

Предлагаемая методика была бы более строгой, если бы в ряде эталонных образцов определить содержание изоциануратных циклов каким-либо другим независимым методом. В работе [9] указано, что это можно сделать с помощью метода ЯМР. Однако такие измерения, проведенные в Институте химической и биологической физики АН ЭССР Р. Э. Тэяяром (за что авторы приносят ему благодарность), к успеху не привели.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакирова И. Н., Зенитова Л. А., Кирличников П. А. А. с. 914574 СССР // Б. И. 1982. № 11. С. 109.
2. Бакирова И. Н., Зенитова Л. А., Сидорова Е. А., Кирличников П. А. // Каучук и резина. 1987. № 11. С. 20.
3. Копусов Л. И., Жохова Ф. А., Жарков В. В. // Пласт. массы. 1980. № 10. С. 49.
4. Копусов Л. И., Жарков В. В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1966. Т. 5. № 1. С. 125.
5. Воротыницева В. Д., Рогинская Ц. Н., Молева В. П., Тихонова Т. Н., Финкельштейн А. И., Заграницкий В. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т. 17. № 4. С. 661.
6. Степаненко Л. В., Яковенко А. Т., Пазенко З. Н., Корнеев К. А. // Синтез и физико-химия полимеров. 1968. № 5. С. 14.
7. Beetz C. P., Ascarelli Y. // Spectrochim. Acta. A. 1980. V. 36. № 3. P. 299.
8. Ржевский А. М., Буслов Д. К., Макаревич Н. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. № 2. С. 257.
9. Jarrard D. C., Maddams W. F. // Appl. Spectroscopy Rev. 1986. V. 22. № 2/3. P. 251.

Казанский инженерно-строительный  
институт  
Казанский химико-технологический  
институт

Поступила в редакцию  
20.07.89

УДК 541.64:547'128

© 1990 г. И. И. Твердохлебова, Т. А. Ларина, И. И. Мамаева,  
Н. В. Перцова, Л. Вильчак, С. Рубинштайн, Ю. Хойновски

#### ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ПОЛИДИМИТЕЛСИЛОКСАНЫ

Рассмотрен новый подход к синтезу три- и тетрафункциональных ПДМС со звездообразной структурой молекул. Показано, что при использовании в качестве инициаторов реакции «живых» олиго- и полисиланолятов литья с узким ММР возможно образование полидиметилсилоксанов с ММР, близким к цуссоновскому, и регулярной звездообразной структурой молекул. Установлено, что одной из возможных причин нарушения регулярной структуры молекул может быть использование в синтезе выдержанного во времени инициатора.

Регулярные звездообразные полимеры, имеющие узкое распределение по ММ и по длине ветвей, представляют интерес в качестве модельных соединений для научных и прикладных целей. Авторами работ [1–6] рассмотрен вопрос о путях синтеза, гидродинамических и термодинамических параметрах органических звездообразных полимеров. Имеется серия работ [7–11], в которых показаны пути синтеза и исследовано гидродинамическое поведение полиорганосилоксанов со звездообразной структурой молекул, а именно ПДМС и полиметилфенилсилоксана. В настоящее время существуют два подхода к синтезу звездообразных полиорганосилоксанов. Одним из подходов является полимеризация органоцикло силоксанов на звездообразных три- и тетрафункциональных силанолятах K и Na [7–9] в блоке при 130–140°. Второй подход – совместное взаимодействие trimetiltri phenylcyclotrisiloxane и тетракис(trimetiltri phenyltrisiloxanogidrokxi) силана или титана в присутствии переносчика цепи – trimetilsilanolyata kalia в блоке при 105° [10, 11].

