

ния. Появление частичного отрицательного заряда создает препятствия для реакции с мономерами, имеющими повышенную электронную плотность на двойной связи.

Применение новых карбоксилатных комплексов открывает возможность реализации эффективных технологических процессов с получением полимеров, имеющих повышенные технические характеристики.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
9 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Бемфорд, В сб. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров, под ред. А. Дженкинса и А. Ледвиса, 1977, стр. 114.
2. А. Ф. Николаев, К. В. Белгородская, В. Г. Шибалович, Авт. свид. СССР № 283187, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 31.
3. А. Ф. Николаев, К. В. Белгородская, В. Г. Шибалович, Е. А. Андреева, Л. В. Богданова, М. В. Виноградов, Ж. прикл. химии, 46, 2718, 1973.
4. А. Ф. Николаев, К. В. Белгородская, Л. И. Пушкарева, Е. Д. Андреева, ВИНТИ, Деп. № 3103-75, 1976.
5. А. Ф. Николаев, К. В. Белгородская, В. Г. Шибалович, Е. Д. Андреева, Г. П. Иванова, Ж. прикл. химии, 48, 2028, 1975.
6. К. В. Белгородская, Л. И. Гинзбург, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., Б18, 208, 1976.
7. А. Ф. Николаев, К. В. Белгородская, В. Г. Шибалович, Г. П. Старевская, Высокомолек. соед., А13, 837, 1971.
8. А. Ф. Николаев, К. В. Белгородская, Н. И. Дувакина, Е. Д. Андреева, Высокомолек. соед., А13, 1018, 1971.
9. А. Ф. Николаев, К. В. Белгородская, В. Г. Шибалович, Высокомолек. соед., Б13, 603, 1971.
10. Л. И. Пушкарева, Кандидатская диссертация, Ленинград, ЛТИ им. Ленсовета, 1977.

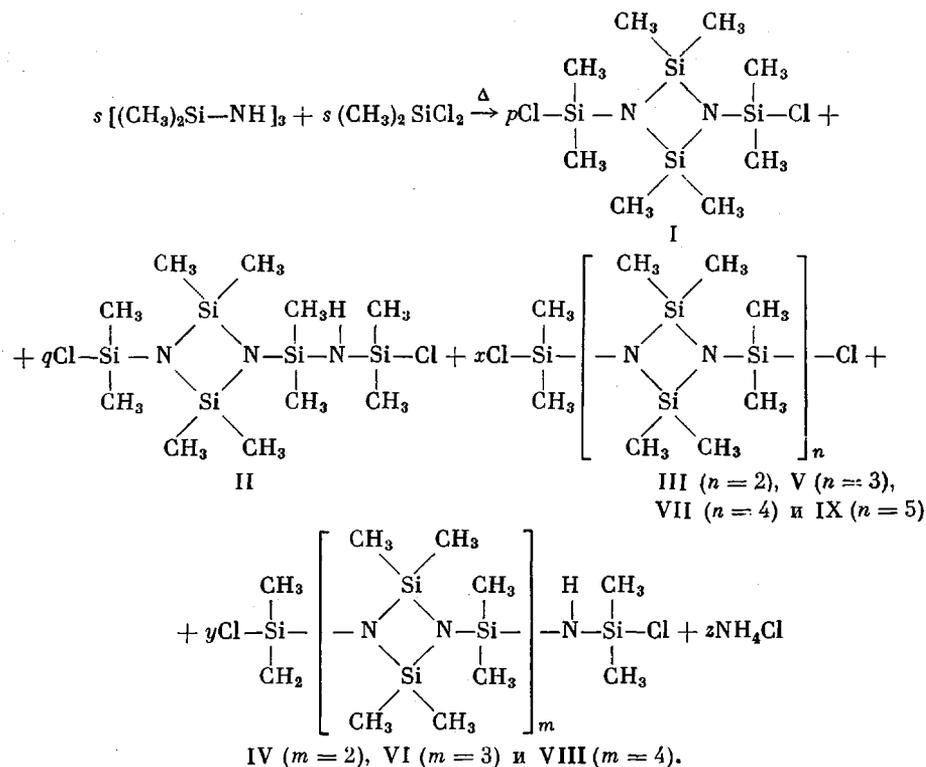
УДК 541.64:547.1'128

α, ω -бис-(ДИМЕТИЛХЛОРСИЛИЛ)ЗАМЕЩЕННЫЕ ЦИКЛОДИСИЛАЗАНОВЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Варезкин Ю. М., Жинкин Д. Я., Моргунова М. М.

