

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Н. Нурмухаметов, Поглощение и люминесценция ароматических молекул, «Химия», 1971.
2. В. Н. Толмачев, Электронные спектры поглощения органических соединений и их измерение, «Вища школа», 1974.
3. В. Л. Броуде, Г. В. Климушева, А. Л. Либерман, М. И. Оноприенко, А. Ф. Приготько, А. И. Шагенштейн, Спектры поглощения молекулярных кристаллов. Бензол и некоторые его гомологи, «Наукова думка», 1963.
4. Э. Штерн, К. Тимmons, Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии, «Мир», 1974.
5. И. П. Виноградов, И. В. Алешин, Н. Я. Додонова, Оптика и спектроскопия, 29, 477, 1970.
6. В. Г. Тищенко, М. М. Фетисова, Оптика и спектроскопия, 30, 23, 1971.
7. S. C. Bag, G. S. Kastha, Ind. J. Phys., 46, 412, 1972.
8. Л. Н. Винокурова, Ю. А. Черкасов, П. П. Кисилица, Оптика и спектроскопия, 34, 805, 1973.
9. J. Karbowowski, Chem. Phys. Letters, 18, 47, 1973.
10. И. П. Зяльков, Н. И. Алешкевич, Д. И. Сагайдак, В. В. Сытько, Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по спектроскопии вакуумного ультрафиолета и взаимодействию излучения с веществом, Ужгород, 1975, стр. 216.
11. Н. П. Казаков, Тезисы докладов IV Республиканской конференции молодых ученых по физике, Минск, 1977, стр. 62.
12. Н. П. Казаков, И. П. Зяльков, Н. И. Алешкевич, Ж. прикл. спектроскопии, 26, 484, 1977.
13. Ю. А. Черкасов, Л. Виноградова, О. Сорокин, В. Бланк, Физика твердого тела, 11, 2248, 1969.
14. О. Сорокин, В. Бланк, Оптико-механическая пром-сть, 1969, № 6, 37.
15. R. H. Partridge, J. Chem. Phys., 47, 4223, 1967.
16. S. Onari, J. Phys. Soc. Japan, 26, 500, 1969.
17. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, «Мир», 1969.

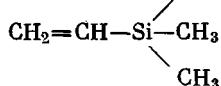
УДК 541.64:547.345

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

*Брянцева И. С., Рукин Н. М., Воронцов В. М.,  
Хотимский В. С., Семенов О. Б., Дургарьян С. Г.,  
Наметкин Н. С.*

Имеющиеся многочисленные сведения о системах, полимеризующихся по анионному механизму, касаются в основном процессов, протекающих при невысоких температурах. Однако в случае полимеризации ряда углеводородных мономеров под влиянием литийорганических соединений при температурах, превышающих 65°, наблюдаются существенные изменения в механизме полимеризации [1–3]. В плане развития исследований [4, 5]

по анионной полимеризации винилtrimетилсилана



представляется важным выявить особенности процесса полимеризации этого мономера при повышенных температурах.

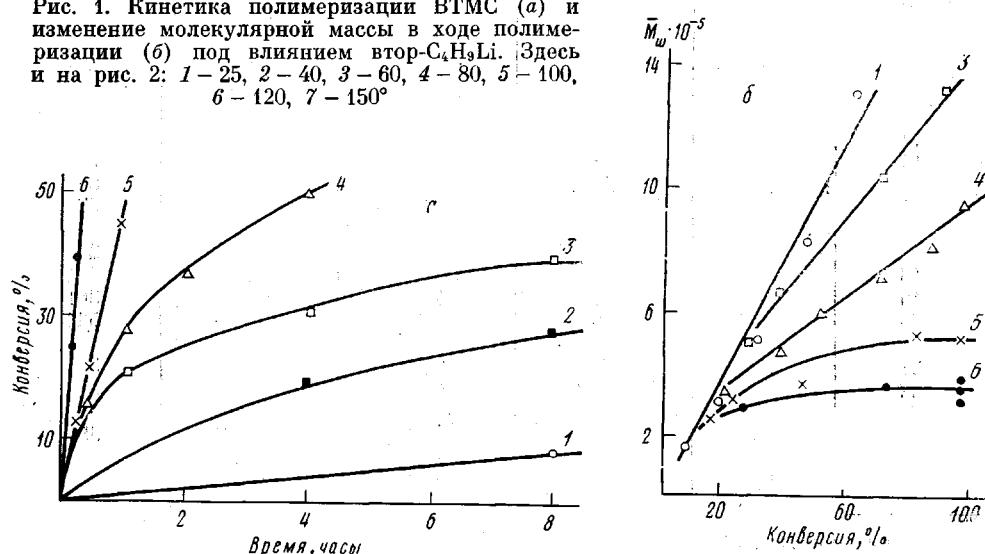
В настоящей работе была изучена полимеризация винилtrimетилсилана (ВТМС) в интервале температур 25–150°. Было изучено влияние температуры на кинетику роста при полимеризации, а также на характер изменения молекулярной массы  $M_w$ , характеристической вязкости и ММР в ходе реакции.

