

КАРБОЦЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XVII. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КРЕМНИЯ
И ГЕРМАНИЯ*Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Т. И. Ермолаева*

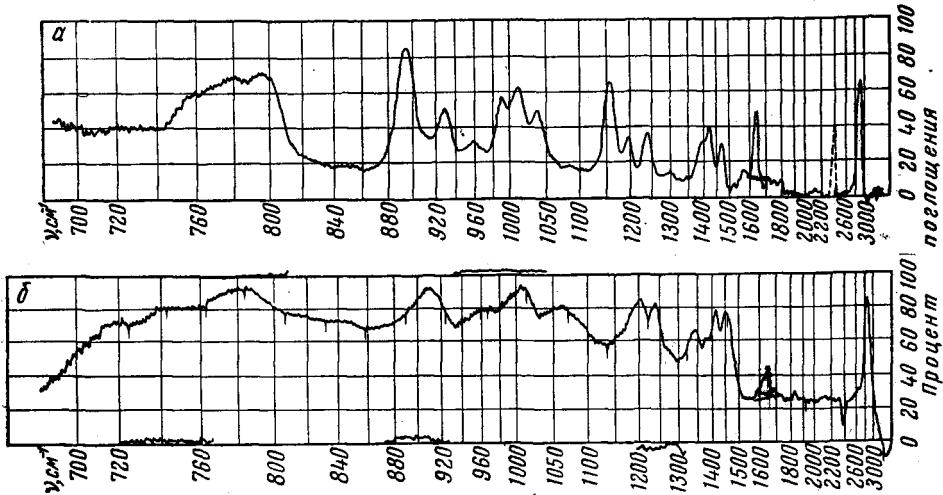
В последнее время найдено, что из соединений, содержащих две изолированные двойные связи, могут быть получены полимеры, обладающие высокой термостойкостью, способностью к образованию пленок и растворимые в органических растворителях. К числу таких соединений относятся гептадиен-1,6, гексадиен-1,5, 2,5-диметилгексадиен-1,5 [1], α,α' -диметиленпимелиновая кислота и ее эфиры [2], бромистый диаллилдиэтиламмоний [3]. Полимеризацию этих соединений проводят или в присутствии инициаторов [2, 3] или действием комплексных металлалкильных катализаторов [1]; в результате полимеризации образуются полимеры, содержащие в основной цепи пяти- или шестичленные циклы [3].

Мы попытались распространить реакцию циклической полимеризации на диаллильные производные кремния и германия, которые можно рассматривать как структурные аналоги 4,4-диалкилгептадиена-1,6. С этой целью нами были синтезированы диаллилдиметилсилан (т. кип. 136—137°, n_D^{20} 1,4420; по литературным данным т. кип. 136,8°, n_D^{20} 1,4420 [4]), диаллилдиэтилсилан (т. кип. 79—80°/20 мм, n_D^{20} 1,4595; по литературным данным т. кип. 91°/34 мм, n_D^{20} 1,4594 [4]) и диаллилдиметилгерман (т. кип. 146—147°; n_D^{20} 1,4640; по литературным данным т. кип. 146°, n_D^{20} 1,4645 [5]). Попытка полимеризации этих мономеров в присутствии 2 вес.% перекиси бензоила при 60° в двухкратном количестве бензола в течение 50 час. в токе азота оказалась безуспешной и полимеров получено не было. Эти результаты согласуются с данными Коршака и сотрудников [6], которые показали, что диаллилдиалкилсиланы и -германы при атмосферном давлении не полимеризуются в присутствии перекисных инициаторов.

Полимеризация диаллилдиэтилсилана и диаллилдиметилгермана в условиях, описанных Марвелом и Стиллом [1], была более успешной. Для полимеризации брали 2,5 мол.% триэтилалюминия, 2,5 мол.% четыреххлористого титана и 2—3-кратное количество бензина-калоши (т. кип. 90—100°) (все считая на взятое количество мономера); полимеризацию проводили в течение 8 час. при 60° в токе азота. Реакционную смесь разлагали метиловым спиртом и подкисленной водой, отделяли органический слой и отгоняли от него растворитель при остаточном давлении 40—50 мм и температуре не выше 50°. Остаток растворяли в бензине-калоше и осаждали полимер бутаноном.