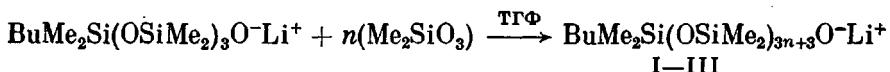
### Молекулярно-массовые параметры ПДМС

Шифр полимера	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$		Данные ГПХ *, калибровка по фракциям линейного ПДМС					
	расчет	эксперимент	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-6}$	$\bar{M}_{z+1} \cdot 10^{-6}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	функциональность молекул ПДМС
Ia	0,207	0,182	0,162	0,197	0,225	—	1,22	—
IIa	0,828	0,771	1,150	1,265	1,368	1,472	1,10	—
Ib	0,621	0,489	0,402	0,585	0,743	0,871	1,45	—
IIb	2,480	2,440	2,091	2,446	2,825	3,203	1,17	—
Iv	0,828	0,752	0,708	1,114	1,763	2,566	1,57	+
IIv	3,310	3,260	2,000	2,284	2,600	2,923	1,14	+

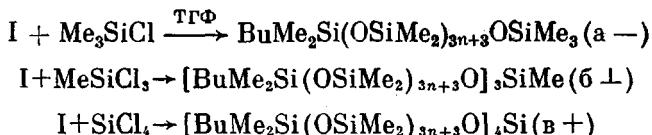
\* Получены Р. В. Волковой.

В данной работе рассмотрен новый подход к получению звездообразных соединений на основе линейных олиго- и полидиметилсилоксанов с узким ММР и бутиллитиевых инициаторов, проведен сравнительный анализ полученных экспериментальных результатов и литературных данных по характеру распределения ветвей в молекулах ПДМС.

Первая стадия синтеза звездообразных ПДМС — получение «живых» олиго- и полидиметилсиланолятов лития с линейной структурой молекул трех различных ММ и узким ММР (ММ задается соотношением мономер — инициатор [12])



Вторая стадия — формирование олиго- и полидиметилсилоксанов с линейной (Ia, IIa, IIIa), трехфункциональной (Ib, IIb, IIIb) и тетрафункциональной (Iv, IIv, IIIv) структурой молекул на основе соединений (I—III), полученных на первой стадии. Например, из соединения I в результате взаимодействия с обрывателями цепи получены соединения Ia, Ib и Iv по схеме (аналогичные реакции осуществлены с соединениями II и III для получения ПДМС с линейной, трех- и тетрафункциональной структурой молекул, но большей ММ).



Во всех случаях реакцию прерывали через 15 мин. Растворитель — ТГФ, введенный в реакционную систему, увеличивает скорость взаимодействия «живых» силанолятов лития с гасящими агентами — хлорсиликанами.

Для приготовления инициатора реакции  $\text{BuMe}_2\text{Si(OSiMe}_2)_3\text{O}^-\text{Li}^+$  использовали гексаметилциклотрисилоксан ( $D_3$ ). Так как цикл напряженный, рост молекул инициатора протекает относительно быстро без образования циклических олигомеров и без обменных процессов.  $D_3$  получен пиролизом ПДМС при 380–400°.  $D_3$  брали в ТГФ в соотношении 1:1 (моли) к BuLi, который очищали согласно методике, приведенной в работе [12].

Для получения линейных и звездообразных ПДМС использовали свежеприготовленный инициатор (для сравнения был использован инициатор, выдержаный 3 месяца в вакууме без доступа влаги и кислорода воздуха, в запаянной ампуле, но в присутствии растворителя — ТГФ). Обрыватели цепи ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{MeSiCl}_3$  и  $\text{SiCl}_4$ ) очищали путем дистилляции на высокоэффективных колонках.

