

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XIX

1977

№ 11

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.1'128

**О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТРИМЕТИЛТРИФЕНИЛЦИКЛОТИСИЛОКСАНА
С ТЕТРАФЕНИЛМЕТИЛ-(ПЕНТАМЕТИЛДИСИЛОКСИЛЭТИЛЕН)-
ЦИКЛОТИСИЛОКСАНОМ**

*Андранинов К. А., Жданов А. А., Родионова Е. Ф.,
Василенко Н. Г.*

Исследование реакции сополимеризации метилфенилциклооксанов с органоциклооксантами, содержащими силоксанэтиленовые группы у одного атома кремния, интересно с точки зрения определения возможности улучшения морозостойкости полиметилфенилциклооксановых эластомеров.

В настоящей работе изучена анионная сополимеризация *транс*-триметилтрифенилциклотрисилоксана (I) с тетрафенилметил-(пентаметилдисилоксилэтилен)циклотрисилоксаном (II).

Сополимеризацию проводили в блоке в присутствии 0,2 мол. % полидиметилсиланолята тетраметиламмония при 50° при различном соотношении исследуемых циклов. В процессе сополимеризации с помощью ГПХ определяли количество образующегося сополимера во времени, а также изменение вязкости 1%-ного раствора сополимера в бензole.

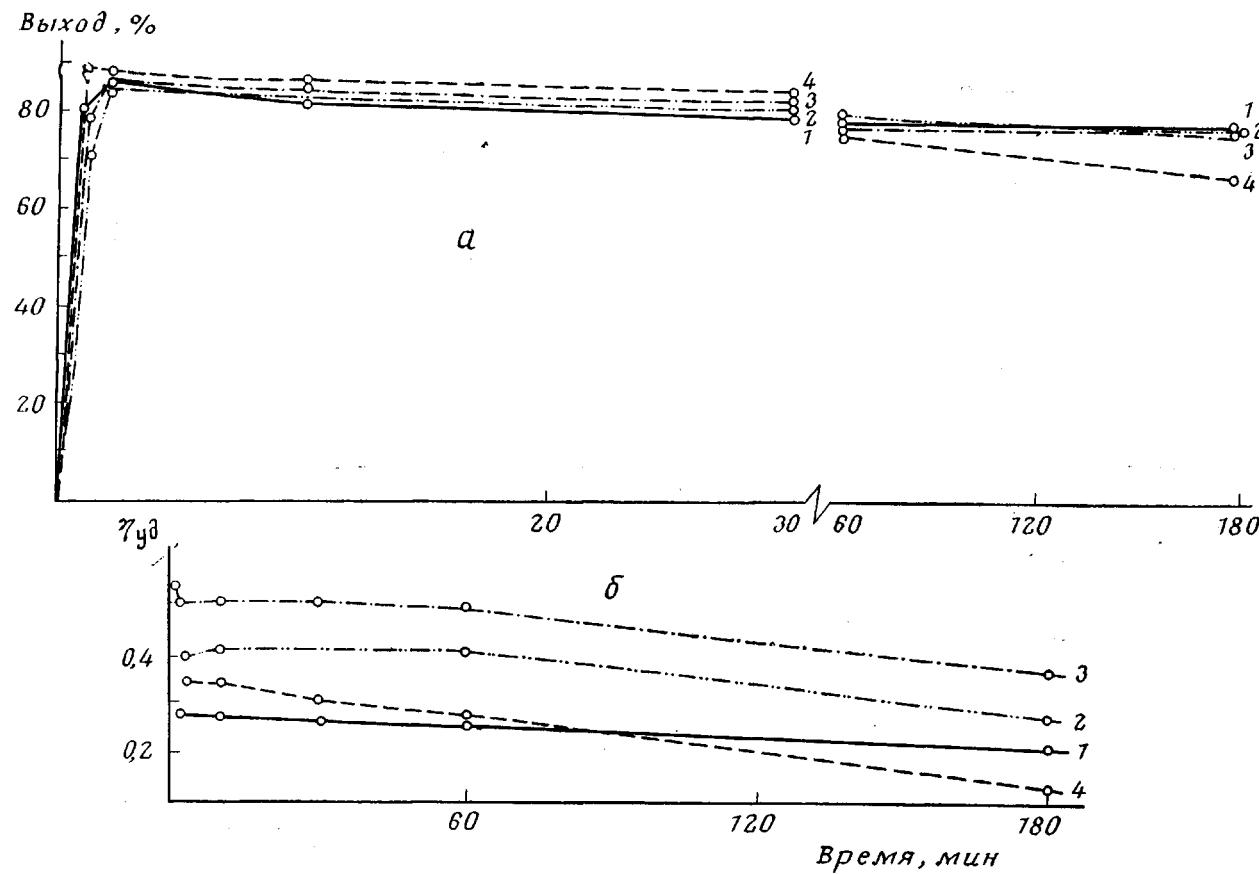
Как видно из рисунка, а, при всех соотношениях реагирующих веществ реакция проходит очень быстро; за первые 1–10 мин. реагирует 80–90% исходных циклов. С увеличением содержания II в реакционной смеси вязкость получаемых сополимеров несколько понижается (рисунок, б). Как и при гомополимеризации II, наблюдается некоторое уменьшение выхода и вязкости сополимера во времени. Это указывает на обратимость реакции сополимеризации исследуемых циклических соединений в условиях проведения процесса.

