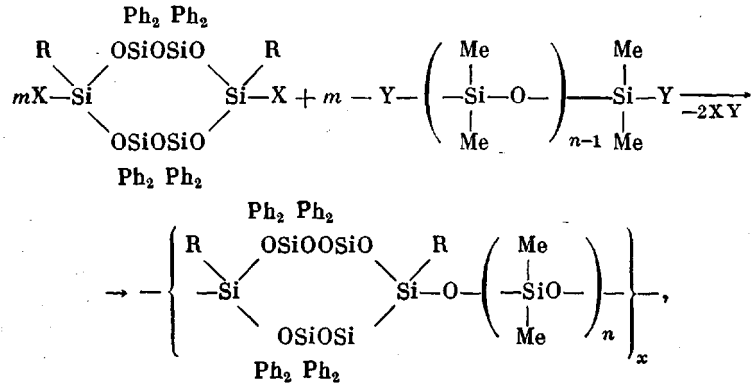
УДК 541.64:547.1'128

ЦИКЛОЛИНЕЙНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ С ЦИКЛОГЕКСАСИЛОКСАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ЦЕПИ

Мукбаниани О. В., Меладзе С. М., Хананашвили Л. М.

В литературе [1, 2] описаны методы получения органосилоксановых сополимеров, макромолекулы которых построены из строго чередующихся линейных участков и органоциклотетра- и органоциклотрисилоксановых фрагментов.

Для осуществления синтеза циклолинейных органосилоксановых полимеров с чередующимся органоциклосилоксановыми фрагментами в линейной диметилсилоксановой цепи нами использована реакция гетерофункциональной поликонденсации (ГФК) 1,7-дигидрокси(дихлор)-1,7-диметил(дифенил)октафенилциклогексасилоксанов с α,ω-диамино(дигидрокси)диметилсилоксанами



где X=OH, Cl; Y=NH_2, OH; R=Me: n=2 (I), 4 (II), 6 (III), 12 (IV), 51 (V) и 100 (VI); R=Ph: n=2 (VII), 4 (VIII), 6 (IX), 12 (X), 51 (XI) и 100 (XII).

Синтез 1,7-дигидрокси-1,7-диметил(дифенил)октафенилциклогексасилоксана с α,ω-диаминодиметилсилоксанами осуществляли в температурном интервале 300—323 К в токе сухого азота как в блоке, так и в растворе. Образующийся в ходе реакции аммиак легко удаляется из реакционной массы при 373—393 К в вакууме. В результате реакции образуются сополимеры, которые после переосаждения из толуольного раствора метанолом имели $\eta_{уд}$=0,15—0,30. Полученные сополимеры хорошо растворимы в обычных органических растворителях.

С целью получения циклолинейных сополимеров с малыми значениями коэффициентов полимеризации диметилсилоксановых линейных фрагментов ($n \leqslant 6$) осуществлена низкотемпературная ГФК 1,7-дихлор-1,7-диметил(дифенил)октафенилциклогексасилоксана α,ω-дигидроксидиметилсилоксанами в присутствии в качестве акцептора HCl пиридина. Полученные сополимеры — стеклоподобные продукты с $\eta_{уд}$=0,06—0,15. Их элементный состав хорошо совпадает с вычисленным для соответствующих значений R и n; выход и $\eta_{уд}$ сополимеров приведены в таблице.

Используемые в реакциях ГФК 1,7-дихлор(дигидрокси)-1,7-диметил(дифенил)октафенилциклогексасилоксаны получены по методике работы [3].

В ИК-спектрах сополимеров, состоящих из органоциклогексасилоксановых фрагментов, обнаружены полосы поглощения в области 1050 $см^{-1}$, характерные для асимметричных валентных колебаний связи SiOSi в циклогексасилоксановом кольце. Это свидетельствует о том, что в процессе

Выход, $\eta_{уд}$ и состав сополимеров

Сополимер	R	n	Выход, %	$\eta_{уд}$ 1%-ного раствора в толуоле при 293 К
I	Me	2	92,7	0,066
II	Me	4	96,1	0,08
III	Me	6	93,7	0,17
IV	Me	12	94,1	0,21
V	Me	51	94,3	0,26
VI	Me	101	96,2	0,37
VII	Ph	2	93,4	0,05
VIII	Ph	4	95,0	0,07
IX	Ph	6	94,2	0,13
X	Ph	12	93,8	0,19
XI	Ph	51	94,3	0,22
XII	Ph	101	96,2	0,35

синтеза выделяющийся аммиак не вызывает раскрытия 12-членного цикла. Обнаружены также полосы поглощения при 1435 и 1595 $см^{-1}$ колебания ароматического кольца, 3030–3080 $см^{-1}$ валентные колебания групп С–Н и 1270 $см^{-1}$ групп Si–Me.

В ПМР-спектре сополимера VII с декафенилциклогексасилоксановым фрагментом в диметилсилоксановой цепи найденное соотношение метильных и фенильных протонов хорошо совпадает с рассчитанным, что свидетельствует об образовании сополимеров циклолинейного строения [4].

Исследование термоокислительной деструкции полимеров (рис. 1) показало, что при 573 К потери веса для всех исследованных сополимеров составляют ~3%. Основной процесс деструкции для сополимеров I, V и XI происходит в области 673 К, а для сополимера VIII в области 773 К; в случае фенильного обрамления у силсесквиоксанового звена цикла конечные потери веса при 1073 К составляют для сополимера с n= =4–67%, для сополимеров с n= =51–74%; в случае R=Me для сополимера с n=51 конечные потери веса составляют 78%. Эти результаты согласуются с данными работ [5, 6] о том, что введение циклических и других группировок в полидиметилсилоксановую цепь препятствует реакции передачи цепи, идущей с выделением циклов, и следовательно, основной процесс деструкции начинается на 50–100° выше, чем в случае линейных полидиметилсилоксанов.

