

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

ХХIII. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕРМАНИЯ,
ОЛОВА И КРЕМНИЯ СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ
В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА

*Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Т. И. Ермолаева,
Н. Д. Шилова, М. Б. Выховская*

Сополимеризацияmonoаллильных производных элементов IV группы периодической системы с другими мономерами изучалась Коршаком с сотрудниками [1—3]. Ими же была изучена сополимеризация диаллильных производных кремния с метилметакрилатом [3].

Мы попытались выяснить влияние содержания диаллильных производных германия, олова и кремния в смеси исходных мономеров на состав сополимеров этих соединений со стиролом и метилметакрилатом. Условия проведения опытов были во всех случаях одинаковы, а именно — температура 60°, продолжительность реакции 8 час., концентрация перекиси бензоила 2 вес. % от суммы мономеров; полимеризацию проводили в растворе. В качестве растворителя применяли бензин-калошу (т. кип. 100—104°); на каждый грамм смеси мономеров брали 1 мл бензин-калоши. Сополимеры диаллилдиметилгермана и диаллилдиэтилсилана со стиролом очищали осаждением метанолом из растворов в бензоле; сополимеры диаллилдиэтилстаниана со стиролом осаждали водой из растворов в ацетоне. Сополимеры диаллильных производных германия, олова и кремния с метилметакрилатом не растворялись в обычных органических растворителях (бензол, бензин-калоша, дихлорэтан, толуол, метанол, тетралин, ацетон) ни на холоду, ни при нагревании до 80° и эти сополимеры тщательно промывали метанолом для удаления непрореагировавших мономеров. Все сополимеры сушили в вакууме при 50—60° до постоянного веса.

Были определены элементарный состав и термомеханические свойства полученных сополимеров; для сополимеров со стиролом были определены также характеристические вязкости $[\eta]$ (в бензоле при 20°) и молекулярные веса (до 3000 эбулиоскопическим методом, выше 3000 — методом светорассеяния). Состав сополимеров вычисляли по содержанию металла. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2; в этих таблицах даны средние значения результатов анализа.

Из табл. 1 и 2 видно, что содержание элементоорганических соединений в их сополимерах со стиролом и метилметакрилатом во всех случаях значительно ниже содержания этих же соединений в исходной смеси мономеров. Такая же картина наблюдалась Коршаком с сотрудниками при сополимеризации monoаллильных соединений германия, олова и кремния с метилметакрилатом [1—3]. Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что увеличение содержания элементоорганического мономера в исходной смеси мономеров приводит к понижению молекулярного веса сополимеров. Низкие молекулярные веса полученных сополимеров и низкое содержание германия, олова и кремния в них могут быть объяснены, по

Таблица 1

Сополимеры элементоорганических диаллильных соединений со стиролом

Содержание элементоорганического мономера в исходной смеси мономеров, мол. %	Характеристическая вязкость	Молекулярный вес сополимера	Содержание металла в сополимере, %	Содержание элементоорганического мономера в сополимере, мол. %
Диаллилдиметилгерман				
50,0 ¹	0,034	—	2,87	4,26
16,7	0,089	1 500	1,77	2,59
9,09	0,137	1 900	1,49	2,22
4,76	0,169	2 200	0,20	0,29
Диаллилдиэтилстанан				
50,0	0,015	—	14,62	15,85
16,7	0,040	6 100	6,00	5,71
9,09	0,046	4 300	4,58	4,27
4,76	0,152	16 000	0,33	0,29
Диаллилдиэтилсилан				
50,0 ¹	0,013	2 700	1,36	5,20
9,09	0,120	10 000	0,98	3,72
4,76	0,123	14 000	0,62	2,33

¹ В качестве инициатора применяли динитрил азоизомасляной кислоты (2 вес. %).