Имеющиеся в литературе данные о взаимодействии равномолярных количеств гексаметилциклотрисилазана и диметилдихлорсилана крайне малочисленны [1—3]. Для установления возможности целенаправленного получения α, ω -бис-(диметилхлорсилил)замещенных циклодисилазановых олигомеров нами исследовано влияние на эту реакцию продолжительности и температуры.

Установлено, что взаимодействие гексаметилциклотрисилазана с эквивалентным количеством диметилдихлорсилана протекает довольно быстро с повышением температуры реакционной массы до 275° за 5 час. При этом образуется 36% 1,3-бис-(диметилхлорсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана (I), 4% 1-(1,1,3,3-тетраметил-3-хлордисилазанил)-2,2,4,4-тетраметил-3-диметилхлорсилилциклодисилазана (II), 35% диметил-бис-(2,2,4,4-тетраметил-3-диметилхлорсилил-1-циклодисилазанил)силана (III), 2% диметил-(2,2,4,4-тетраметил-3-диметилхлорсилил-1-циклодисилазанил) - (2,2,4,4-тетраметил-3-(1,1,3,3-тетраметил-3-хлордисилазанил) - 1-циклодисилазанил)силана (IV) и 10% 1,3-бис-[диметил(2,2,4,4-тетраметил-3-диметилхлорсилилциклодисилазанил)силил] - 2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана (V) (табл. 1)



При сохранении постоянной температуры реакции 275° и увеличении выдержки от 5 до 25 час наблюдается рост длины цепи олигомеров и их содержания при соответственном понижении содержания соединений I—III (табл. 2).

С повышением температуры реакции до 325° скорость роста цепи циклодисилазановых олигомеров увеличивается. При этом в реакционной массе наблюдается более резкое понижение содержания соединения I, чем III (табл. 2).

На выход циклодисилазановых олигомеров III, V, VII и IX бóльшее влияние оказывает температура реакции, чем время выдержки (табл. 2).

Влияние температуры и продолжительности реакции на выход олигомеров с силазановой связью в линейной цепи молекулы сказывается незначительно. С ростом температуры от 275 до 325° и времени реакции от 5 до 25 час выход соединений II и IV с $m=1$ или 2 уменьшается, а VI и VIII с $m=3$ и 4 — увеличивается.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что взаимодействие гексаметилциклотрисилазана с эквимольным количеством диметилдихлорсилана протекает с образованием смеси α, ω -бис-(диметилхлорсилил)замещенных циклодисилазановых олигомеров; процесс направлен в сторону образования высокомолекулярных циклодисилазановых олигомеров и в основном зависит от температуры реакции. При взаимодействии гексаметилциклотрисилазана с избытком диметилдихлорсилана также образуются высокомолекулярные циклодисилазановые олигомеры. Однако избыток диметилдихлорсилана смещает реакцию в сторону образования соединения I и препятствует достижению температуры, при которой начинают образовываться α, ω -бис-(диметилхлорсилил)замещенные циклодисилазановые олигомеры.

Образование α, ω -бис-(диметилхлорсилил)замещенных циклодисилазановых олигомеров типа III, V, VII и IX происходит при нагревании соединения I выше 175°. В этом случае температуры, при которых появляются

Таблица 1
Некоторые свойства α,ω -бис-(диметилхлорсилан)-
замещенных циклодисилазановых олигомеров

Соединение	Т. кип., °C/тор	T° пл	M*
I	106/6	68	330/332
II**	138/1	—	400/405
III	120/0,05	42	534/534
IV	163/0,05	44-45	606/607
V	205/0,05	108-109	735/736
VI	212/0,01	30-33	808/810
VII	247/0,01	92-93	938/939
VIII	277/0,01	55-56	1010/1012
IX	298/0,01	148-150	1140/1142

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

** n_D^{25} 1,4605.

Таблица 2

Взаимодействие равномольных количеств гексаметилциклотрисилазана
и диметилдихлорсилана