Полимеризацию ВТМС вели в стеклянных ампулах в массе мономера, без перемешивания, с применением в качестве инициатора втор. бутиллита при мольном соотношении мономер/инициатор 7500. Для обеспечения лучшего теплообмена

в процессе полимеризации объем ампул для полимеризации не превышал 5 мл при внутреннем диаметре ~8 мм.

Предварительно было определено время, необходимое для полного завершения инициирования. За ходом этой реакции наблюдали по возрастанию оптической плотности при  $\lambda=240$  нм в спектрах поглощения реакционной массы в УФ-области. Изменения в спектре наблюдались при переходе втор. бутиллития в литийполивинилтриметилсилан вследствие разницы в коэффициентах экстинкции. Запись спектров проводили на приборе «Spicord». Прекращение изменения оптической плотности принимали за окончание инициирования. Расход втор.бутыллития контролировали также количественным хроматографическим анализом бутана, выделяющегося при гидролизе реакционной смеси водой. За время, которое на основании спектральных данных считали окончанием инициирования, втор.бутыллитий реагировал полностью.

Рис. 1. Кинетика полимеризации ВТМС (а) и изменение молекулярной массы в ходе полимеризации (б) под влиянием втор.- $C_4H_9Li$ . Здесь и на рис. 2: 1 - 25, 2 - 40, 3 - 60, 4 - 80, 5 - 100, 6 - 120, 7 - 150°



Инициирование при 25° заканчивалось за 100 мин. Конверсия мономера за это время составляла всего 2%, а образовавшийся поливинилтриметилсилан имел характеристическую вязкость 0,1 дл/г. ВТМС, полученный по методу [6], после тщательной ректификации промывали водой для удаления примеси ТГФ, сушат хлористым кальцием и затем обрабатывали молекулярными ситами типа 4 или 5 А. После этого ВТМС перегоняли в аргоне над концентрированным бутиллитием, повторно обрабатывали бутиллитием с последующей переконденсацией в ампулы, снабженные легкоразбивающимися стеклянными перегородками, запайивали и хранили в условиях низких температур.

Чистота используемого ВТМС составляла 99,9 вес.-% ( $n_{25}^D$  1,3875,  $d_{25}^4$  0,6865 г/см<sup>3</sup>). Контроль чистоты осуществляли с помощью газожидкостной хроматографии по методике [4].

Втор. бутиллитий синтезировали по способу [7], модифицированному для условий работы в вакууме, хранили в запаянных ампулах при температуре -78°. Концентрацию втор. бутиллития определяли методом «двойного» титрования в вакууме [8].

Загрузку ВТМС в реакционную ампулу объемом 50 мл осуществляли переконденсацией в вакууме, втор. бутиллитий дозировали из запаянных ампул через разбивающиеся перегородки. По истечении времени, необходимого для завершения инициирования при 25° реакционную смесь разливали в вакууме по ампулам объемом 5 мл, которые отпайивали и подвергали воздействию заданной температуры.

$M_w$  определяли методом светорассеяния на фотогенiodиффузометре «Sofica».

ММР определяли методом ГПХ на приборе «Waters» GPC-200. В качестве растворителя использовали ТГФ. Анализ осуществляли при 25° на четырех колонках, заполненных стирогелем типа 3-10<sup>3</sup>, 1-10<sup>4</sup>, 3-10<sup>4</sup>, 1-10<sup>5</sup> Å. Концентрация исследуемых образцов полимеров в ТГФ 0,5 вес.-%, скорость элюирования 1 мл/мин.

Как следует из результатов эксперимента, скорость полимеризации возрастает с увеличением температуры во всем исследуемом интервале (рис. 1, а), и при этом полимеризация осуществляется с практически полной конверсией мономера (таблица). Однако повышение температуры

**Полимеризация винилтриметилсилана при различных температурах**

Образец, №	T, °C	Время полимеризации, часы	Выход, вес. %	[η] (циклогексан, 25°), дж/г	$M_w \cdot 10^{-3}$
1	25	8	7,7	0,35	128
2		25	19,0	0,62	301
3		50	29,8	0,84	500
4		100	45,8	1,31	830
5		240	61,2	1,72	1360
6		500	71,6	1,97	1921
7		1000	80,4	1,98	
8		1520	82,0	2,20	2200
9		3000	91,8	2,23	2450
10	80	20 *	17,2	0,66	336
11		1	28,4	0,78	
12		2	38,4	0,83	481
13		4	50,3	0,97	605
14		8	69,2	1,12	725
15		16	86,0	1,17	836
16		24	97,6	1,23	971
17	100	10 *	13,0	0,42	259
18		20	21,4	0,53	311
19		1	45,1	0,79	361
20		4	81,4	0,89	532
21	120	10 *	24,8	0,52	315
22		20 *	40,7	0,55	361
23		1	73,5	0,55	
24		4	97,5	0,53	357
25	150	2	90,7	0,24	84

\* Время в минутах.