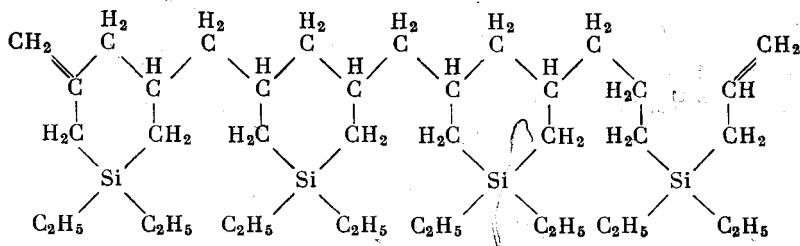
В результате полимеризации диаллилдиэтилсилана был получен вязкий, слегка окрашенный полимер с выходом около 10%. Молекулярный вес полимера, определенный эбулиоскопическим методом (в диоксане), оказался равным 650, что близко к молекулярному весу тетрамера (673,2). Содержание кремния в полимере, равное 16,30, 16,12%, хорошо согла-

суется с содержанием кремния в тетрамере диаллилдиэтилсилана, равным 16,68 %. Сравнение ИК-спектров мономерного диаллилдиэтилсилана и полученного тетрамера (рис. 1, а и б) указывает на резкое понижение ненасыщенности (приблизительно в четыре раза) (полоса поглощения при



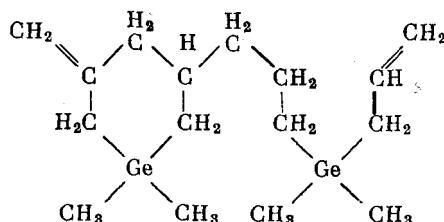
Спектры поглощения:
а — диаллилдиэтилсилана, б — тетрамера диаллилдиэтилсилана

1630—1650 cm^{-1}). Сравнение этих спектров показывает также, что в результате полимеризации произошло существенное изменение структуры молекулы, связанное, возможно, с образованием циклосодержащего тетрамера, которому может быть приписано, например, такое строение



Такой тетramer содержит 2 двойные связи, т. е. в 4 раза меньше, чем содержится двойных связей в четырех молекулах диаллилдиэтилсилана.

В результате полимеризации диаллилдиметилгермана в описанных выше условиях было получено окрашенное масло с выходом около 50 %. Молекулярный вес был найден равным 270 (эбулиоскопически в дихлорэтане), что ниже молекулярного веса димера диаллилдиметилгермана (365,6). Сравнение ИК-спектров диаллилдиметилгермана и продукта полимеризации указало на сравнительно небольшое понижение ненасыщенности (приблизительно в 2 раза) и на незначительное изменение структуры молекулы. Основным продуктом полимеризации в этом случае является, по-видимому, димер, может быть, циклического строения



Циклический димер хотя и отличается по структуре от мономерного диаллилдиметилгермана, но в меньшей степени, чем тетрамер диаллилдиэтилсилана отличается от мономерного диаллилдиэтилсилана.

Увеличение концентрации катализатора до 4 вес.% приводит к понижению выходов продуктов полимеризации диаллилдиэтилсилана и диаллилдиметилгермана.

Попытки проведения полимеризации диаллилдиметилсилана, диаллилдиэтилсилана и диаллилдиметилгермана в присутствии фтористого бора, трибутилбора или смеси этих веществ оказались безуспешными. При сополимеризации указанных мономеров с этиленом в присутствии смеси триэтилалюминия и четыреххлористого титана был получен только полиэтилен.

Авторы приносят искреннюю благодарность С. А. Павловой за определение молекулярных весов, Н. А. Чумаевскому за снятие спектров и Е. М. Попову за помощь при обсуждении результатов спектрального анализа.

Выводы

Показано, что диалильные производные кремния и германия в присутствии смеси триэтилалюминия и четыреххлористого титана превращаются в полимеры низкого молекулярного веса. Высказано предположение о строении продуктов полимеризации.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, J. K. Stillie, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1740, 1957.
2. C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5771, 1957.
3. G. B. Butler, R. J. Angelo, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3128, 1957.
4. К. А. Анидрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955, стр. 113.
5. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Н. Е. Долгий, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1947, 1146.
6. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин, Докл. АН СССР, 99, 785, 1954; Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1956, 979; Докл. АН СССР, 112, 436, 1957.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS.

XVII. POLYMERIZATION OF DIALLYL DERIVATIVES OF SILICON AND GERMANIUM

H. S. Kolesnikov, S. L. Davydova, T. I. Ermolaeva

Summary

Diallyl silicon and germanium derivatives have been found to transform to low molecular weight polymers in the presence of triethylaluminum and titanium tetrachloride. It has been suggested that the polymerization products possess a cyclic structure.