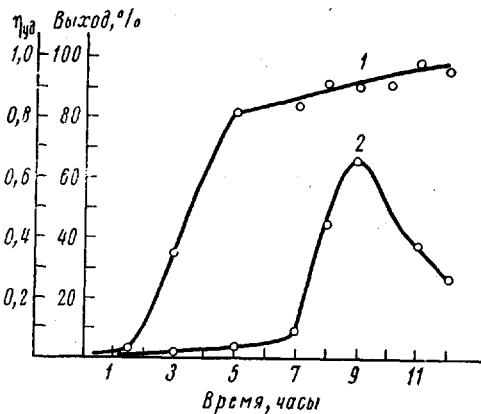
Следует отметить, что удельная вязкость полимера заметно возрастает только после 6 час. полимеризации и достигает максимального значения 0,67 % (1 %-ный раствор в бензole при 25°) через 9 час. полимеризации. При дальнейшем увеличении продолжительности реакции удельная вязкость падает; по-видимому, при этом полимер подвергается деструкции. Образовавшийся полимер растворяли в бензole, отмывали от катализатора, сушили CaCl_2 , высаживали в метанол и сушили до постоянного веса.

Исследование сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана и хлорметилгептаметилциклотетрасилоксана проводили в массе в присутствии 0,8 вес. % серной кислоты при 50, 60 и 96° при различных соотношениях исходных циклов. Образовавшийся сополимер очищали многократным пересаждением из бензола метанолом и сушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Состав сополимера вычисляли по соотношению групп CH_3 : CH_2 , определяемому с помощью ПМР-спектроскопии.

Исследование сополимеризации равномольных количеств вышеуказанных циклов показало, что с повышением температуры увеличивается реакционная способность хлорметилгептаметилциклотетрасилоксана (табл. 1).

Увеличение количества катализатора не оказывает заметного влияния на состав сополимера.

Для определения относительных активностей исследованных циклов в реакции их сополимеризации последнюю проводили при 60°, а мольные соотношения хлорметилгептаметилциклотетрасилоксана и октаметил-



Изменение выхода (1) и вязкости полимера (2) при полимеризации хлорметилгептаметилциклотетрасилоксана в присутствии 0,8 вес. % H_2SO_4 при 60°

Таблица 2
Сополимеризация хлорметилгептаметилциклотетрасилоксана (M_1)
с октаметилциклотетрасилоксаном (M_2)

Количество мономеров, ммоли	M_1	M_2	Выход сополимера, %	Соотношение групп CH_3 : CH_2 в сополимере (НМР)	Прореагировало, ммоли	
					M_1	M_2
2,216	2,220	43,51	14,43	0,965	0,860	
4,657	2,359	70,72	10,69	3,385	1,561	
6,152	2,051	63,36	9,47	3,982	1,226	
3,653	4,805	69,58	16,93	2,614	3,266	

циклотетрасилоксана были равны 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 и 3 : 4, при этом время реакции составляло 10—16 час. Для расчета относительных активностей было использовано интегральное уравнение Майо — Льюиса (табл. 2).

Найденные относительные активности хлорметилгептаметилциклотетрасилоксана r_1 и октаметилциклотетрасилоксана r_2 в реакции их сополимеризации оказались следующими: $r_1 = 1,88 \pm 0,08$; $r_2 = 1,37 \pm 0,03$.

Хлорметилгентаметилциклотетрасилоксан получали по методике [4] хлорированием октаметилциклотетрасилоксана сухим хлором при облучении мощной электролампой; при 45—50° реакция проходит за 3—4 часа. Реакционную смесь продували азотом, промывали холодной водой до нейтральной реакции, сушили CaCl_2 и разогревали. Получали продукт с т. кип. 96—97°/15 *morr*, n_D^{20} 1,4160, d_4^{20} 1,0475; лит. данные: т. кип. 89—90°/10 *morr*, n_D^{20} 1,4158, d_4^{20} 1,0444 [4].

Найдено: %: С 28,65; Н 6,73; Cl 11,63; Si 33,98. $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{Si}_4\text{ClO}_4$. Вычислено, %: С 29,02; Н 7,00; Cl 10,71; Si 33,93.

Таблица 3

**Сополимеризация хлорметилгентаметилциклотетрасилоксана (M_1)
с октаметилциклотетрасилоксаном (M_2)**

Состав исходной смеси, моли		$T, ^\circ\text{C}$	H_2SO_4 , вес. %	Время, часы	Выход, %	$\eta_{\text{уд}}$ (0,5-ный раствор в толуоле, 25°)	Найдено, %			
M_1	M_2						С	Н	Cl	Si
1	0	96	0,8	8	82,1	0,176	—	—	—	—
1	1	96	0,8	12	58,9	0,25	31,40	6,97	5,72	37,11
1	1	60	0,8	16,5	43,5	1,46	31,65	7,26	36,84	—
1	1	50	0,8	22,5	40,8	0,32	30,79	7,51	6,00	35,56
2	1	60	8	3	67,0	0,095	30,66	7,29	5,71	35,74
2	1	То же	0,8	11	70,7	0,40	30,05	7,43	8,02	35,32
2	1	»	0,8	16,5	38,7	0,64	30,15	7,18	8,11	—
3	1	»	0,8	12,5	63,4	0,21	30,48	7,46	6,99	34,06
3	1	»	0,8	20,5	89,2	0,54	30,56	7,27	8,29	34,94
3	4	»	0,8	11,5	69,6	0,35	30,66	7,48	8,14	34,74
							30,00	7,38	9,13	33,60
							29,72	7,26	9,25	33,60
							30,48	7,51	8,01	34,85
							30,43	7,55	8,30	34,70
							31,10	7,80	6,24	35,35

Полимеризацию хлорметилгентаметилциклотетрасилоксана и его сополимеризацию с октаметилциклотетрасилоксаном проводили в массе при перемешивании с 0,8 вес.% H_2SO_4 при 50, 60 и 96° до падения полимера на мешалку, затем еще выдерживали 3—4 часа. Полимер растворяли в бензоле, отмывали от катализатора, сушили CaCl_2 и переосаждали в метанол. Выход и состав сополимеров приведены в табл. 3.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
16 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- Пат. США 3021297, 1962; Chem. Abstrs., 56, 13105, 1962.
- Пат. США 2512924, 1950; Chem. Abstrs., 44, 9978, 1950.
- К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., 3, 1554, 1961.
- B. H. Kriebel, J. R. Elliott, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2291, 1946.

УДК 541(64 + 42)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА РЕАКЦИОННУЮЮ СПОСОБНОСТЬ БУТОКСИЛЬНЫХ ГРУПП СОПОЛИМЕРА БУТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

С. П. Ермилов

В настоящее время имеется ряд фактов, показывающих, что реакционная способность функциональных групп полимеров зависит от их конформационного и конформационного состояний [1, 2]. Изменяя конформационное или конформационное состояние функциональной группы, можно воздействовать на ее реакционную способность и, если разрушение полимера определяется этой группой, влиять на его стабильность.