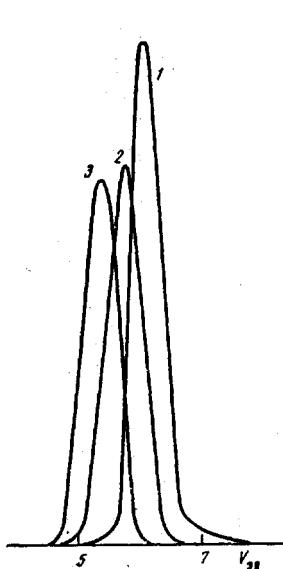


Рис. 1

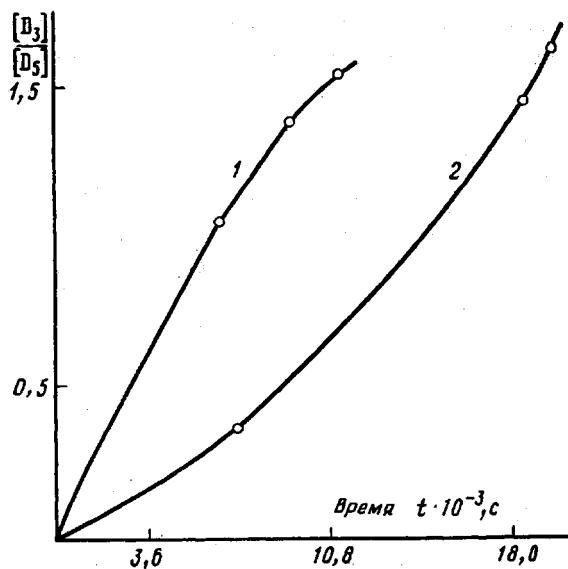


Рис. 3

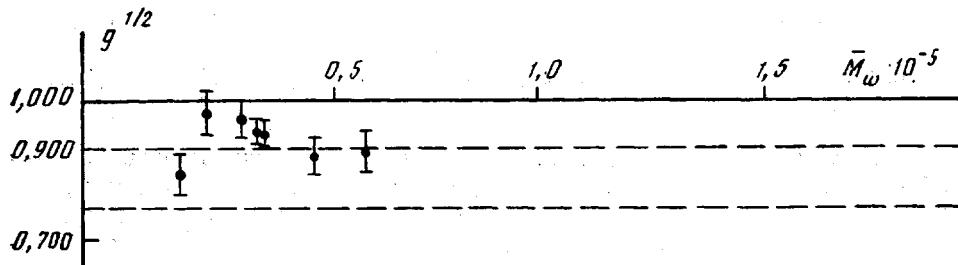


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограммы линейного (1), трехфункционального (2) и тетрафункционального ПДМС (3) с  $M_n = 7,7 \cdot 10^4$  (1),  $2,44 \cdot 10^5$  (2) и  $3,26 \cdot 10^5$  (3)

Рис. 2. Изменение  $g^{1/2}$ -фактора от  $M_n$  для фракций ПДМС (точки); штриховые линии —  $g^{1/2} = 0,777$  и  $0,900$  соответственно для регулярной и хаотичной трехфункциональной звездообразной молекулы [14]

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации  $D_3$  на свежеприготовленном (1) и «выдержанном» инициаторе (2)

Для оценки характера и степени ветвленности синтезированных ПДМС использовали методы молекулярной гидродинамики и ММ-характеристики. Величина  $[\eta]$  — наиболее чувствительный параметр к изменению линейной структуры молекул. Для модели звездообразной молекулы с одним центром ветвления и четырьмя ветвями равной длины и одним центром ветвления и ветвями разной длины Зимм и Килб показали [13], что отношение характеристической вязкости звездообразных полимеров  $[\eta]_{\text{зв}}$  к характеристической вязкости линейных полимеров  $[\eta]_l$  выражается уравнением

$$[\eta]_{\text{зв}} / [\eta]_l \approx g^{1/2}$$

В работе [14] протабулированы данные по изменению  $g^{1/2}$ -фактора при переходе от линейной макромолекулы к звездообразной с одинаковыми и разными длинами ветвей (регулярной и хаотичной соответственно).