реакции приводит к резкому снижению  $M_w$  образующихся полимеров. Так, при температурах выше 80° были получены полимеры с аномально низкими для данного соотношения мономер/инициатор значениями  $M_w$  ( $M_w$  полимера, полученного при 25° при 90%-ной конверсии, составляла  $2,5 \cdot 10^6$ , а при 120° при той же конверсии — всего  $8,4 \cdot 10^4$ ).

Такие изменения в значениях  $M_w$  полимеров, полученных при различных температурах, по-видимому, являются следствием интенсивного развития под воздействием температуры реакции передачи цепи, протекающей, вероятно, с участием мономера и продуктов термического распада литийполивинилтриметилсилана, в частности литийгидрида, выделение которого обычно происходит при термолизе литийорганических соединений [9, 10].

Следствием интенсивного развития реакции передачи цепи является различие в характере зависимости  $M_w$  от конверсии для различных температур полимеризации (рис. 1, б). В случае проведения реакции при 120°  $M_w$  полимера практически не зависит от конверсии мономера (рис. 1, б), т. е. наблюдается зависимость, отличная от пропорциональной зависимости, характерной для полимеризации, инициированной литийорганическими соединениями [11].

Сравнение ММР поливинилтриметилсилана, полученного при температурах 25, 80 и 120°, на начальных стадиях полимеризации (таблица, образцы 2, 11, 21), показывает, что в полимере, синтезированном при 120°, по сравнению с образующимся при 25° значительно возрастает доля низкомолекулярной фракции (с 12,2 до 24,1% для полимеров с молекулярной массой ниже  $1 \cdot 10^5$ ), что подтверждает существенную роль реакции пере-

дачи цепи при температуре 120°. Напротив, для полимера, полученного при 80°, доля низкомолекулярной фракции меняется мало по сравнению с поливинилtrimетилсиланом, синтезированным при 25°, но наблюдается возрастание высокомолекулярной фракции (с 3,5% при 25° до 12,3% при 80° для молекулярных масс выше  $7 \cdot 10^5$ ), что может быть объяснено образованием разветвленных макромолекул по механизму, рассмотренному ранее [5]. В связи с этим следует отметить отличие в характере зависимости  $\lg M_w - \lg [\eta]$ , наблюдавшееся для полимеров, синтезированных при

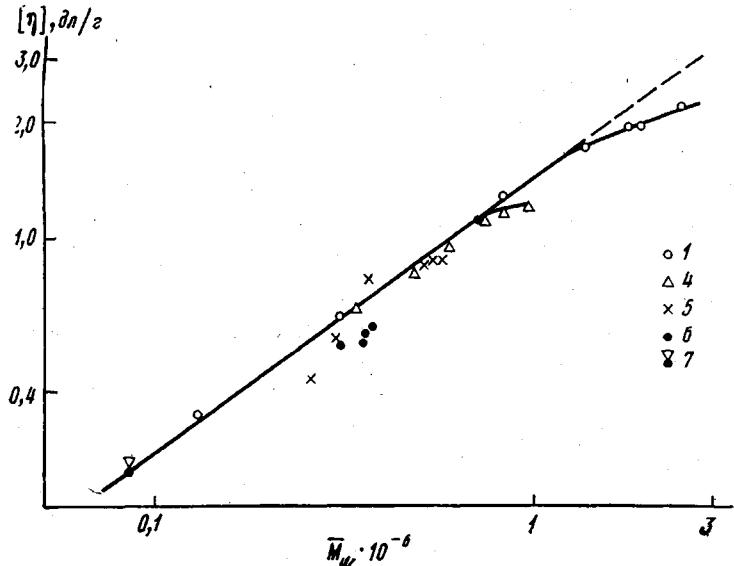


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости в циклогексане от молекулярной массы для образцов поливинилtrimетилсилана, полученных на разных степенях превращения. Пунктирная линия — характер зависимости для линейных макромолекул

различных температурах (рис. 2). Аномальный характер этой зависимости, обычно присущий разветвленным полимерам [12], наблюдался для образцов поливинилtrimетилсилана, полученных при температурах 25–80°, и сглаживался для полимеров, синтез которых был осуществлен при температурах выше 80°.