Таблица 2

Сополимеры элементоорганических диаллильных соединений с метилметакрилатом

Содержание:		
элементоорганического мономера в исходной смеси мономеров, мол. %	металла в сополимере, %	элементоорганического мономера в сополимере, мол. %
Диаллилдиметилгерман		
50,0	11,37	18,08
16,7	4,01	5,80
9,09	1,27	1,78
4,76	1,10	1,54
Диаллилдиэтилстанан		
50,0	Следы сополимера	
16,7	2,84	2,49
9,09	1,46	1,29
4,67	0,67	0,57
Диаллилдиэтилсилан		
50,0	4,47	5,43
16,7	0,83	3,02
9,09	0,68	2,46
4,76	0,24	0,86

нашему мнению, малой активностью радикалов, образующихся в результате взаимодействия растущего полистирольного или полиметилметакрилатного радикала с элементоорганическим диаллильным производным; инициирование и последующий рост цепи происходят за счет стирола или метилметакрилата. Наряду с образованием малоактивных радикалов возможен также обрыв цепи в результате взаимодействия растущего по-

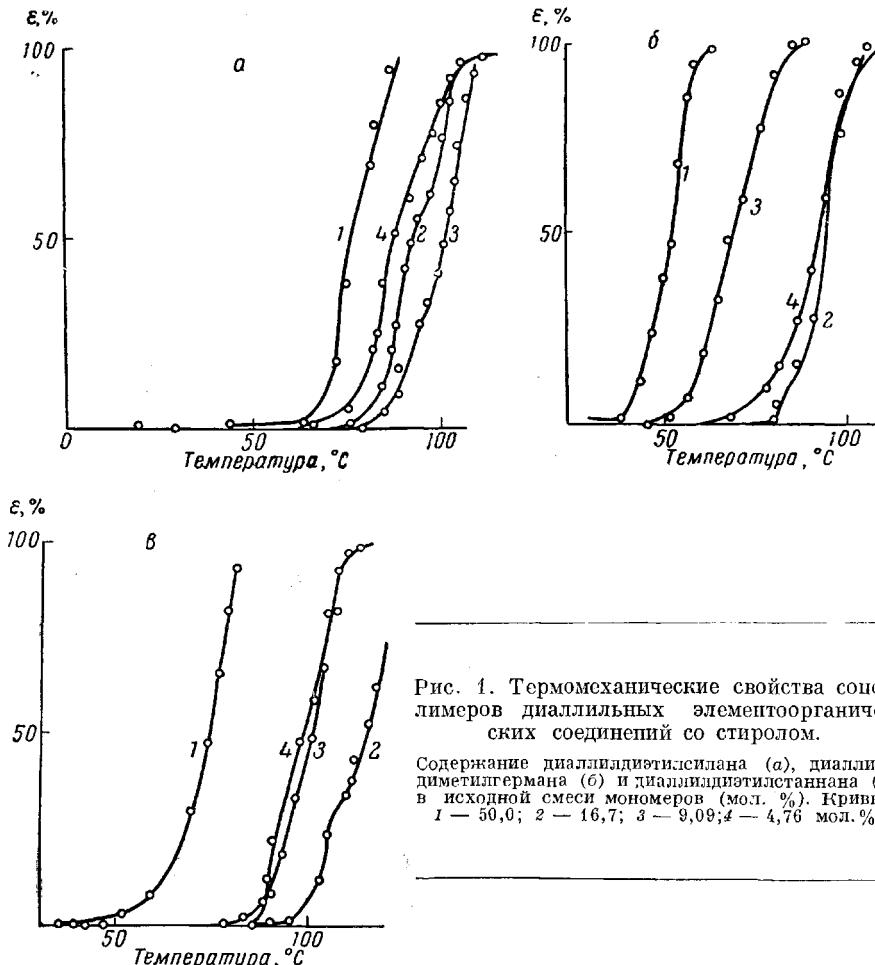
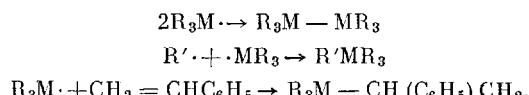


Рис. 1. Термомеханические свойства соополимеров диаллильных элементоорганических соединений со стиролом.