Сополимеризация I и II

| Исходные мономеры, ммоли | | Выход сополимера, % | Соотношение интегральных интенсивностей протонов $C_6H_5/CH_3 + CH_2$ в сополимере | Проеагировало, ммоли | |
|--------------------------|-------|---------------------|--|----------------------|-------|
| I | II | | | I | II |
| 4,57 | 2,288 | 82,16 | 1,202 | 3,32 | 2,159 |
| 5,762 | 1,927 | 81,00 | 1,262 | 4,025 | 1,924 |
| 1,035 | 2,074 | 84,50 | 1,054 | 0,970 | 1,681 |
| 4,074 | 1,733 | 79,50 | 1,238 | 2,943 | 1,568 |

Для определения относительных активностей изучаемых циклических соединений в реакции их сополимеризации последнюю проводили в блоке в присутствии 0,2 мол. % катализатора в течение 30 мин.

Образовавшийся сополимер очищали многократным переосаждением из бензола большим объемом абсолютного этанола и сушат в вакууме при



Зависимости выхода (а) и вязкости (б) сополимера триметилтрифенилциклотрисилоксана (I) с тетрафенилметил-(пентаметилдисилоксилен)циклотрисилоксаном (II) от продолжительности реакции. Мольное соотношение I : II = 1 : 1 (1); 2 : 1 (2); 3 : 1 (3); 0,5 : 1,0 (4)

50° до постоянного веса. Состав сополимера вычисляли по соотношению групп C₆H₅ и CH₃, определяемому с помощью ЯМР-спектроскопии.

Для расчета относительных активностей использовали интегральное уравнение Майо и Льюиса [1]. Исходные данные для построения графиков приведены в таблице.

Найденные относительные активности I (r_1) и II (r_{II}) в реакции их сополимеризации следующие: $r_1=0,235\pm0,005$; $r_{II}=0,390\pm0,01$.

Как видно, реакционная способность II выше, чем у I [2].

I получали гидролизом метилфенилдихлорсилана: полученный продукт имел т. пл. 42,5°. II получали, как описано в работе [3].

Для проведения сополимеризации исследуемые вещества загружали в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, продували очищенным азотом и помещали в термостат, в котором поддерживали температуру 50±0,1°.

Содержимое колбы перемешивали в течение 1 часа в токе N₂, добавляли катализатор и через определенные промежутки времени отбирали пробы, из которых готовили 1%-ные растворы в бензоле для определения удельной вязкости, после чего из раствора отгоняли 2/3 бензола. Образовавшийся 3%-ный раствор использовали для определения выхода с помощью ГПХ на колонке высотой 1000 и диаметром 10 мм, наполненной набухшим в бензоле сополимером стирола с 2% дивинилбензола (размер частиц 0,15—0,25 мм).

Состав сополимера определяли с помощью ЯМР-спектроскопии, для чего порцию сополимера, взятую через 30 мин. сополимеризации, многократно переосаждали из бензола в абсолютный этанол и сушили в вакууме при 50° до постоянного веса.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. Ф. Родионова, Н. Г. Василенко, Высокомолек. соед., A17, 1386, 1976.
3. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. Ф. Родионова, Н. Г. Василенко, Ж. общ. химии, 45, 2444, 1975.

УДК 541(64+127)

КИНЕТИКА РАЗРЫВОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Гольдберг В. М., Паверман Н. Г., Кашина Г. И.,
Акугин М. С.

Термоокислительная деструкция полиолефинов изучена весьма подробно. Однако в большинстве случаев исследования проведены в области кинетики поглощения кислорода, анализа продуктов окисления, кинетики распада гидроперекисей и т. д. В то же время в литературе недостаточно данных по количественной связи между кинетическими параметрами окисления и изменением молекулярной массы полимера. Это имеет важное значение для решения проблемы стабилизации полимеров в ходе переработки, так как от молекулярной массы в большой степени зависят свойства полимерных материалов.

В настоящей работе изучено изменение молекулярной массы ПЭ низкой плотности (ПЭНП) марки П200ЗКУ.

Разветвленность ПЭНП составляет 4,1 CH₃-групп на 100 атомов углерода. ПЭ растворяли при 85° в *n*-ксилоле и осаждали в 10-кратном избытке метанола. Промытый и высушенный ПЭ прессовали при 180° в токе инертного газа под давлением 200 ат. Молекулярно-массовое распределение ПЭ определяли методом температурного осаждения [1]. Поскольку этим методом не может быть определена фракция полимера с $M_w < 5000$, о разрывах макромолекул судили по изменению средневесовой молекулярной массы. Можно было полагать, что отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n изменяется при деструкции не слишком сильно, поскольку сами изменения M_w были сравнительно невелики. Та-