Температура реакции, °C	Время реакции, час	Выход (%) соединений								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
275	5	31,5	6	35,5	3	11	2	5	1	4
	10	29	5	35	3	12,5	2	6	1	5
	15	26	4	34	3,5	14	2	7	1,5	5,5
	25	24	3,5	33	3,5	15,5	2,5	8	1,5	6
300	5	26,5	4,5	30	3	16,5	2	8	1	7
	10	22	4	27	3,5	17	2	9,5	1	8
	15	19,5	3,5	25	3,5	17	2	11	1,5	8,5
	25	17	3	22,5	3,5	17,5	2,5	12	1,5	9
325	5	12,5	3,5	24	3	17	2	14,5	1,5	12,5
	10	10	3	22	3	17,5	2	15,5	2	13
	15	9	2,5	20	2,5	17,5	2,5	16	2,5	13,5
	25	6	2	18	2	18	2,5	17	3	14

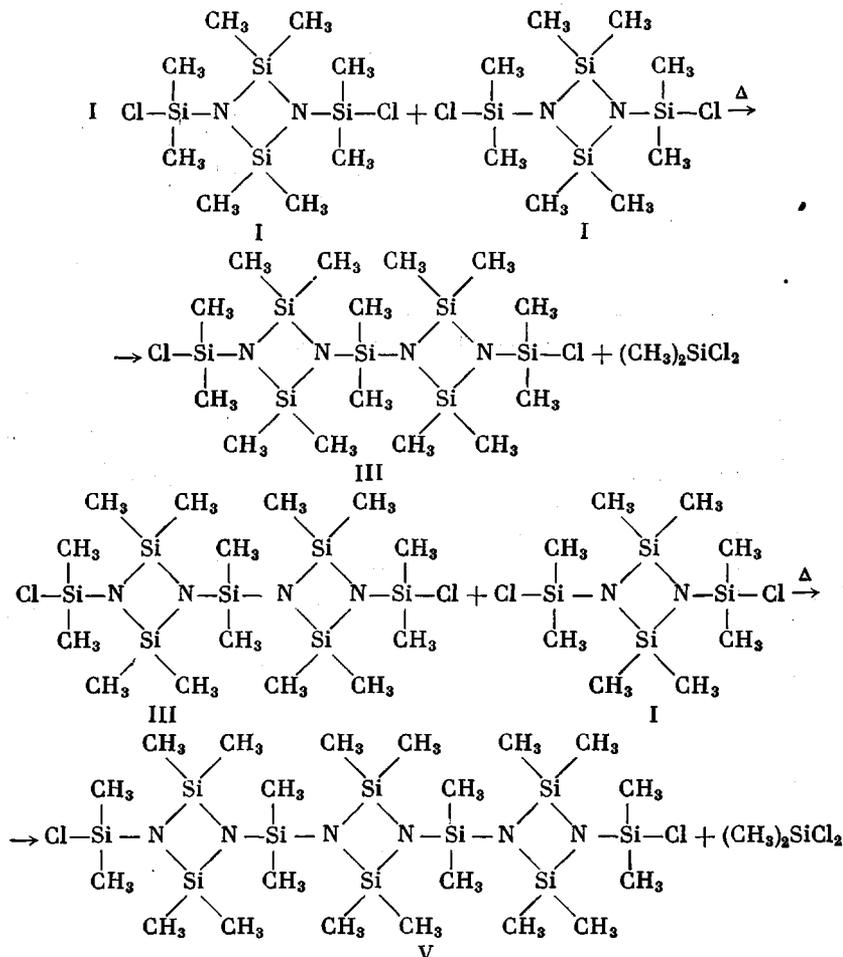
Таблица 3

Пиролиз соединения I

Температура реакции, °C	Время реакции, час	Выход (%) соединений					
		I	III	V	VII	IX	Кубовый остаток
175	10	96	3,5	—	—	—	—
	15	95,5	4	—	—	—	—
225	10	92	7,5	—	—	—	—
	15	86	12	1,5	—	—	—
275	10	32	39	13,5	7,5	6	2
	15	28	39,5	14,5	8	6,5	3,5
300	10	23	29,5	18	11,5	9	9
	15	17	28	19	13	11	12
325	10	8	24	18,5	17	14,5	18
	15	6,5	22	19	17,5	15	20

более высокомолекулярные циклодисилазановые олигомеры, заметно понижаются (табл. 3).

Образование олигомеров при нагревании соединения I протекает с выделением диметилдихлорсилана, вероятно, по следующей схеме:



Физико-химические характеристики полученных соединений представлены в табл. 1; элементный состав всех соединений хорошо совпадает с вычисленным.

