

**О СИНТЕЗЕ ДИМЕТИЛБУТИЛИСИЛИЛЬНОГО ЭФИРА  
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

**C. Н. Ушаков, К. В. Белогородская, С. Г. Бондаренко**

Авторами сообщалось ранее [1] о разработанном ими методе синтеза кремнийорганических эфиров поливинилового спирта путем воздействия на последний различными аминосиланами в среде пиридина и о получении, в частности, триэтилсилилового эфира поливинилового спирта и его свойствах. Для изучения влияния величины и строения содержащих кремний радикалов на скорость реакции и свойства получаемых производных необходимо синтезировать ряд соответствующих кремнийорганических эфиров поливинилового спирта.

В настоящей работе сообщается о синтезе и свойствах диметилбутылисилильного эфира поливинилового спирта.

В качестве исходных реагентов использовали диметилбутыламиносилан, полученный известным методом [2] из диметилбутылхлорсилана и имеющий следующие характеристики: т. кип. 83—85°/3—4/мм;  $d_{20}^{20}$  0,808;  $n_D^{20}$  1,4354, и поливиниловый спирт с содержанием 1,3 мол. % остаточных ацетатных групп и вязкостью 20 *спуз* (вязкость молярного раствора исходного поливинилацетата в бензоле).

Взаимодействие поливинилового спирта (ПВС) с диметилбутыламиносиланом проводили в среде сухого пиридина при соотношении пиридина: ПВС = 50 : 1. Как показали опыты по получению триэтилсилилового эфира ПВС, наиболее целесообразной является температура ~ 100°, при которой реакция протекает с достаточной скоростью и не происходит деструкции цепей ПВС. ПВС предварительно активировали пиридином при 100° в течение 2 час., затем к набухшему ПВС при 100° по каплям при энергичном перемешивании добавляли диметилбутыламиносилан. По истечении определенного времени происходило образование гомогенного раствора. Продукты реакции выделяли путем осаждения в петролейный эфир (для продуктов со степенью замещения до 18—24 мол. %) или в смесь метанол : вода = 4 : 1 (для продуктов с большей степенью замещения). Очистку продукта реакции осуществляли путем двукратного переосаждения из диоксана в смесь метанол : вода (6 : 1 или 7 : 1) или в чистый метанол. Продукты сушили в вакууме до постоянного веса при комнатной температуре.

Результаты некоторых опытов представлены в табл. 1.

Результаты опытов можно свести к следующему. 1) Скорость реакции возрастает при увеличении избытка диметилбутыламиносилана. Например, при молярном соотношении 1 : 2 растворение наступает после 40 час. нагревания и степень замещения составляет 18,48 мол. %, а при соотношении 1 : 4 растворение наступает после 10 час. нагревания и степень замещения составляет 23,3 мол. %. 2) Увеличение степени замещения зависит от продолжительности реакции. Например, при соотношении 1 : 3 при увеличении продолжительности реакции от 5 до 25 час. после гомогенизации массы получается продукт со степенью замещения до 39,9 мол. %.

Анализ на кремний проводили сжиганием в прокаленном тигле точной навески вещества (0,3—0,5 г) дымящей азотной кислотой (уд. веса 1,5) в присутствии 3—4 капель концентрированной серной кислоты и прокаливанием до постоянного веса при 1000° (2—2,5 часа).

Таблица 1  
Получение диметилбутилсilyльных эфиров поливинилового спирта

Молярное соотношение основомоль ПВС : ДМБАС <sup>1</sup>	Температура реакции, °C	Продолжительность нагревания, часы			Степень замещения, мол. %	Содержание гидроксильных групп, мол. %
		до растворения	после растворения	общее время		
1 : 2	100	40	0	40	18,48	69,8
1 : 2	100	40	30	70	33,18	62,8
1 : 3	100	20	5	25	22,17	—
—	—	—	10	30	24,49	—
—	—	—	15	35	31,58	64,0
—	—	—	20	40	33,48	—
—	—	—	25	45	39,9	60,5
1 : 4	100	10	0	10	23,3	69,25
—	—	—	5	15	28,5	66,5
—	—	—	20	30	34,77	60,6

<sup>1</sup> ДМБАС — диметилбутиламиносилан.

Сумма гидроксильных, ацетильных и кремнеэфирных групп составляет 90—95 мол. %, что объясняется потерей гидроксильных групп в результате дегидратации и других реакций взаимодействия, а также неточностью аналитических методов определений (в частности, в связи с наличием в цепи диметилбутилсilyльных групп, создающих стерические затруднения).