Сопоставление наблюдаемых фактов свидетельствует в пользу предположения о том, что при проведении реакции полимеризации выше 80° рост цепи полимера осложняется главным образом реакцией передачи цепи на мономер, в то время как при более низких температурах существенна роль реакции, приводящей к образованию разветвленных макромолекул.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
27 XII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

- Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **B11**, 556, 1969.
- W. J. Kern, J. N. Anderson, H. E. Adams, T. C. Bouton, J. Appl. Polymer Sci., **16**, 3123, 1972.
- W. J. Kern, J. N. Anderson, H. E. Adams, T. C. Bouton, J. Appl. Polymer Sci., **16**, 3133, 1972.
- Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Высокомолек. соед., **A11**, 2067, 1969.
- Н. С. Наметкин, О. Б. Семенов, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова, Н. М. Рукин, Докл. АН СССР, **215**, 861, 1974.
- S. D. Rosenberg, J. J. Walborn, T. D. Stancorich, A. E. Balint, H. E. Ramsden, J. Organ. Chem., **22**, 1200, 1957.

7. D. E. Applequist, D. T. O. Brien, J. Amer. Chem. Soc., 85, 743, 1963.
  8. H. Gilman, A. H. Haubein, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1515, 1944.
  9. K. Ziegler, H. G. Gellert, Annalen Chem., 567, 179, 1950.
  10. W. H. Glaze, J. Lin, E. G. Felton, J. Organ. Chem., 31, 2643, 1966.
  11. M. Roha, Advances Polymer Sci., 1, 512, 1960.
  12. B. H. Zimm, R. W. Kiev, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
- 

УДК 541.64:542.954

## ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА ТРИЭТАНОЛАМИНОТИТАНОМ

*Омельченко С. И., Бокало Г. А., Запунная К. В.*

В последнее время для отверждения эпоксидных олигомеров успешно используют триэтаноламинотитанат (ТАТ), представляющий собой смесь продуктов переэтерификации тетрабутоксититана триэтаноламином.

Этот отвердитель сообщает продуктам повышенную твердость и прочность, химическую стойкость, хорошие адгезионные и диэлектрические свойства [1–4]. Однако процесс отверждения эпоксидных олигомеров ТАТ изучен мало [5–8], отсутствуют какие-либо сведения о его механизме.

Настоящая работа посвящена изучению отверждения эпоксидного дифенилолпропанового олигомера ТАТ и исследованию влияния на этот процесс соотношения исходных компонентов.

В работе использовали эпоксиолигомер ЭД-20, подвергнутый очистке методом переосаждения из серного эфира петролейным эфиром. Продукт сушили в вакууме до постоянного веса.

$M_n$  исходного эпоксиолигомера, определенная эбуллиоскопическим методом, равна 400. Содержание эпоксидных групп 21,0%, эпоксидный эквивалент ( $\mathcal{E}\mathcal{E}$ ) = 204,7,  $n_D^{20}$  1,5739,  $d_4^{20}$  1,1620.

ТАТ очищали методом жидкостной адсорбционной хроматографии. В качестве элюента применяли осущененный хлороформ.

$M_n$  ТАТ 366, гидроксильный эквивалент 170,  $d_4^{20}$  1,3304,  $n_D^{20}$  1,5537. Найдено, %: С 42,18, Н 7,91, N 7,93; количество бутоксигрупп 4,7.

Исследование проводили методом ДТА с привлечением ИК-спектроскопии и анализа гель-золь-фракций. Кривые ДТА записывали на дериватографе при скорости нагревания 2 град/мин. Кинетические параметры по данным ДТА рассчитывали методом Борхардта и Даниэльса [9]. ИК-спектры снимали на приборе UR-20. Содержание гель-золь-фракций определяли исчерпывающей экстракцией в ацетоне.

Анализ термограмм, приведенных на рис. 1, указывает на различный характер отверждения композиций с разным соотношением исходных реагентов. Кривые ДТА составов с большим избытком эпоксидного олигомера (кривые 1, 2) имеют по два экзотермических пика с максимумами при 135 и 165°, что свидетельствует о протекании процесса в две стадии. Увеличение содержания отвердителя более 25 вес.ч. на 100 вес.ч. олигомера (соотношение  $\mathcal{E}\mathcal{E}/\mathcal{G}\mathcal{E}=2,4$ ) приводит к исчезновению второго пика на термограммах, понижению характеристических температур, соответствующих началу процесса, достижению максимума его развития и окончанию. При содержании ТАТ 40 вес.ч. на 100 вес.ч. олигомера, т. е. при близком к эквивалентному соотношению эпоксидных и гидроксильных групп, понижается суммарный тепловой эффект процесса отверждения, уменьшается энергия активации и возрастает эффективная константа скорости (таблица).