Молекулярные массы α, ω -бис-(диметилхлорсиллил)замещенных циклодисилазановых олигомеров были определены криоскопическим методом и масс-спектрометрически на приборе LKB-2091 фирмы «LKB» (Швеция) с использованием системы прямого ввода при комнатной температуре и ионизирующем напряжении 70 в.

Исходные реагенты. Гексаметициклоктрисилазан (ТУ 6-02-1-272-75) и диметилдихлорсилан (ГОСТ 16485-70) имели константы, соответствовавшие литературным.

Взаимодействие гексаметициклоктрисилазана с диметилдихлорсиланом при мольном соотношении 1:1 осуществляли в круглодонной четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой со шприцевым затвором, обратным холодильником, термометром и устройством для подачи аргона. В колбу помещали 32,93 г (0,15 моля) гексаметициклоктрисилазана и 19,36 г (0,15 моля) диметилдихлорсилана. Реакционную массу при перемешивании нагревали в течение 5 час до 275° в токе аргона. Фракционированием при пониженном давлении были выделены: 18,80 г (36%) соединения I; 2,10 г (4%) соединения II; 18,30 г (35%) соединения III; 4,10 г (2%) соединения IV и 5,25 г (10%) соединения V.

Аналогично смесь 219,52 г (1 моль) гексаметициклоктрисилазана и 129,07 г (1 моль) диметилдихлорсилана выдерживали при температуре 275°, 300° или 325°

в течение 5, 10, 15 или 25 час. Выход и свойства полученных олигомеров представлены в табл. 2.

Пиролиз соединения I. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой со шприцевым затвором, обратным холодильником, термометром и предварительно продутой аргоном, помещали 331,52 г (1 моль) соединения I. Продолжительность реакции 10 или 15 час при 175, 225, 275, 300, 325°. После окончания реакции смесь фракционировали при пониженном давлении. Выход соединений I—IX представлен в табл. 3.

Поступила в редакцию
9 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. Fink*, *Helv. chim. acta*, 51, 1011, 1968.
2. Англ. пат. 1203622, 1970; *Chem. Abstr.*, 72, 32015, 1970.
3. Пат. США 3539609, 1970.

УДК 541.64:532.78

СОВМЕСТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПЕНТАПЛАСТА ИЗ РАСТВОРОВ

*Яковлев А. Д., Шангин Ю. А., Автушенкова Г. К.,
Худякова О. В.*

Кристаллизация полимеров при охлаждении их растворов представляет один из способов получения тонкодисперсных порошков. Многочисленные прикладные и теоретические исследования в этой области касаются исключительно поведения индивидуальных полимеров [1, 2], причем большая часть работ посвящена кристаллизации из разбавленных растворов или расплавов [3, 4]. Совместная кристаллизация двух или нескольких полимеров при наличии общего растворителя в литературе не освещена. Между тем в этом случае можно ожидать различные аномалии как в кинетике процесса кристаллизации, так и в структуре и строении образующихся частиц.

Цель данной работы — изучение совместной кристаллизации ПЭ и пентапласта из растворов в хлорбензоле.

Использовали промышленные нестабилизированные полимеры: полиэтилен низкой плотности марки Э-15802-20, с $M=27\,000$, $[\eta]$ в декалине при 135° 0,7—1,0 *дл/г*, индекс расплава 1,7 *г/10 мин* и пентапласт марки А с $M=250\,000$, приведенной вязкостью 1,2, индексом расплава 4,9 *г/10 мин*. Общая концентрация полимеров в растворе была постоянной — 5 *вес. %*. Соотношения полимеров в смесях изменяли в широких пределах 0—100%. Растворение и кристаллизацию контролировали по изменению оптической плотности растворов в процессе нагревания и охлаждения на приборе, описанном в работе [5]. Скорость нагревания и охлаждения была постоянной — 2 *град/мин*.

При охлаждении растворов индивидуальных полимеров (рис. 1, кривые 1, 5) наблюдается сначала медленное, а затем быстрое их помутнение в областях температур 70—45° для ПЭ и 85—60° для пентапласта, свидетельствующее о кристаллизации и лавинообразном выпадении полимеров из растворов. При допущении, что изменение мутности растворов пропорционально количеству закристаллизовавшегося полимера максимальные (валовые) скорости кристаллизации ПЭ и пентапласта отмечаются при температурах 61 ± 1 и 71 ± 1 ° соответственно.