Содержание диаллилдиэтилсилана (а), диаллилдиметилгермана (б) и диаллилдиэтилстанина (в) в исходной смеси мономеров (мол. %). Кривые 1 — 50,0; 2 — 16,7; 3 — 9,09; 4 — 4,76 мол. %

лимерного радикала с элементоорганическим соединением, протекающего таким образом, что полимерный радикал отрывает радикал от MR_4 , в результате чего рост цепи прекращается. Реакции такого типа описаны в литературе; укажем хотя бы на статью Борисова [4], показавшего, что трихлорметильный радикал при взаимодействии с дифенилртутью образует бензотрихлорид и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$. Образовавшийся радикал MR_3 может претерпевать различные превращения, например



У полученных сополимеров были определены термомеханические свойства (рис. 1 и 2). Из рис. 1 видно, что сополимеры диаллилдиметилгермана и диаллилдиэтилсилана со стиролом обладают более низкой температурой размягчения, чем полистирол, что может быть следствием как низкого

молекулярного веса полученных сополимеров, так и следствием нарушения упорядоченности цепи. В случае сополимеров диаллилдиэтилстаниана со стиролом температура размягчения их практически не отличается от температуры размягчения полистирола, когда содержание оловосодержащего мономера в сополимере невелико. Дальнейшее увеличение содержания диаллилдиэтилстаниана в сополимере приводит сначала к небольшому повышению температуры размягчения, а затем — к ее понижению.

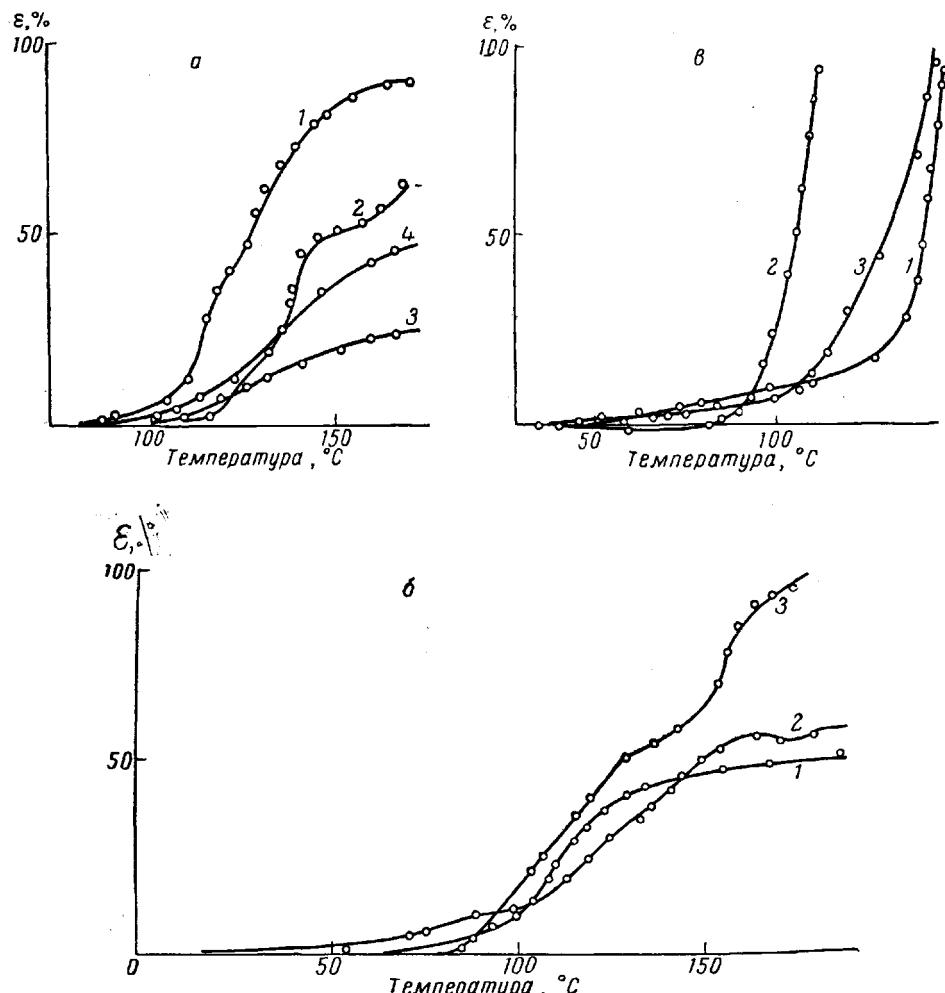


Рис. 2. Термомеханические свойства сополимеров диаллильных элементоорганических соединений с метилметакрилатом.