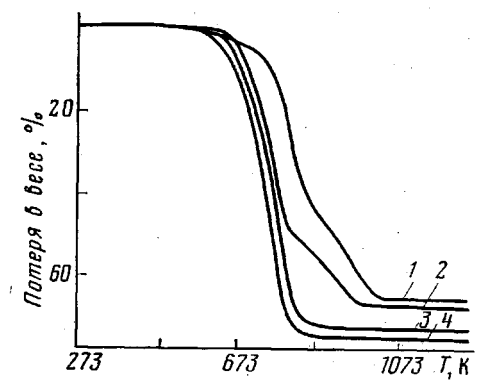


Рис. 1. Кривые ТГА VIII (*1*), I (*2*), XI (*3*) и V (*4*), снятые при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин

Термомеханические исследования полученных органосилоксановых сополимеров с циклогексасилоксановыми фрагментами в диметилсилоксановой цепи показали, что с уменьшением расстояния между циклическими фрагментами в основной цепи удается заметным образом увеличить температуру стеклования. Увеличение жесткости цепи, как следовало ожидать, оказывает значительное влияние на термомеханические свойства сополимеров. Как видно из рис. 2, температуры стеклования у сополимеров I, II, VII и VIII (T_c=275–297 К) лежат значительно выше, чем у сополимеров V и XI (T_c=158–153 К). Во всех случаях с увеличением длины линейных диметилсилоксановых фрагментов (рост n от 2 до 101) наблюдается постепенное понижение температуры стеклования вплоть до величины, соответствующей температуре стеклования полидиметилсилоксана (при n=101).

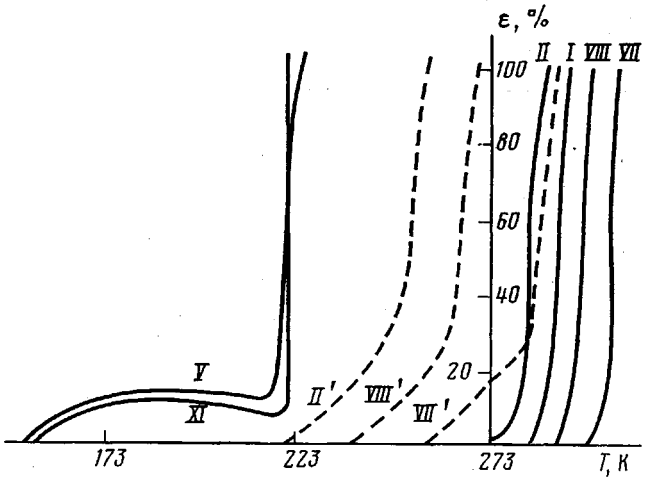


Рис. 2. Термомеханические кривые сополимеров с циклогексасилоксановыми фрагментами в цепи. Постоянно приложенная нагрузка 0,05 МПа, скорость нагревания 5 град/мин. II′, VII′ и VIII′ – соответствующие сополимеры с тетрасилоксановыми циклами между линейными диметилсилоксановыми отрезками [1]. Значения R и n, как в сополимерах II, VII и VIII

Как видно из рис. 2, введение циклогексасилоксановых фрагментов вместо циклотетрасилоксановых в линейную диметилсилоксановую цепь при одинаковой длине последней (n=2 и 4) приводит к повышению температуры стеклования этих полимеров. Замена метильных групп в силсесквиоксановом звене циклогексасилоксанового фрагмента на фенильные группы (рис. 2) также сопровождается ростом температуры стеклования, что согласуются с данными работы [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Андрианов К. А., Ногайдели А. И., Слонимский Г. Л., Левин В. Ю., Макарова Н. Н., Квачев Ю. П., Мукбаниани О. В.* Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 359.
2. *Wu T. C.* Pat. 3264259 (USA).– Printed in Chem. Abstrs, 1966, v. 63, p. 4893.
3. *Меладзе С. М., Мукбаниани О. В., Хананашвили Л. М.* Ж. общ. химии, 1981, т. 51, № 7, с. 1624.
4. *Bostick E. E.* Polymer Preprints, 1969, v. 10, № 2, p. 377.
5. *Thomas T. H., Kendrick T. C.* J. Polymer Sci. A-2, 1969, № 7, p. 537.
6. *Alexander G., Garzo G.* Chromotography, 1974, v. 7, № 5, p. 225.
7. *Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Жданова С. А., Левин В. Ю., Цванкин Д. Я., Квачев Ю. П., Оболонкова Е. С., Макарова Н. Н., Мукбаниани О. В., Белавцева Е. М.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1507.

Тбилисский государственный университет

Поступила в редакцию 16.IX.1982

УДК 541(64+24):546.821

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО НА НАНЕСЕННОМ ТИТАНМАГНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Будтов В. П., Семенова А. С., Пономарева Е. Л., Стефанович Л. Г., Злотников Л. М.

Создание новых высокопроизводительных процессов получения ПЭ низкого давления, улучшение качества материала требует более глубокого понимания взаимосвязи между условиями синтеза и молекулярными характеристиками ПЭ, в частности ММР, в значительной степени предоп-