При независимом росте ветвей в звездообразной макромолекуле среднечисленная ММ полимера  $\bar{M}_n$  должна быть в  $f$  раз больше ( $f$  — число

ветвей), чем  $\bar{M}_{n,l}$  линейного полимера той же химической природы, полученного в аналогичных условиях, но на монофункциональном инициаторе реакции, а именно  $\bar{M}_{n,zv}/\bar{M}_{n,l}=f$ . Изменение  $\bar{M}_{n,zv}/\bar{M}_{n,l}$  связано только с функциональностью макромолекул и не зависит от длины их ветвей. Коэффициент полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  линейного полимера, полученного анионной полимеризацией в условиях ненарушенного роста цепей, изменяется в диапазоне 1,0–1,33. Для звездообразных полимеров  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1+0,33/f$  максимально для ненарушенного роста цепей.

Для определения характера ветвленности звездообразных молекул исследованных ПДМС установлены среднечисленные ММ экспериментальным путем  $\bar{M}_{n,exp}$  и рассчитаны из конверсии прореагированного мономера  $\bar{M}_n$  расчет (таблица). Кроме того  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$  рассчитаны из кривых ГПХ. Для оценки  $\bar{M}_{n,exp}$  использовали паровой и мембранный осмометр фирмы «Hewlett Pacard», а для оценки  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  – ГПХ фирмы «Клауэг», растворитель – толуол, сорбент – силикагель.

Проведенный комплекс исследований показал (таблица), что при использовании свежеприготовленного инициатора значения  $\bar{M}_n$  для ПДМС (Iб, IIб), полученных на обрывателе цепи  $\text{MeSiCl}_3$ , увеличивается в ~3 раза, а при использовании обрывателя  $\text{SiCl}_4$   $\bar{M}_n$  ПДМС (Iв, IIв) в ~4 раза по сравнению с линейным ПДМС (Iа, IIа). Элюентные кривые для всех ПДМС, полученных на свежеприготовленном инициаторе, уни-модальны (рис. 1), а значения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , рассчитанные из этих кривых, близки к единице для ПДМС с более высокой ММ (IIа–IIв) (таблица). Таким образом, можно полагать, что при введении в реакционную систему свежеприготовленного инициатора образуются три- и тетрафункциональные звездообразные ПДМС со структурой молекул, близкой к регулярной.

Ситуация резко меняется, если при синтезе звездообразных ПДМС использовать тот же самый инициатор, но выдержаный до введения в реакционную систему 3 месяца с момента его получения. Элюентные кривые в этом случае бимодальны. Анализ экспериментальных данных по величине  $g^{13}\text{C}$ -фактора и сравнение со значением  $g^{13}\text{C}$ -фактора, рассчитанного по методу Монте-Карло [14], показал, что в этих условиях образуются преимущественно хаотичные звездообразные структуры молекул ПДМС (рис. 2). Наблюдаемые изменения на «выдержанном» инициаторе можно объяснить тем, что при стоянии в среде ТГФ часть инициатора превращается в слабо реактивную форму [15], что отражается на кинетике процесса. Так, быстрое инициирование, характерное для свежеприготовленного инициатора (рис. 3, кривая 1), не наблюдается для «выдержанного» (кривая 2). Замедленное инициирование приводит к образованию более полидисперсного линейного ПДМС на первой стадии синтеза (что мы видим на кривых ГПХ) и, следовательно, к хаотичной структуре звездообразных молекул на второй стадии синтеза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morton M., Helminiak T. E., Gadkary S. D., Bueche F. // J. Polymer Sci. A. 1962. V. 57. № 165. P. 471.
2. Orofino T. A., Wenger F. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 3. P. 566.
3. Herz J., Hert M., Strazielle C. // Makromolek. Chem. 1972. B. 160. S. 213.
4. Zellox Y. G. // Makromolek. Chem. 1972. B. 156. S. 121.
5. Fang Suh // Polymer. 1987. № 2. P. 283.
6. Halperin A., Alezander S. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 5. P. 1146.
7. Андрианов К. А., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Засин Б. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 1. С. 46.
8. Andrianov K. A., Tverdochlebova I. J., Pavlova S. A., Zavin B. G. // J. Polymer Sci. C. 1969. № 22. P. 741.
9. Перцова Н. В., Андрианов К. А., Твердохлебова И. И., Павлова С. А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 5. С. 1001.
10. Твердохлебова И. И., Сипягина М. А., Степанова Е. Е., Голубь А. С., Ларина Т. А., Павлова С.-С. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1410.
11. Твердохлебова И. И., Ларина Т. А., Степанова Е. Е., Сипягина М. А., Павлова С.-С. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 11. С. 838.