Как показали опыты, двукратное переосаждение обеспечивает достаточную степень чистоты продукта реакции. Для полученных полимеров был снят спектр поглощения в ИК-области, который подтверждает наличие следующих групп в полимере:

Группы	Волновые числа, см <sup>-1</sup>
CH <sub>2</sub> — CH(OH) —	2815
— CH <sub>2</sub> — CH(OCOCH <sub>3</sub> ) —	2950
— CH <sub>2</sub> — CH[OSiC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] —	2820

Для полученных эфиров определяли растворимость, температуру стеклования и некоторые механические и электрические показатели (на пленках).

Как и следовало ожидать, введение больших неполярных групп ведет к улучшению растворимости в неполярных растворителях (табл. 2). Особенно интересно, что полимер с замещением 39,5 мол. % и при наличии более 60 мол. % гидроксильных групп растворяется в бензоле и петролейном эфире и стоек к воде. Водопоглощение за 24 часа составило для этого полимера 1,47 %.

Введение диметилбутилсilyльных групп сильно сказывается на температуре стеклования ( $T_c$ ). Если для поливинилового спирта  $T_c = 80^\circ$ , то для полимера, содержащего лишь 18,4 мол. % таких групп,  $T_c = 32,7^\circ$ , а полимер, содержащий более 28 мол. % диметилбутилсilyльных групп, мягкий и липкий при комнатной температуре. Это, очевидно, связано с тем, что введение больших групп нарушает водородные связи между цепями.

Таблица 2

## Растворимость диметилбутилсилильных эфиров поливинилового спирта

Степень замещения, мол. %	Растворители									
	вода	метанол	этанол	ацетон	пиридин	диоксан	бензол	петролейный эфир	хлорэтан	хлорформ
18,48	—		и	и	++	++	—	—	и	—
22,17	—		и	и	++	++	—	—	и	—
24,19	—		и	и	++	++	—	—	—	—
28,5	—		и	и	++	++	—	и	—	—
31,58	—		и	и	++	++	—	и	—	—
39,48	—	и	и	и	++	++	—	—	—	—
39,9	—	и	+	+	++	++	—	—	—	—

Примечание. + — растворим, — — нерастворим, и — набухает.

Для определения некоторых механических и электрических свойств были отлиты пленки из 5%-ных растворов в диоксане для эфира с 18,4 мол. % силильных групп и в бензole для эфира с 39,9 мол. % силильных групп. Полученные пленки прозрачны, слегка окрашены в желтый цвет, обладают сильной адгезией к стеклу и металлу. Некоторые свойства пленок представлены в табл. 3.

Таким образом, по сравнению с триэтилсилильными диметилбутилсилильные эфиры поливинилового спирта (при равной степени замещения) отличаются в части растворимости — лучшей растворимостью в бензole и петролейном эфире, по механическим свойствам — меньшей прочностью на разрыв и большей степенью удлинения при разрыве.

Таблица 3

## Свойства пленок из диметилбутилсилильных эфиров поливинилового спирта

Степень замещения, мол. %	Прочность на разрыв, кг/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	tg δ	ρ <sub>v</sub> , ом·см
18,4	125	600	—	—
39,9	50	1120	0,17	1,4·10 <sup>13</sup>

ридина при соотношении пиридин: поливиниловый спирт 50 : 1 и при температуре 100°. В зависимости от количества введенного в реакцию диметилбутиламиносилана (от 2 до 4 молей на 1 моль поливинилового спирта) получены полимеры со степенью замещения от 18,4 до 39,9 мол. %. Полимеры со степенью замещения 39,4 мол. % и выше растворимы в бензole и петролейном эфире. Эфиры образуют пленки, обладающие высокой адгезией к стеклу и металлу и отличающиеся высокими диэлектрическими показателями.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

## Выводы

Описан метод получения диметилбутилсилильного эфира поливинилового спирта путем воздействия на поливиниловый спирт диметилбутиламиносилана в среде пиридина.

Реакцию проводили в среде сухого пиридина при соотношении пиридин:

Поступила в редакцию  
1 IV 1961

## ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Ушаков, К. В. Белогородская, Докл. АН СССР, 134, 1115, 1960.
- К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955.

SYNTHESIS OF THE DIMETHYLBUTYLSILYL ESTER OF POLYVINYL  
ALCOHOL

S. N. Ushakov, K. V. Belgorodskaya, S. G. Bondarenko

S u m m a r y

A method for synthesizing the dimethylbutylsilyl ester of polyvinyl alcohol by reaction between polyvinyl alcohol and dimethylbutylaminosilane in dry pyridine has been described. The polyvinyl alcohol : pyridine ratio was 50 : 1 and the reaction temperature 100°. Esters with degree of substitution from 18,4 to 39,9 mole% were prepared, depending upon the amount in the reaction mixture of dimethylbutylaminosilane (from 2 to 4 moles per mole  $\text{CH}_2\text{CHOH}$ ). Polymers with degree of substitution 39,4 or more mole% are soluble in benzene and petroleum ether. The esters are capable of forming films highly adhesive to glass and metals and displaying valuable dielectric properties.