Содержание диаллизидиэтилсилана (а), диаллизидиметилгермана (б) и диаллизидиэтилстаниана (в) в исходной смеси мономеров.
а: 1 — 50,0; 2 — 16,7; 3 — 9,09; 4 — 4,76 мол. %; б, в: 1 — 16,7; 2 — 9,09; 3 — 4,76 мол. %

Наблюдающееся повышение температуры размягчения может быть объяснено, по нашему мнению, образованием разветвленных структур; дальнейшее повышение содержания диаллизидиэтилстаниана в исходной смеси мономеров приводит к обрыву роста цепи на ранней стадии процесса и образуется сополимер низкого молекулярного веса, о чем свидетельствует малое значение характеристической вязкости.

Рассмотрение термомеханических кривых сополимеров диаллильных производных германия, олова и кремния с метилметакрилатом (рис. 2) позволяет сделать вывод, что они не являются трехмерными полимерами; можно предполагать, что сополимеры с диаллизидиэтилсиланом (рис. 2, а,

кривые 3 и 4) сильно разветвлены. В то же время все эти сополимеры не растворяются в указанных выше растворителях. Различие в растворимости сополимеров диаллильных производных германия, олова и кремния со стиролом и метилметакрилатом может быть объяснено, по нашему мнению, следующим образом. В случае сополимеров с метилметакрилатом может иметь место ассоциация полимерных молекул в результате взаимодействия сложноэфирных групп остатков метилметакрилата с атомами германия, олова или кремния, соответственно, в результате чего сополимер перестает растворяться в органических растворителях и ведет себя как «сшитый» полимер. Однако прочность этих сшивок невелика и мало сказывается или не сказывается вовсе на термомеханических свойствах сополимеров. Это предположение об ассоциации полимерных молекул находит некоторое подтверждение в том, что сополимеры диаллилдиэтилстаннана с метилметакрилатом растворяются в амилацетате и диметилформамиде, т. е. в растворителях, содержащих, подобно метилметакрилату, карбонильную группу. Сополимеры диаллилдиметилгермана и диаллилдиэтилсилана не растворяются в этих растворителях, но очень сильно набухают, что не наблюдается в остальных упомянутых выше растворителях. В сополимерах диаллильных производных германия, олова и кремния со стиролом ассоциация не может иметь места, так как эти сополимеры не содержат атомов, способных взаимодействовать с атомами металлов, и поэтому эти сополимеры растворяются в органических растворителях так же, как растворяется полистирол.

Выходы сополимеров диаллильных производных германия, олова и кремния с метилметакрилатом достигают 69%, в то время как выходы сополимеров тех же мономеров со стиролом не превышают 42% и, как правило, значительно ниже (от 0,8 до 15,6%).

Авторы приносят искреннюю благодарность С. Р. Рафикову и Г. Л. Слонимскому и их сотрудникам за определение молекулярных весов и термомеханических свойств полученных сополимеров.

Выводы

Изучено влияние содержания диаллильных производных германия, олова и кремния в смесях со стиролом или метилметакрилатом на состав и свойства образующихся сополимеров.

Институт элементоорганических соединений
АП СССР

Поступила в редакцию
15 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Докл. АН СССР, **112**, 436, 1957.
2. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим., 1959, 178.
3. А. М. Полякова, В. В. Коршак, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 979.
4. А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 524.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XXIII. COPOLYMERIZATION OF THE DIALLYL DERIVATIVES OF GERMANIUM, TIN AND SILICON WITH STYRENE AND METHYLMETHACRYLATE IN THE PRESENCE OF BENZOYL PEROXIDE

*H. S. Kolesnikov, S. L. Davydova, T. I. Ermolaeva,
N. D. Shilova, M. B. Bykhovskaya*

S u m m a r y

The copolymers of the diallyl derivatives of germanium, tin and silicon with styrene and methylmethacrylate have been synthesized and their properties investigated. It has been shown that increase in the organoelement compound in the initial monomer mixture leads to a fall in molecular weight of the copolymers.