12. Wilczek L., Tymczynski R., Szweczyk P. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 55, P. 2419.
13. Zimm B. H., Kilb R. W. // J. Polymer Sci. 1959. V. 37, № 131. P. 19.
14. Simon B., Ross-Murphy // Polymer. 1978. V. 19, № 5. P. 497.
15. Несмиянов А. Н. // Методы элементоорганической химии. М., 1971. С. 722.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
28.07.89

Центр молекулярных и макромолекулярных  
исследований АН ПНР

УДК 541(64+15):547.458.81

© 1990 г. К. Султанов

## АЛКОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ В $\gamma$ -ОБЛУЧЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ – «ДАТЧИКИ» ФИЗИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРЕПАРАТА

Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных при 300 К препаратов целлюлозы обнаруживают синглет с  $\Delta H_a=0,8$  мТл характерный для алcoxильного радикала, образующегося при дегидрировании  $O_{(2)}-H$ -связи ангидроглюкозного звена полимера. Выявлена корреляция между интенсивностью, чувствительной к алcoxильным радикалам линии в спектрах ЭПР облученных целлюлоз, и степенью кристалличности препаратов.

В работе [1] было показано, что спектр ЭПР, полученный в результате  $\gamma$ -облучения целлюлозы в вакууме при 300 К, чувствителен к физической структуре препарата, в частности к степени кристалличности об разцов целлюлозы. В настоящей работе установлены причины этого явления.

Использовали препараты целлюлозы со степенью кристалличности 80, 79 и 78%, полученные из хлопкового лinta; 76%, полученный из хлопкового волокна сорта 108-Ф; 69%, полученный из хвойных пород древесины; 61, 48 и 40%, полученные аморфацией целлюлозы из хлопкового лinta путем обработки жидким аммиаком и раствором едкого натра. Образцы целлюлозы массой 20–30 мг, помещенные в кварцевые ампулы, тщательно дегазировали на высоковакуумной установке при остаточном давлении  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па. Облучение проводили на  $\gamma$ -источнике  $Co^{60}$  с мощностью дозы 2 Гр/с. Спектр ЭПР записывали на радиоспектрометре типа РЭ-1301 при 300 К. Степень кристалличности препаратов определяли методом рентгеновской дифрактометрии [2].

На рис. 1 приведены спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных препаратов целлюлозы. Эти спектры отличаются друг от друга в основном положением центральных линий. Согласно данным работ [1, 3], стремление центральных линий спектра ЭПР к более симметричному расположению при снижении степени кристалличности целлюлозы связано с уменьшением интенсивности синглетного сигнала с  $\Delta H_a=0,8$  мТл. При этом происходит также изменение интенсивности двух других сигналов спектра – дублета с  $\Delta H_p=1,2$  мТл и триплета с  $\Delta H_p=2,5$  мТл, но оно не является наглядным. Поэтому для оценки взаимосвязи физической структуры целлюлозы с ее спектром ЭПР могут быть использованы центральные линии спектра, интенсивности которых обозначены  $I_1$  и  $I_2$  (рис. 2). Для количественной оценки изменений  $I_1$  и  $I_2$  можно применить сигналы  $U$  и  $I_3$ , как внутренний стандарт и  $U_{st}$  как внешний стандарт<sup>1</sup>.

Анализ показал, что на  $I_1$  налагается сигнал ЭПР от облученного кварца. Поскольку толщину кварцевых ампул строго стандартизировать

<sup>1</sup> В качестве внешнего стандарта использовали монокристалл парамагнитной соли  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ .